



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ



В. В. КОРШАК

# ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1969

**Термостойкие полимеры.** К о р ш а к В. В. Изд-во «Наука», 1969 г., стр. 381.

Монография обобщает многочисленные данные по синтезу и изучению термостойких полимеров и дает представление о тенденциях развития этой области и о ее состоянии в настоящее время. Рассматриваются методы определения теплостойкости и термостойкости полимеров и температурные характеристики, служащие для их выражения. Показано, как зависит от строения звена и макромолекулы полимера его устойчивость к действию высоких температур, окислению и гидролизу при нагревании. Описываются методы синтеза и свойства известных в настоящее время карбоцепных, гетероцепных и элементоорганических полимеров, отличающихся высокой термостойкостью.

Книга рассчитана на широкий круг исследователей и технологов, работающих в различных областях полимерной науки.

Таблиц 103. Иллюстраций 165. Библ. 1132 назв.

Термостойкие полимеры представляют в настоящее время одну из наиболее быстро развивающихся областей полимерной химии. Это объясняется, с одной стороны, тем большим практическим значением, какое они имеют в настоящее время, а с другой стороны, тем, что решение проблемы синтеза термостойких полимеров связано с разработкой самых общих проблем полимерной химии, объясняющих зависимость между свойствами полимеров и их строением.

Большой практический интерес к термостойким полимерам вызван тем, что развитие новой техники и интенсификация процессов во всех отраслях современной промышленности создает необходимость в таких материалах. Применение термостойких материалов позволяет создавать машины и приборы, работающие с более высокими удельными нагрузками при повышенных температурах и потому более производительные и более мощные.

В данной монографии сделана попытка рассмотреть современное состояние этой области и показать перспективы ее развития на основании данных, опубликованных в отечественной и зарубежной литературе.

С первых же шагов мы столкнулись с некоторым разногласием в терминах, которыми пользуются исследователи, работающие в этой области, и поэтому были вынуждены в начале главы I рассмотреть понятия теплостойкости и термостойкости, лежащие в основе самих определений, а также привести перечень методов, применяемых для характеристики термической устойчивости полимеров.

Рассматривая вопросы теплостойкости полимеров, мы были вынуждены рассмотреть весь температурный интервал, в котором применяются полимеры на практике, уделив основное внимание верхней температурной границе применения полимеров. Изложение материала в этом разделе носит описательный характер, так как мы сознательно не углублялись в теоретические проблемы, связанные с пониманием природы различных температурных переходов, интересуясь ими лишь как понятиями, позволяющими описать различные аспекты теплостойкости полимеров.

Естественно, что полноценное рассмотрение проблемы теплостойкости полимеров возможно лишь с учетом тех зависимостей, которые связывают строение полимеров с их свойствами. Поэтому мы уделили некоторое внимание рассмотрению проблемы связи между химическим строением полимеров, т. е. строением звена и всей макромолекулы и свойствами полимера, обусловленными этим строением. К сожалению, этот важный вопрос еще весьма мало разработан и поэтому мы сделали попытку обобщить имеющиеся в литературе данные, а также результаты, полученные нами при исследовании различных классов полимеров. Однако этот материал лишь в незначительной части вошел в данную монографию.

Хотя на практике используется теплостойкость полимеров, однако предельная ее величина определяется их термостойкостью. Дело в том,

что когда теплостойкость полимеров сильно возрастает, то наступает такой момент, когда начинается химическое, т. е. термическое и окислительное разрушение полимера. Поэтому термостойкость полимеров, т. е. способность их противостоять действию высоких температур, а также влиянию кислорода и других химических агентов при высоких температурах, выходит на первый план при характеристике полимеров. В результате этого отбор полимеров в настоящее время производится с учетом, в первую очередь, их термостойкости.

Затем были рассмотрены основные классы полимеров, представляющие интерес как термостойкие материалы, и приведена схема химической классификации высокомолекулярных соединений, использованная нами для определения интересных с этой точки зрения типов полимеров.

В следующих четырех главах монографии рассмотрены отдельные представители полимеров с высокой термостойкостью, разбитые в соответствии с их строением на четыре группы. Это карбоцепные, гетероцепные, гетероциклоцепные и элементоорганические высокомолекулярные соединения. Хотя эти четыре направления в сущности включают все известные классы высокомолекулярных соединений, однако при более пристальном рассмотрении легко заметить, что в каждом из них лишь некоторые группы полимеров принадлежат к термостойким. Это определяется, в первую очередь, не только их химическим составом, а главным образом строением звена и всей макромолекулы, т. е. наличием прочных связей и групп и отсутствием слабых связей и неустойчивых групп. Поэтому как в основной цепи полимеров, так и в качестве обрамляющих групп мы встречаем у этих соединений чаще всего ароматические карбо- и гетероциклы. Это вызвало появление самостоятельной группы гетероциклоцепных полимеров, которые рассматриваются в четвертой главе. Многочисленная группа этих весьма термостойких полимеров, возникшая совсем недавно, быстро растет у нас на глазах и в настоящее время является самой многочисленной по числу известных представителей.

В пятой главе дано описание большой группы элементоорганических полимеров, среди которых мы встречаем многочисленных представителей с высокой термостойкостью. Это прежде всего кремнийорганические полимеры, являющиеся ветеранами этой области. Представлены также полимеры, содержащие бор, фосфор и различные металлы. В эту же главу включены неорганические полимеры, число известных представителей которых, имеющих ценные для практики свойства, пока еще сравнительно невелико; однако в последнее время можно с удовлетворением отметить, что неорганические полимеры привлекают все большее внимание исследователей и это является причиной появления все большего числа новых полимеров этого типа.

Методы технической оценки тепло- и термостойкости полимеров не рассматриваются, так как это является самостоятельным направлением, выходящим за рамки данной монографии. Однако для сравнения в конце книги приведены справочные таблицы, содержащие описание основных свойств некоторых технически важных полимеров.

Мы надеемся, что нам удалось собрать достаточно полный материал, позволяющий доказать современное состояние области термостойких полимеров и выявить основные тенденции ее развития настолько, чтобы данная монография могла быть полезной для исследователей, интересующихся этой проблемой.

*В. Коршак*

## ВВЕДЕНИЕ

Для развития химии полимеров в последнее время характерным является большой интерес к термостойким полимерам. Это диктуется запросами новой техники, авиации, радиотехники, ракетной техники и других областей, которые требуют применения все более термостойких материалов.

Полимеры, применяемые в качестве электрической изоляции и рабочих деталей в различных машинах и аппаратах, должны работать при повышенных температурах длительное время и при этом сохранять свои механические показатели. Однако длительное воздействие высокой температуры часто вызывает разрушение полимеров как в результате действия высокой температуры, так и вследствие более быстрого протекания химических реакций при повышенных температурах под воздействием кислорода, воды и других химических реагентов.

Важным показателем прогресса в современной электротехнике является уменьшение размеров электрических установок, машин и аппаратов, приходящихся на единицу мощности. Для достижения этой цели необходимо повышать рабочие температуры аппаратов и установок. Для этого необходимо, чтобы электроизоляционные материалы, применяемые в этом случае, обладали повышенной термостойкостью при удовлетворительных механических и электрических свойствах.

В последние несколько лет в различных областях новой техники органические полимеры нашли применение как покрытия, а также в виде различных изделий, подвергающихся действию высоких температур. Например, они используются для наконечников конусов в ракетах и спутниках, где от трения о воздух при высоких скоростях выделяется огромное количество тепла, а также для облицовки внутренней поверхности насадок, которые приходят в соприкосновение с горячими выхлопными газами при работе реактивных двигателей. Растущая потребность в таких материалах стимулировала исследования термостойкости полимеров при высоких температурах.

Интерес к этой важной области химии полимеров непрерывно возрастает, что находит свое отражение в литературе [1—12].

В результате широкого развития работ по синтезу теплостойких и термостойких полимеров в настоящее время получено значительное число высокополимерных соединений, способных выдерживать длительное время воздействие высоких температур [10].

Можно сказать без преувеличения, что синтез термостойких полимеров и их исследование стали в настоящее время одним из ведущих направлений в области высокомолекулярных соединений.

Оглядываясь на прошлое, можно и в более ранние годы найти примеры синтеза термостойких полимеров.



Одним из первых полимеров такого рода является поли-м-бензамид, синтез которого осуществил Харбордт в 1862 г. при действии соляной кислоты на м-аминобензойную кислоту [13]. Этот полиамид является первым представителем класса ароматических полиамидов, получивших в последнее время большое практическое применение в качестве исходных материалов для термостойкого волокна и пленок. Затем были опубликованы работы по получению полифосфонитрилхлорида (Вихельхаус, 1870 г.) [14], фенол-формальдегидных полимеров (Байер, 1872 г.) [15], полидифенилстаннанооксида (Аронхейм, 1879 г.) [16].

Однако в те годы термостойкие полимеры еще не привлекали интереса исследователей, так как еще не было представления о полимерах вообще. Поэтому хотя и были получены такие термостойкие полимеры как полигидрохинонкарбонат (Айнхорн, 1898 г.) [17], полиангидрид терефталевой кислоты (Бюхер и Слейд, 1909 г.) [18], полиорганосилоксаны (1913 г.) [19], а также структурированный полистирол (Штаудингер и Хайер, 1934 г.) [20], на примере которого был открыт один из важнейших принципов построения термостойких структур путем создания густой сетки межмолекулярных сшивок, в их использовании еще не было необходимости и даже не были созданы принципы подхода к решению этой проблемы. Однако теперь потребности развития новой техники вызвали необходимость создания термостойких и термостойких полимеров и в настоящее время число их резко возросло.

Первым огромным успехом в этой области явились термостойкие кремнийорганические полимеры, полученные Андриановым в 1937 г. и сразу же завоевавшие широкое применение [1]. Далее были открыты новые классы полимеров, отличающиеся высокой термической устойчивостью, среди которых следует отметить фторированные полимеры, а также большую группу полимеров с различными карбо- и гетероциклами в цепи — полибензимидазолы, полипиразолы, полиоксадиазолы, полипиромеллитимиды и др.

Известные в настоящее время неорганические полимеры, хотя и обладают высокой термостойкостью, по-видимому, пока мало перспективны из-за их низкого молекулярного веса, чувствительности к гидролизу, нерастворимости, хрупкости и т. д.

Большой экспериментальный материал, который получен в настоящее время в результате исследований синтеза и свойств различных полимеров, позволил выявить некоторые зависимости между строением и свойствами полимеров вообще и в частности между термостойкостью или термостойкостью полимеров и строением их звена и всей макромолекулы.

В этом важном вопросе, к которому привлечено внимание всех исследователей, работающих в области полимеров, еще нет достаточной ясности. Так, Мелвил [21] рассмотрел на ряде примеров современное состояние и перспективы развития полимерной науки и пришел к выводу, что в настоящее время у нас отсутствуют фундаментальные знания не только по вопросам взаимосвязи между механическими свойствами и химическим составом, но и в отношении основных физических причин проявления этих механических свойств. Он приходит к выводу, что если бы удалось установить такие связи, то можно было бы надеяться на более правильное понимание зависимости физических свойств от химического строения и, следовательно, на возможность более правильного подхода к получению желаемых полимеров.

В настоящее время в результате синтеза сотен тысяч и даже миллионов новых полимерных веществ мы накопили достаточно большой экспериментальный материал. Поэтому теперь мы можем часто заранее сказать, будет ли искомый полимер аморфным или кристаллическим, жестким или эластичным, высокоплавким или низкоплавким. В ряде случаев

с достаточной степенью точности можно предсказать температуру плавления и точку стеклования. Такого рода предсказания в большинстве своем основаны на аналогиях, на сравнительных характеристиках уже известных аналогично построенных полимеров.

В настоящее время уже известно, что повышению теплостойкости способствуют все факторы, снижающие подвижность полимерных цепей: наличие громоздких боковых групп, сильное межмолекулярное взаимодействие, кристалличность, поперечные связи, циклы в полимерных цепях.

И все же несмотря на это, для того, чтобы синтезировать полимер с желаемой структурой, надо провести огромное количество опытов. Даже теперь взаимосвязь между структурой и свойствами установлена еще недостаточно, чтобы сразу можно было синтезировать макромолекулу, обладающую пучными ценными свойствами [21].

В последнее время большое развитие получили исследования процессов неравновесной поликонденсации, обобщенные в обзоре автора [22]. С помощью неравновесной поликонденсации удалось синтезировать большое количество полимеров, отличающихся высокой тепло- и термостойкостью.

Как мы знаем, свойства полимера определяются не только строением звена, но и конформацией цепи макромолекулы, которая иногда создается уже в процессе синтеза, чаще всего это наблюдается при синтезе полимеров неравновесной поликонденсацией. В случае жестких макромолекул приобретенная конформация цепи в дальнейшем может сохраниться. Так, в случае жестких лестничных структур создаются столь большие стерические препятствия вращению макромолекулы даже вокруг одинарной связи, что молекула вынуждена образовать уже в процессе синтеза определенную конформацию, например спираль, и оставаться в такой конфигурации и далее [21, 23, 24].

Все изложенное свидетельствует о достаточно сложном характере зависимости между строением и свойствами полимеров. Это и неудивительно, если учесть, что связь между строением полимерной макромолекулы и свойствами полимера в массе (блоке) осуществляется, как было установлено в последнее время, через промежуточные структуры, так называемые надмолекулярные структуры.

Каргин [23] показал, что обнаружение таких структур в самых разнообразных полимерах заставляет обращать все большее внимание не только на химический состав, строение и размер макромолекул полимеров, но и на их взаимное расположение и упаковку, так как роль структур в формировании свойств оказывается для полимеров столь же значительной, как и для металлов, силикатов и других материалов.

За последние годы исследования в области надмолекулярных структур полимеров получили широкое развитие. Ведущее положение в этой области занимают работы советских ученых, главным образом Каргина и его школы.

Каргин, Кштайгородский и Слонимский [24] высказали соображения о «пачечной» структуре полимеров, согласно которой процесс образования кристаллических полимерных структур очень сложен и протекает через ряд промежуточных стадий. При этом возможны два типа агрегации макромолекул — глобулярная и пачечная.

Глобулы и пачки являются исходными первичными образованиями, из которых строятся более сложные вторичные структуры. В первом случае дальнейшее упорядочение происходит за счет образования макрокристаллов из отдельных глобул. В случае пачечных образований закристаллизовавшиеся пачки, стремясь, в силу термодинамических условий, к уменьшению поверхности, складываются в ленты. Эти последние, по тем же соображениям, складываются в плоские образования — лепестки, из которых в конце концов могут образовываться кристаллы [25].

Вопрос о том, как влияет строение пачек и других промежуточных структур на свойства полимера в массе, а также, как и насколько близко строение пачек связано со строением самой макромолекулы и ее элементарных звеньев, в настоящее время еще разрабатывается. Очевидно, можно сделать общий вывод о том, что достаточно просто и ясно взаимосвязь между строением элементарных звеньев и свойствами полимера в массе может быть выражена только в тех случаях, когда промежуточные ступени в упаковке макромолекул связаны друг с другом также просто. Но часто влияние этих промежуточных структур настолько затемняет картину, что установить простые зависимости между строением элементарного звена и свойствами полимера в массе очень трудно. В этих случаях приходится ограничиваться установлением в основном качественных закономерностей, которые дают возможность предвидеть лишь основной характер изменения свойств.

Установление определенных закономерностей между строением и свойствами полимеров позволит нам более легко выбирать правильные пути синтеза нужных полимерных структур.

В первой главе монографии мы остановимся на рассмотрении способов определения теплостойкости и термостойкости полимеров, а также того комплекса свойств и понятий, с которыми нам придется встречаться в этой области.

В следующих главах монографии будут описаны отдельные классы и отдельные представители термостойких полимеров.

При описании отдельных представителей термостойких полимеров мы воспользовались предложенной автором химической классификацией и с ее помощью расположили полимеры с учетом особенностей их строения, и в первую очередь строения основной цепи макромолекул.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 12.
2. F. T. Wallenberger. *Angew. Chem.*, 3, 453 (1964).
3. W. Brenner, D. Lum, M. W. Riley. *High-Temperature Plastics*. Reinhold, Publishing Corporation. New York, 1962.
4. I. D. Aitken, R. Seldon, G. B. Stapleton. *British. Plast.*, 34, 662 (1961); 35, 39 (1962).
5. J. Bonnot, G. Lefébre. *Rev. Inst. Franc. Petrole*, 17, 1508 (1962).
6. F. R. Eirich, H. F. Mark. *Thermal degradation of polymers*. S. C. Y. Monograph. London, 1961.
7. S. L. Madorsky. *Thermal degradation of organic polymers*. Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons. New York-London-Sidney, 1964.
8. М. М. Котон. *Усп. хим.*, 31, 153 (1962).
9. K. Parvin. *The plastics institute transactions Journal*, 31, N 95, 132 (1963).
10. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. *Усп. хим.*, 33, 1409 (1964).
11. G. Lefébre. *Rev. Inst. Franc. Petrole*, 18, 1192 (1963).
12. H. F. Mark. *Chimia*, 18, N 8, 270 (1964).
13. C. Harbordt. *Ann. Chem. Pharm.*, 123, 287 (1862).
14. H. Wichelhaus. *Ber.*, 3, 163 (1870).
15. A. Baeyer. *Ber.*, 5, 1094 (1872).
16. B. Aronheim. *Ber.*, 12, 509 (1879).
17. A. Einhorn. *Ann.*, 300, 135 (1898).
18. J. E. Bucher, W. S. Slade. *J. Am. Chem. Soc.*, 31, 1319 (1909).
19. Герм. пат. 277187 (1913).
20. H. Staudinger, W. Heuer. *Ber.*, 67, 1164 (1934).
21. Г. Мелевил. *Усп. хим.*, 35, 999 (1966).
22. В. В. Коршак. *Усп. хим.*, 35, 1030 (1966).
23. В. А. Каргин. *Усп. хим.*, 35, 1006 (1966).
24. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский. *Коллоидн. ж.*, 19, 2, 131 (1957).
25. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. *Краткие очерки по физико-химии полимеров*. Изд. МГУ, 1960, стр. 112.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

### ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Теплостойкость и термостойкость полимеров — это те основные понятия, которые мы будем очень часто употреблять на страницах этой книги для характеристики различных полимеров. Поэтому нужно остановиться на этих понятиях и рассмотреть как их содержание, так и способы определения и величины, применяемые для их сравнительных характеристик. Наконец, необходимо остановиться на некоторых вопросах взаимосвязи, которые удалось установить в настоящее время между строением полимеров и их тепловыми свойствами.

В настоящее время применяют большое число названий, характеризующих тепловые свойства полимеров. Далее мы подробнее остановимся на важнейших из них.

Для начала мы ограничимся двумя определениями, наиболее важными для нас, а именно определениями теплостойкости и термостойкости полимеров.

Под термином **теплостойкость** мы будем понимать ту предельную температуру, при которой полимер теряет свою механическую прочность при действии той или иной нагрузки. Под термином **термостойкость** мы будем понимать ту предельную температуру, при которой происходит химическое изменение структуры полимера, отражающееся на его свойствах.

Здесь мы ограничимся этими краткими определениями с тем, чтобы ниже подробнее рассмотреть их и уточнить смысл, вкладываемый в эти термины.

Далее мы перейдем к рассмотрению теплостойкости полимеров, методов ее определения и связи между строением полимера и его теплостойкостью.

### Температурные характеристики теплостойкости полимеров

Изменения физических свойств с температурой являются весьма важной характеристикой полимеров, прежде всего потому, что позволяют уточнить тот температурный интервал, в котором данный полимер имеет достаточную механическую прочность и может применяться в практических целях. К числу таких важных температурных характеристик относятся: температура плавления кристаллической части, температура размягчения полимера, температура пластического течения без нагрузки или под действием большей или меньшей нагрузки (теплостойкость по Вика и по Мартенсу), а также температура стеклования и температура перехода в хрупкое состояние.

Для характеристики изменений состояния полимеров, которые происходят с изменением температуры, предложен ряд указанных выше терминов, находящих более или менее широкое применение на практике.

Взаимное расположение различных температурных характеристик по мере роста температуры у многих полимеров можно изобразить следующей схемой:

$T_{\text{хр}}$	←	Температура хрупкости
$T_{\text{стекл}}$	←	Температура стеклования
$T_{\text{Март}}$	←	Теплостойкость по Мартенсу
$T_{18,6}$	←	Теплостойкость по ASTM, D648 при нагрузке 18,6 кг/см <sup>2</sup>
$T_{4,6}$	←	Теплостойкость по ASTM D648 при нагрузке 4,6 кг/см <sup>2</sup>
$T_{\text{Вика}}$	←	Теплостойкость по Вика
$T_{\text{липк}}$	←	Температура липкости (Stick point)
$T_{\text{пласт}}$	←	Температура начала пластичности
$T_{\text{размягч}}$	←	Температура размягчения
$T_{\text{пл}}$	←	Температура плавления кристаллов

Конечно, в ряде конкретных случаев эта картина претерпит те или иные изменения. Так, например, у аморфных полимеров отсутствует температура плавления кристаллов. Температурные характеристики термостойкости полимеров будут нами рассмотрены на стр. 36.

Для характеристики теплостойкости полимеров могут быть использованы различные понятия. Для ясности в табл. 1 приведены краткие определения этих понятий.

Температурные характеристики полимеров, за исключением температуры плавления кристаллов, не отвечают фазовому переходу и поэтому лежат в определенном интервале температур. Величина этого интервала зависит как от природы полимера, так и от условий определения (например, скорости нагревания).

## Температурные характеристики полимеров

Название	Краткое определение
Температура плавления кристаллов ( $T_{пл}$ )	Температура, при которой происходит плавление кристаллов (фазовый переход первого рода)
Температура размягчения ( $T_{размягч}$ )	Температура, при которой происходит деформация полимера без нагрузки
Температура начала пластичности ( $T_{пласт}$ )	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера при небольшой нагрузке
Температура липкости ( $T_{липк}$ ) (Stick point)	Температура, при которой полимер прилипает к нагретой поверхности при простом прикосновении
Теплостойкость по Вика ( $T_{Вика}$ )	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой $5 \text{ кг/см}^2$
Теплостойкость по ASTM D648 ( $T_{18,5}$ )	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой $18,5 \text{ кг/см}^2$
Теплостойкость по ASTM D648 ( $T_{4,6}$ )	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой $4,6 \text{ кг/см}^2$
Теплостойкость по Мартенсу ( $T_{Март}$ )	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой $50 \text{ кг/см}^2$
Температура стеклования ( $T_{стекл}$ )	Температура, при которой полимер приобретает эластичные свойства (переход второго рода)
Температура хрупкости ( $T_{хрупк}$ )	Температура, при которой полимер становится хрупким и ломким и теряет способность сопротивляться ударным нагрузкам

К сожалению, в литературе имеется очень мало достоверных данных о температурных характеристиках полимеров.

В табл. 2 приведены имеющиеся в литературе данные о тепловых свойствах некоторых полимеров. Нужно оговориться, однако, что вследствие особенностей, присущих полимерной природе, все температурные величины обычно лежат в более или менее широком интервале. Однако в табл. 2 мы приводим для экономии места лишь одну, обычно первую, цифру температурного интервала. Это следует учитывать при пользовании таблицей, так как этим объясняются несоответствия, имеющие место в таблице, между температурами хрупкости и стеклования и некоторые другие.

### Методы определения теплостойкости

Наша монография носит преимущественно химический характер и посвящена рассмотрению вопросов зависимости теплостойкости и термостойкости полимеров от их строения. Однако мы вынуждены вкратце коснуться методов измерения температурных характеристик полимеров, так как с этими величинами, которые характеризуют теплостойкость, при дальнейшем изложении материала часто придется встречаться.

Рассмотрим методы определения температуры плавления и стеклования полимеров, а затем остановимся вкратце на характеристике дифференциального термического анализа (ДТА), широко используемого при изучении теплостойкости и термостойкости полимеров, как весьма чув-

Температурные характеристики некоторых полимеров

Полимер	Т. пл., °C	Т. размягч., °C	Т. пласт., °C	Т. липк., °C	Т <sub>Вика</sub> , °C	Т <sub>4,6</sub> , °C	Т <sub>18,6</sub> , °C	Т <sub>Март</sub> , °C	Т. стекл., °C	Т. хр., °C
Полиэтилен (высокой плотности)	138	125	—	—	125	75	45	100	—21	—
Полиэтилен (низкой плотности)	120	110	—	—	85	45	46—50	50	—21	—68
Полипропилен (изотактический)	165	100	—	—	145	140	60	—	—20	—10
Полистирол (атактический) . . . . .	—	88—100	—	—	93	97	71—99	80	81—108	80
Полистирол (изотактический) . .	240	—	—	—	—	—	—	—	80	—
Поливинилхлорид	—	60—95	—	—	82	82	55	—	80	65
Полиметилметакрилат . . . . .	—	60—115	—	—	90	96	65	—	72	84
Полигексаметиленадипинамид	265	250	220	—	185	183	75	55	50	—25
Поли-ε-капронамид . . . . .	225	196—230	160	208	160	150	—	50	40	—70
Поли-ω-энантонамид . . . . .	232	225	—	220	—	—	—	—	25	—
Поли-ω-ундеканамид . . . . .	192	182	—	173	—	—	—	—	46	—
Полиуретан А . .	180	140—185	165	—	165	—	—	55	40	—25
Полиэтилентерефталат . . . . .	265	248	230	—	230	—	—	—	80	—
Поликарбонат дикана . . . . .	250	140	—	—	121	—	132	—	140	—135
Поливинилацетат	—	44—80	—	—	—	—	38	38	24	—
Полиэтиленоксид	—	65	—	—	—	—	—	—	60	—51
Поливинилиденхлорид . . . . .	93	93—200	—	—	99	102	54—80	54	—17	—
Поливиниловый спирт . . . . .	200 240	200 (разл.)	—	—	—	—	—	—	85	—55
Политетрафторэтилен . . . . .	—	330	—	—	—	—	120	120	—112	—
Поливинилбутираль . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	50	50	—40
Полиизобутилен	—	—	—	—	—	—	—	—	—74	—45
Каучук (натуральный) . . . . .	—	30	—	—	—	—	—	—	—70	—60
Полихлоропрен	—	50	—	—	—	—	—	—	—50	—38

ствительном и универсальном методе. Наконец, мы рассмотрим некоторые другие методы, применяющиеся для характеристики теплостойкости под нагрузкой.

### Температура плавления кристаллов

Температура плавления кристаллов является температурной константой, характерной только для кристаллических полимеров, так как она определяет фазовый переход первого рода. Аморфные полимеры не имеют

настоящей температуры плавления, для их характеристики используют температуру размягчения и другие температурные характеристики, указанные выше.

Температура плавления определяется различными методами [1]. Наиболее простым и быстрым является способ определения с применением поляризационного микроскопа с нагревательным столиком, с помощью которого находят искомую температуру по исчезновению двойного лучепреломления [1, 2].

Можно определить температуру плавления также dilatометрическим методом, по изменению плотности полимера или его удельного объема [3].

Изменение удельного объема в зависимости от температуры является простым и точным методом изучения процесса плавления.

На рис. 1 приведены данные для некоторых полимеров [3]. Как видно на рисунке, резкое изменение удельного объема на графике соответствует температуре плавления полимера.

Дифференциальный термический анализ позволяет определить температуру плавления по экстремальному значению эндотермического понижения температуры [4].

Для точного определения температуры плавления широко применяют метод, основанный на определении изменения теплоемкости с температурой. Изменение теплоемкости с температурой для линейного полиэтилена выражается кривой, показанной на рис. 2. Из этого рисунка видно, что теплоемкость быстро возрастает в интервале 120—137°С и затем стремительно падает [5]. В случае идеального фазового перехода первого рода теплоемкость должна расти до бесконечности, что на практике не наблюдается. Однако это не мешает рассматривать плавление полимеров как фазовый переход первого рода [6].

Температура плавления неотожженных образцов полимеров сильно зависит от условий кристаллизации. На рис. 3 показана зависимость температурного интервала плавления натурального каучука от температуры кристаллизации [7]. Как видно, температура плавления изменяется в интервале от 0 до 30°С, возрастая с увеличением температуры кристаллизации.

Это же явление наблюдалось и в случае других полимеров при быстром плавлении [8—10]. Если же предварительно провести отжиг полимера или

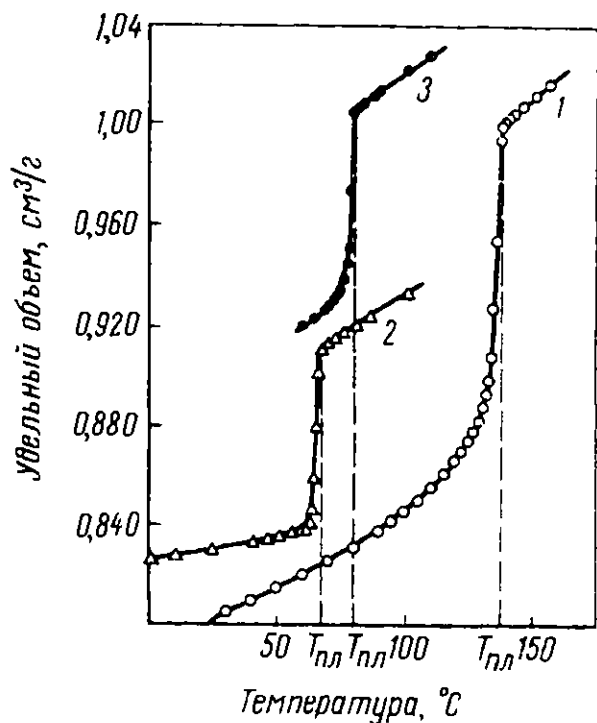


Рис. 1. Определение температуры плавления по изменению удельного объема с температурой для гомополимеров различных типов [3]

1 — полиметиллен; 2 — полиоксиэтилен; 3 — полидекаметиленадипинат

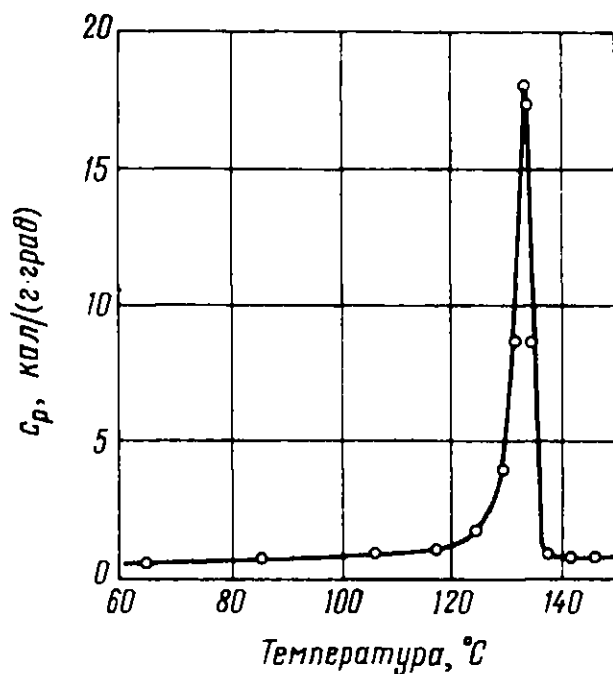


Рис. 2. Определение температуры плавления по изменению теплоемкости с температурой для линейного полиэтилена [5]



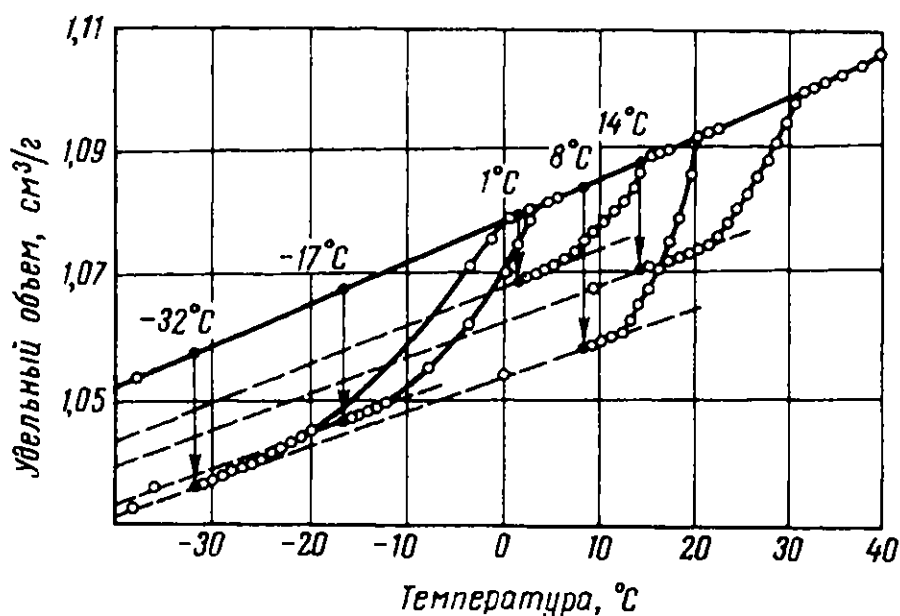


Рис. 3. Зависимость температурного интервала плавления натурального каучука от температуры кристаллизации [7]

очень медленно нагревать его в процессе плавления, получается вполне воспроизводимая величина температуры плавления и условия кристаллизации не оказывают влияния.

Часто температуру плавления определяют в капилляре. Однако для многих полимеров при этом определяется точка размягчения, а не плавления. Если полимер при этом разлагается, то в этом случае находят точку плавления смеси исходного полимера и продуктов его разложения, лежащую ниже действительной температуры плавления.

Для определения температуры плавления предложен ряд приборов, в том числе имеются автоматические приборы [11].

В ходе дальнейшего изложения мы будем уделять большое внимание рассмотрению тех зависимостей, которые связывают химическое строение полимеров с их температурой плавления и стеклования, поэтому необходимо остановиться на вопросах фазового превращения полимеров.

Как известно, температура плавления ( $T_{пл}$ ) связана с энтальпией (теплотой плавления) ( $\Delta H$ ) и энтропией плавления ( $\Delta S$ ) следующим уравнением:

$$T_{пл} = \frac{\Delta H}{\Delta S}.$$

Следовательно, температура плавления тем выше, чем больше теплота плавления и чем меньше энтропия плавления.

Флори и др. [12] считают, что важной характеристикой полимера является «равновесная температура плавления», которая представляет собой температуру, при которой полностью исчезает кристалличность, т. е. является температурой плавления кристаллов. Эта температура связана с молекулярной фракцией X-единиц, образующих сополимер, следующим уравнением:

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0} = -(R/\Delta H_m) \ln X_A,$$

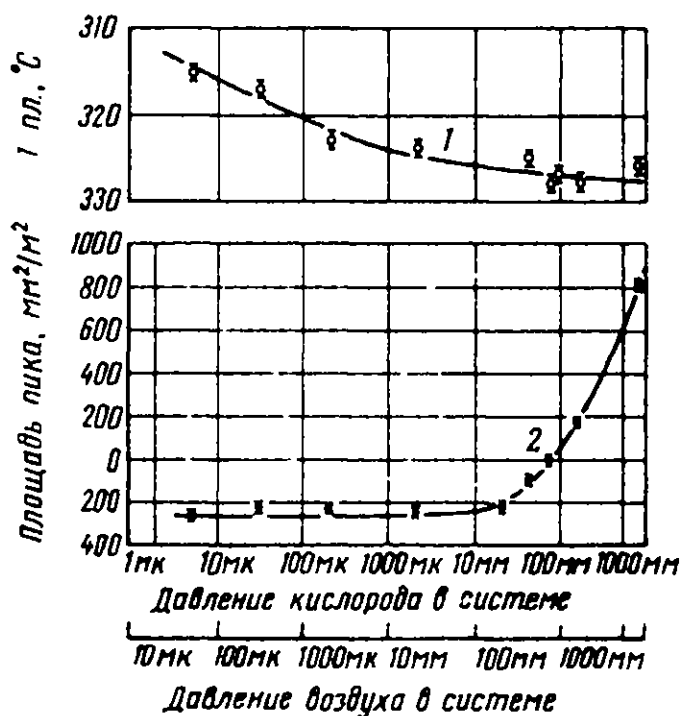


Рис. 4. Влияние давления на температуру плавления (1) и величину тепловых эффектов (2) в политетрафторэтилене [13, 14]

где  $X_A$  — моли-фракция звеньев А, способных кристаллизоваться;  $T_{пл}$  — температура плавления одного гомополимера, состоящего из звеньев А, т. е. когда  $X_A = 1$ ;  $\Delta H_m$  — теплота плавления звена.

Как известно, для низкомолекулярных веществ температура плавления зависит от давления. В случае полимеров мы также наблюдаем эту зависимость. При повышении давления температура плавления повышается. Так, для полптетрафторэтилена зависимость температуры плавления от давления выражается уравнением [13]:

$$T_{пл} = a + bP,$$

где  $T_{пл}$  — температура плавления;  $P$  — общее давление в системе;  $a = 597^\circ \text{ К}$  или  $322^\circ \text{ С}$ ;  $b = 0,154 \text{ град/атм}$ .

Из этого следует, что при давлении, стремящемся к нулю,  $T_{пл} = a = 322^\circ \text{ С}$ .

На рис. 4 показано влияние давления на температуру плавления (1) политетрафторэтилена и величину наблюдающихся при этом тепловых эффектов (2) [14].

### Температура размягчения полимеров

Температура размягчения [15] лежит ниже точки плавления и обычно располагается в довольно значительном интервале температур, достигающем порой нескольких десятков градусов (см. рис. 1 и табл. 2). Она представляет собой в сущности температуру течения под влиянием собственного веса полимера или под незначительной нагрузкой. Так, иногда применяют прикосновение стеклянной палочкой для установления факта перехода полимера в вязко-текучее состояние. В этом смысле температура размягчения приближается к температуре липкости, от которой она отличается лишь незначительно, будучи обычно меньше на 3—5° С. Температуру размягчения обычно определяют в капилляре. Применяется также уже упомянутый способ, при котором полимер нагревают под слоем парафина и прикосновением стеклянной палочки устанавливают момент появления липкости и начало течения [16].

Наконец, определение температуры липкости путем прикосновения куска полимера к нагретой поверхности, в момент начала прилипания полимера к последней, представляет собой в сущности способ определения температуры размягчения [17].

Для иллюстрации соотношения между температурой размягчения и температурой липкости в табл. 3 приведены эти величины для некоторых полнамидов.

Таблица 3

Физические свойства полнамидов из  $\omega$ -аминокислот

Полнамид	Т. раз- мягч., °С	Т. липк., °С	Влагосо- держание, %	Плотность высоко- кристал- лического полимера
Поли- $\omega$ -капронамид . . . . .	214	208	4,7	1,14
Поли- $\omega$ -энантоамид . . . . .	225	220	2,6	1,10
Поли- $\omega$ -капринамид . . . . .	185	181	1,8	1,08
Поли- $\omega$ -пеларгонамид . . . . .	194	190	1,45	1,06
Поли- $\omega$ -каприламид . . . . .	177	172	1,25	1,04
Поли- $\omega$ -ундеканамид . . . . .	182	173	1,2	1,04

Для характеристики теплостойкости полимеров часто употребляют температуру течения. Температура течения лежит ниже температуры плавления, так как она определяется при действии небольшой нагрузки на полимер.

В табл. 4 приведены температуры течения и плавления волокон из некоторых полиэфиров.

Т а б л и ц а 4

Температура течения \* и плавления  
полиметилентерефталатов

Название	Т. теч., °C	Т. пл., °C
Полиэтилентерефталат	219	265
Политриметилентерефталат	196	217
Политетраметилентерефталат	214	222
Полигексаметилентерефталат	134	148
Полиоктаметилентерефталат	122	—

\* Температура, при которой волокно течет под нагрузкой 0,2 г/денье.

Термомеханический метод дает возможность определить температуру размягчения под небольшой нагрузкой по точке перегиба на кривой, отвечающей началу течения расплавленного полимера [18, 19].

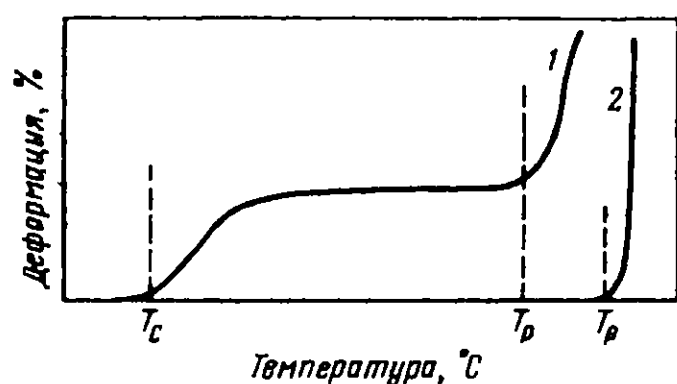


Рис. 5. Термомеханические кривые аморфного (1) и кристаллического (2) полимеров [19]

$T_c$  — температура стеклования;  
 $T_p$  — температура размягчения

На рис. 5 приведены термомеханические кривые аморфного и кристаллического полимеров, на которых видны точки перегиба, отвечающие температурам плавления или размягчения и стеклования [19].

Для определения температуры размягчения и других температурных переходов в полимерах может быть использован также метод порошковой термомеханики [20].

### Температура стеклования полимеров

Температура стеклования представляет собой переход второго рода [21—23]. Она не является точной константой и ее величина сильно зависит от условий определения, скорости нагревания, применяемого метода определения и других факторов, поэтому она лежит в довольно широком температурном интервале. Для получения сравнимых результатов необходимо выдерживать одинаковые условия определения. Обычно температуру стеклования определяют как интервал температур, в котором происходит изменение наклона кривой зависимости любого основного термо-

динамического свойства, как, например, плотности, объема, теплосодержания, показателя преломления, диэлектрической проницаемости, коэффициента диффузии и других от температуры [24—27].

На рис. 6 показано изменение удельного объема с температурой для полиэтилентерефталата, с помощью которого определили, что температура стеклования этого полимера равна 80° С [28].

Температуру стеклования в ряде случаев можно успешно определить с помощью дифференциального термического анализа [4, 29—33] (подробнее см. стр. 25). Термомеханический метод также используется для определения температуры стеклования различных полимеров [18, 23].

Температура стеклования определялась Джексоном и Калдуэллом [34] как температура, при которой пленка полимера деформируется на 0,25% при действии нагрузки 0,35 кг/см<sup>2</sup>. При сравнении их с температурами стеклования, определенными с помощью дифференциального термического анализа, наблюдалось хорошее согласие [34].

Температуру стеклования можно определить также по измерению зависимости коэффициента диффузии от температуры [35]:

$$Q = Q_m \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\pi^2/4 \cdot D/a^2} \right),$$

где  $Q$  — количество сорбированного растворителя;  $Q_m$  — предельное значение сорбированного растворителя;  $a$  — толщина пленки;  $D$  — коэффициент диффузии. Температура перехода достигается тогда, когда время релаксации сравнимо со временем измерения сорбции.

Хейс [36] предложил полуэмпирический метод определения температур стеклования полиамидов, основанный на определении энергии взаимодействия между отдельными макромолекулами и гибкости отдельных макромолекул.

Следует учитывать, что присутствие в полимере растворителей, пластификаторов или мономеров снижает температуру стеклования. Так, например, температура стеклования чистой полимерной серы равна 75° С, а эластичной серы, получаемой быстрой закалкой расплавленной серы и представляющей собой раствор S<sub>8</sub> в полимерной сере, —30° С [37].

Дьюрелл и др. [38] нашли, что температура стеклования политетрафторэтилена равна —50° С. Однако определение этой величины затруднено тем, что политетрафторэтилен является высококристаллическим полимером и поэтому фазовые переходы, происходящие в аморфной части, содержание которой невелико, маскируются и плохо прослеживаются.

Как мы уже отмечали, температура стеклования не является точной константой. Она лежит в довольно широком интервале температур, причем ширина интервала и его положение зависят от скорости нагревания и способа определения, поэтому найденная различными авторами ее величина для одного и того же полимера сильно варьирует. Так, для полиэтилена найдены различными методами следующие величины нижней границы температуры стеклования: —10° С [39], —21° С [40, 41], —30° С [42], —81° С [43]. Для полипропилена приводятся такие температуры: 12° С [44], —10° С [45], —20° С [46], —35° С [41].

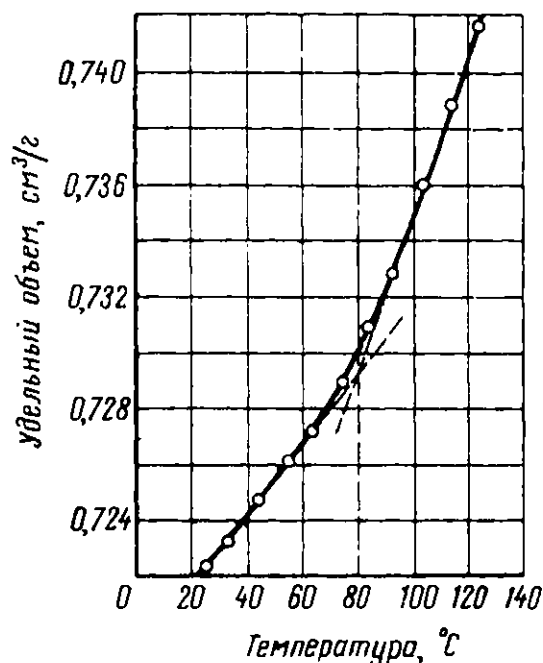


Рис. 6. Определение температуры стеклования по изменению удельного объема с температурой для кристаллического полиэтилентерефталата [28]

Точка стеклования атактического полипропилена — 18° С.

Точка стеклования полидиметилсилоксанов — 120° С, — 112° С и точка плавления — 55° С.

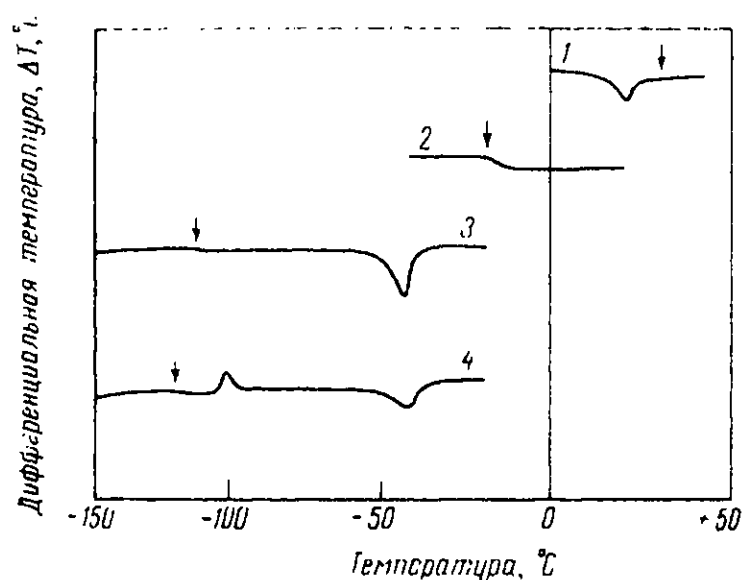


Рис. 7. Определение точек переходов в полимерах методом дифференциального термического анализа [47]:

- 1 — политетрафторэтилен;
- 2 — полипропилен (атактический);
- 3 — полисилоксан (silastic 50);
- 4 — полисилоксан (silastic 80)

На рис. 7 показаны точки переходов, найденные Кн [47] с помощью дифференциального термического анализа.

Температура стеклования, определяющая переход второго рода, связана с температурой плавления, являющейся точкой перехода первого рода, причем в ряде случаев эта связь выражена довольно ясно.

Таблица 5

Температуры плавления и стеклования некоторых полимеров

Полимер	Т. пл., °С	Т. пл., °К	Т. стекл., °С	Т. стекл., °К	$\frac{\text{Т. стекл. [°К]}}{\text{Т. пл. [°К]}}$
Полиэтилен (низкой плотности) . .	110	383	—21	252	0,66
Полиэтилен (высокой плотности) . .	138	411	—21	252	0,61
Полипропилен (изотактический) . .	138	438	—18	255	0,60
Полибутен-1 . . . . .	125	398	—25	248	0,62
Полистирол (изотактический) . . . .	240	513	80	353	0,68
Каучук (натуральный) . . . . .	27	300	—73	200	0,67
Полиметилметакрилат (изотактический) . . . . .	160	433	45	318	0,73
Полиэтиленадипинат . . . . .	52	325	—80	193	0,59
Поли-2,6-диметилфениленоксид . .	267	540	225	498	0,92
Полиэтилтерефталат . . . . .	265	538	80	353	0,65
Полиэтилсебацат . . . . .	50	323	70	203	0,63
Поликарбонат диана . . . . .	250	523	142	415	0,79
Полиуретан А . . . . .	280	453	40	313	0,69
Полигексаметиленадипинамид . . . .	264	537	50	323	0,60
Поли-ε-капронамид . . . . .	225	498	40	313	0,63
Полиэнантамид . . . . .	223	496	62	335	0,67
Поликаприламид . . . . .	198	471	51	324	0,68
Полипеларгонамид . . . . .	210	483	51	324	0,67
Поликапринамид . . . . .	192	465	43	316	0,68
Полидодеканамид . . . . .	179	452	37	310	0,68
Полунидеканамид . . . . .	185	458	46	319	0,69
Политридеканамид . . . . .	182	455	41	314	0,69
Полидиметилсилоксан . . . . .	55	218	—120	153	0,72

Так, Бимен [48] показал, что между температурой плавления и температурой стеклования, выраженными в градусах Кельвина, имеется постоянное соотношение, близкое к  $2/3$  (табл. 5, 6).

Т а б л и ц а 6

Температуры плавления и стеклования некоторых полимеров

Полимер	Т. пл., °C	Т. пл., °K	Т. стекл., °C	Т. стекл., °K	$\frac{\text{Т.стекл., } [^{\circ}\text{K}]}{\text{Т. пл., } ^{\circ}\text{K}}$
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$	274	547	105,7	378,7	0,69
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$	207	480	74,1	347	0,72
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$	312	585	116,9	389,9	0,67
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$	239	512	92,7	365,7	0,72
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}-\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$	174	447	60,8	333,8	0,75
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-$	168	441	44,0	317	0,72

Однако эта зависимость соблюдается не всегда. Так, исключениями являются поли-2,6-диметилфениленоксид, у которого это отношение равно 0,92, и поликарбонат диана, имеющий отношение, равное 0,79. В большинстве же случаев зависимость Бимена достаточно хорошо соблюдается (см. табл. 5, 6).

Лиман и др. [49] указывают, что отношение  $T_{\text{стекл}} / T_{\text{пл}}$  зависит от типа кристаллической решетки и не зависит от химического строения молекулы.

Шиллер и др. [50] нашли, что между температурой размягчения и температурой стеклования для некоторых алифатических и ароматических полимеров также соблюдается простое соотношение, что видно из данных

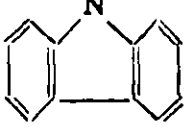
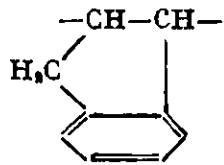
Т а б л и ц а 7

Температуры размягчения и стеклования полимеров на основе 4,4'-(2,2'-бутилиден)дibenзойной кислоты

Второй компонент	Т. размягч., °C	Т. стекл., °C	Т. размягч. - т. стекл.
Этиленгликоль	160—170	105—109	55
Триметиленгликоль	110—120	—	—
Тетраметиленгликоль	80— 90	—	—
Пентаметиленгликоль	80	—	—
Этилендиамин	249—261	—	—
Триметилендиамин	233—240	—	—
Тетраметилендиамин	221—230	173—182	50
Гексаметилендиамин	210—219	154—164	55
4,4'-(2,2'-Пропилиден)ди-анилин	327—335	—	—
Диан (бис-фенол А)	290—310	204—211	100
Диан + пентаметилен-гликоль (80 : 20)	210—235	125	100
Пиперазин	272—281	219—232	50

Температуры стеклования полимеров  
(расположены в порядке возрастания)

Полимер	Формула звена	T <sub>стекл.</sub> , °C
Полидиметилсилоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-120
Полиэтиленадипинат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	-80
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-74
Каучук (натуральный)	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$	-73
Поливинилиденфторид	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	-37
Полибутен-1	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	-25
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-21
Полипропилен (изотактический)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-20
Поливинилизобутиловый эфир	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{array}$	-20
Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	-17
Поли-3,3-диметилпропан	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	-10
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	3
Поливинилацетат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	28
Полидодеканамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-$	37
Полиуретан А	$-(\text{CH}_2)_6\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	40
Поли-ε-капронамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	40
Поливинилфторид	$-\text{CH}_2-\text{CHF}_2-$	41
Полиметилакрилат (изотактический)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	45
Полундеканамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$	46
Полигексаметиленадипинамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	50
Поливинилбутираль	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \diagdown \qquad \diagup \\ \text{CH} \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	50
Поли-N-винилпирролидон	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{N}-\text{CO} \\   \\ (\text{CH}_2)_5 \end{array}$	54

Полимер	Формула звена	Т. стекл., °C
Полиэнантоамид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	62
Нитроцеллюлоза	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{ONO}_2)_2-$	66
Полиэтиленсебацнат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$	70
Ацетилцеллюлоза	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_2-$	70
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	80
Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad\text{C}_6\text{H}_5$	80
Эбонит	—	80
Полиэтилентерефталат	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOCOC}_6\text{H}_4\text{CO}-$	80
Полиакриловая кислота	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad\text{COOH}$	80
Поли-N-винилкарбазол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad\text{N}$ 	85
Полиинден	$-\text{CH}-\text{CH}-$ 	85
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$	85
Поливинилбромид	$-\text{CH}_2-\text{CHBr}-$	100
Полиакрилонитрил	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad\quad\quad\text{CN}$	100
Поликарбонат диана	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-$	140
Поли-α-метилстирол	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ $\quad\quad\quad\text{CH}_3$ $\quad\quad\quad\text{C}_6\text{H}_5$	147
Поли-2,6-диметилфениленоксид	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	225
Полифенолфталеинизофталат	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	240
Полифенолфталеин-4,4'-дифенилоксиддикарбонат	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	245



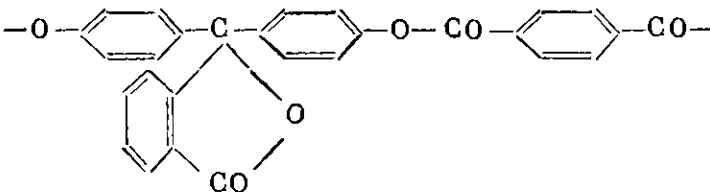
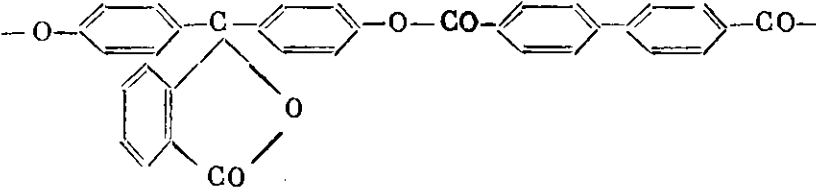
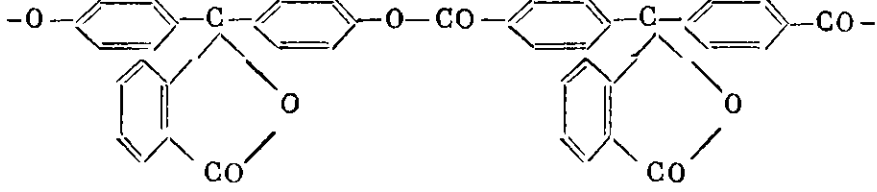
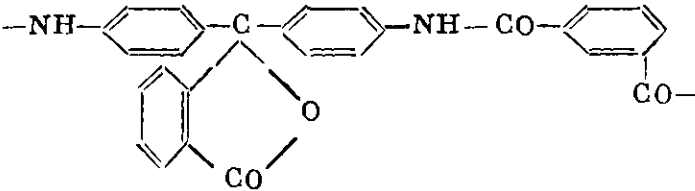
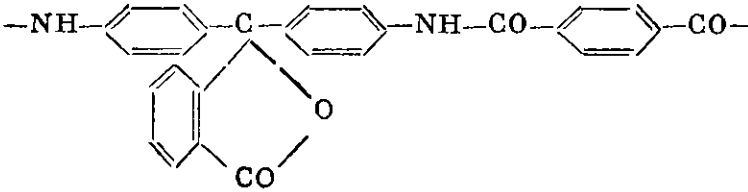
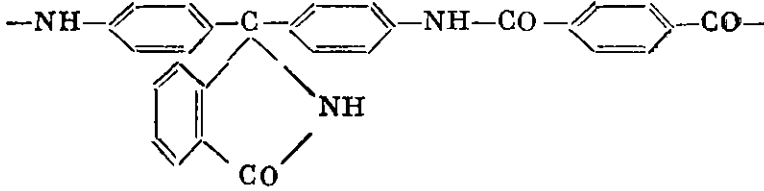
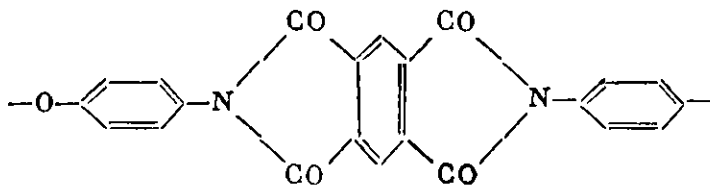
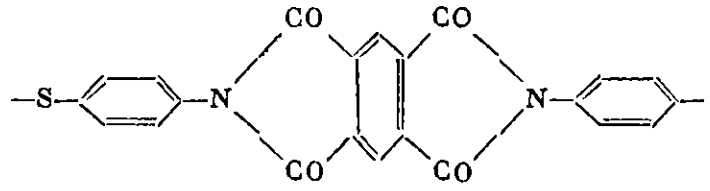
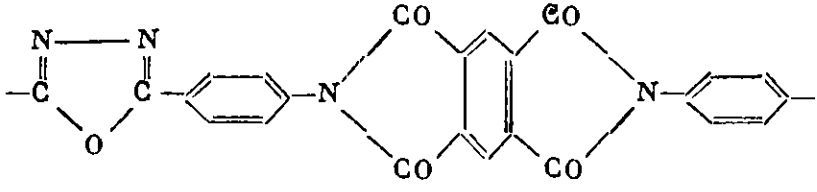
Полимер	Формула звена	Т. стекл., °C
Полифенолфталеинтерепталат		270
Полифенолфталеин-4,4'-дифенилдикарбонат		290
Полифенолфталеин-4,4'-дифенилфталиддикарбонат		310
Полианилинфталеинизофталамид		315
Полианилинфталеин-терефталамид		335
Полианилинфталеин-имидтерефталамид		345
Поли-[4,4'-дифенилоксид]пиромеллитимид		345
Поли-[4,4'-дифенилсульфид]пиромеллитимид		385
Поли-[4,4'-дифенил-2,5-оксадиазол]пиромеллитимид		450

табл. 7, где приведены температурные характеристики полиэфиров и полиамидов 4,4'-(2,2'-бутилиден) - дибензойной кислоты. Как видно из этой таблицы, разность между температурами размягчения и стеклования алифатических полимеров равна  $50^{\circ}\text{C}$ , а в случае ароматических полимеров  $100^{\circ}\text{C}$ . Все эти полимеры (кроме полимера из пиперазина) аморфны и не кристаллизуются даже при длительном отжиге.

Температура стеклования каждого полимера связана со структурой макромолекулы, строением ее звеньев, жесткостью цепи, молекулярным весом и другими факторами. Для иллюстрации связи между строением полимера и температурой стеклования в табл. 8 приведены температуры стеклования для ряда полимеров.

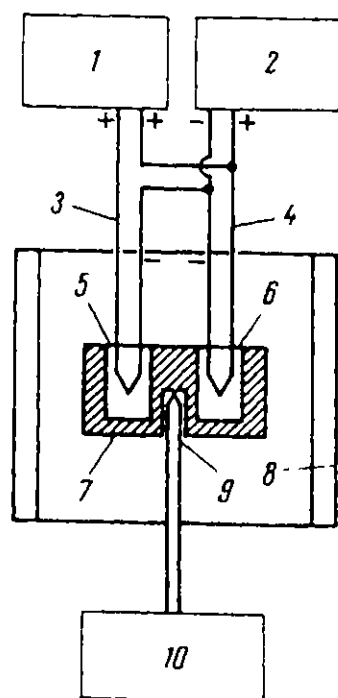


Рис. 8. Схема прибора для дифференциального термического анализа [56]

1 — запись разности температур; 2 — запись температуры образца; 3 — контрольная термопара; 4 — термопара образца; 5 — контрольная камера; 6 — камера с образцом; 7 — нагреваемый блок; 8 — печь; 9 — термопара печи; 10 — регулятор нагрева печи

## Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ является чувствительным методом, позволяющим отмечать всевозможные изменения, протекающие при нагревании исследуемого образца и сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. С его помощью могут быть замечены физические и химические изменения полимеров, происходящие при нагревании. Этим методом можно определять температуры стеклования, кристаллизации, плавления, потерю влаги, отщепление летучих продуктов и другие реакции, протекающие при пиролизе полимеров [51—57]. Для снятия кривых дифференциального термического анализа применяются различные приборы [58]: пирометр Курнакова [54], дериватограф системы Паулик, Паулик и Эрдей (Венгрия) [59, 60], термовесы В-60 фирмы «Дем» (Франция) и др. [61]. Большим преимуществом дериватографа является возможность одновременного проведения термогравиметрического анализа.

Установки для проведения дифференциального термического анализа были описаны также Ки [33], Смозерсом и Чангом [57], Мерфи [62].

На рис. 8 показана схема прибора для проведения дифференциального термического анализа.

Применение специального прибора для одновременного проведения дифференциального термического анализа и динамического электротерми-

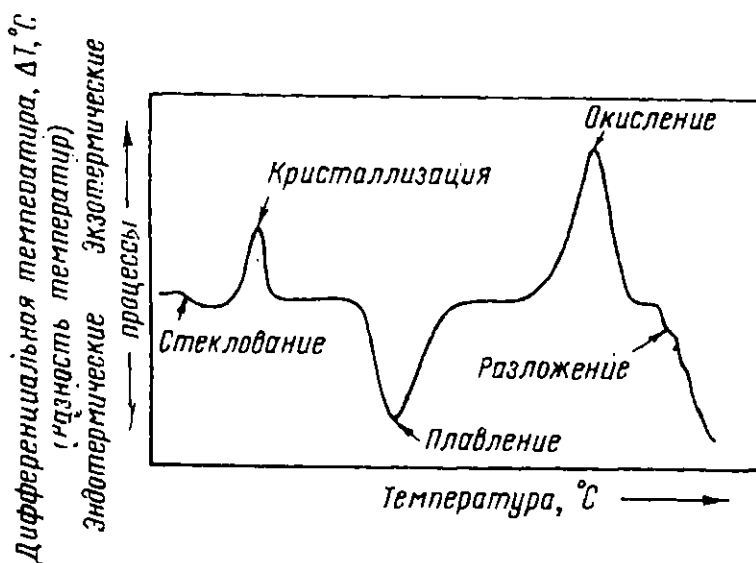


Рис. 9. Схематическая кривая дифференциального термического анализа

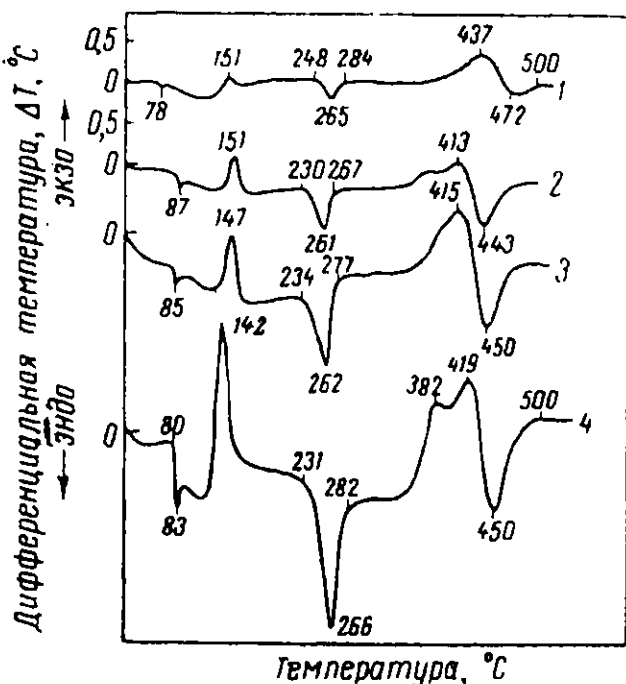


Рис. 10. Влияние величины образца на результат дифференциального термического анализа полиэтилентерефталата [58]

Вес образца (мг): 1—5; 2—10; 3—25; 4—50  
Скорость нагрева 10 град/мин, в атмосфере азота

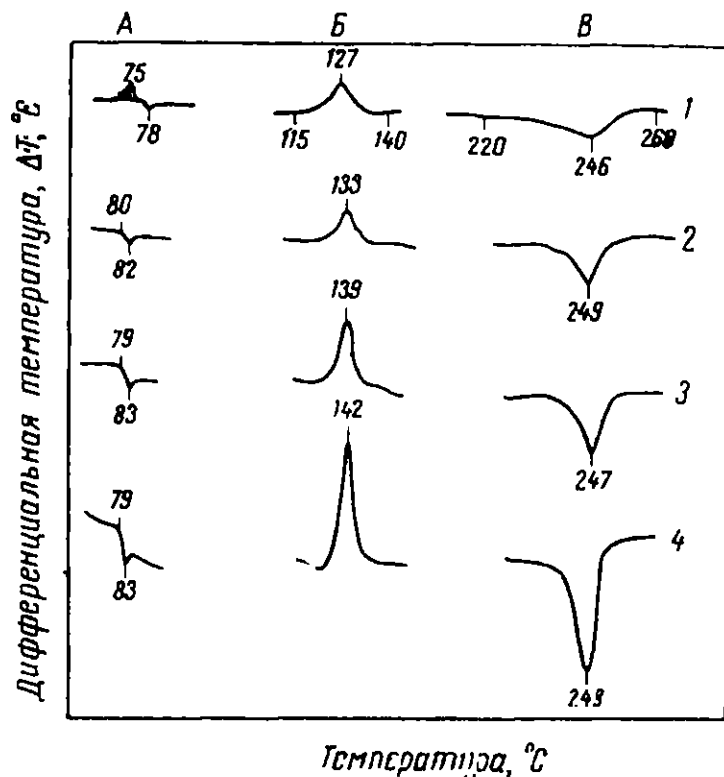


Рис. 11. Влияние скорости нагрева образца на результат дифференциального термического анализа неориентированного полиэтилентерефталата [58]

Скорость нагрева (град/мин): 1—3,0; 2—5,0; 3—7,5; 4—10,0

А — стеклование; Б — кристаллизация; В — плавление

Вес образца 50 мг, в атмосфере азота

ческого анализа позволило Хью [63] получить значительную информацию о поведении полимера при высоких температурах. На этом приборе измеряется теплосодержание и электропроводность полимерного образца, как функция температуры.

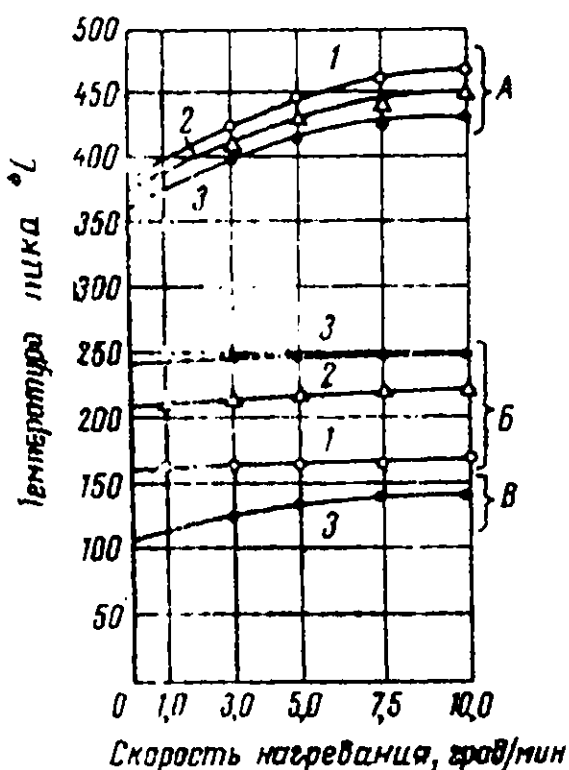
На рис. 9 схематически изображена кривая дифференциального термического анализа, на которой приведены физические переходы и химические превращения полимера, сопровождающиеся экзотермическими или эндотермическими эффектами, которые соответствуют отдельным перегибам кривой. С помощью кривых дифференциального термического анализа

можно с большой точностью определить температуры плавления и стеклования, а также температуры кристаллизации, окисления и разложения полимера. Оптимальной скоростью нагрева является скорость от 3 до 4,5 град/мин, в зависимости от температурного интервала. Экзотермическими процессами являются стеклование, кристаллизация, окисление и разложение, в то время как плавление является эндотермическим превращением (см. рис. 9).

Рис. 12. Изменение положения температурных пиков при дифференциальном термическом анализе в зависимости от скорости нагрева [58]:

1 — полипропилен; 2 — полигексаметиленадипинамид (волокно); 3 — полиэтилентерефталат (несынутое волокно)

А — разложение; Б — плавление; В — кристаллизация



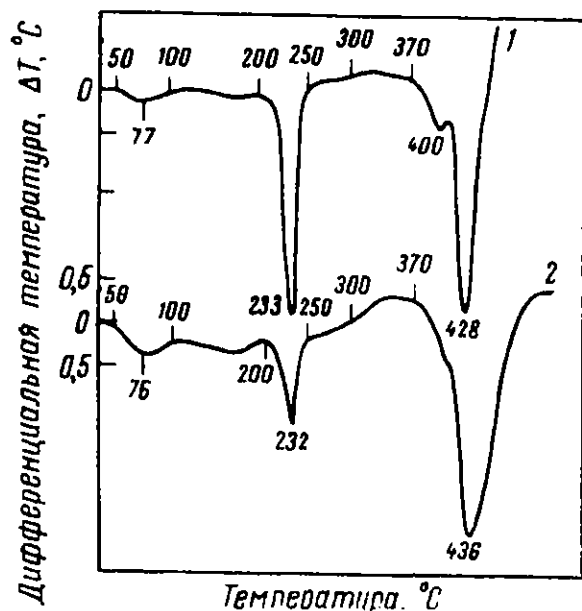


Рис. 13. Влияние ориентации на дифференциальный термический анализ капронового волокна [58]:

1 — вытянутое волокно; 2 — невытянутое  
Вес образца 50 мг, скорость нагревания 10 град/мин в атмосфере азота

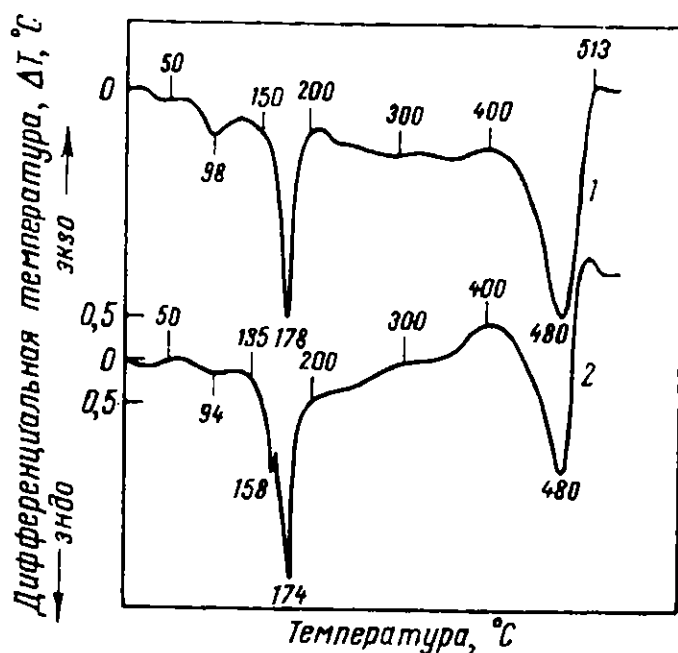


Рис. 14. Влияние формы образца на дифференциальный термический анализ полипропилена [58]:

1 — блочный полипропилен; 2 — волокно  
Вес образца 50 мг, скорость нагревания 10 град/мин в атмосфере азота

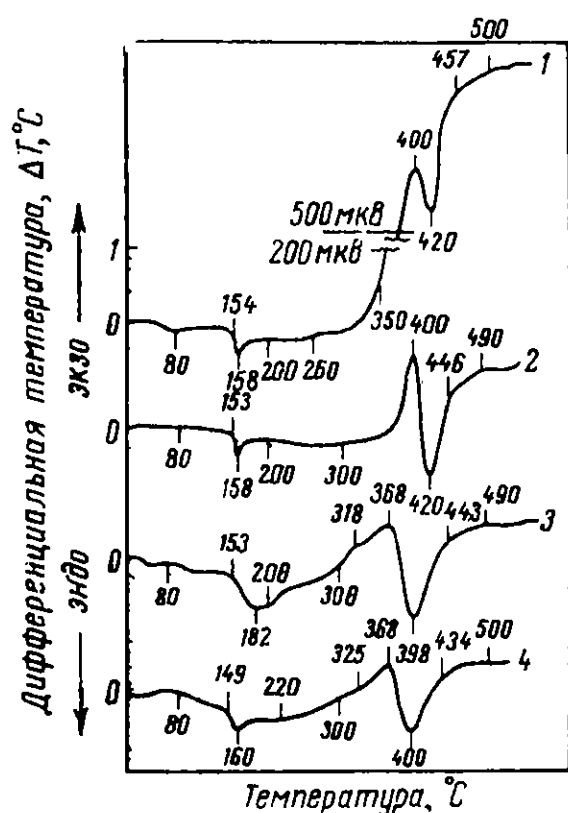


Рис. 15. Влияние формы образца на дифференциальный термический анализ поликарбоната [58]:

1 — блочный полимер, в атмосфере воздуха; 2 — неориентированное волокно, в атмосфере азота; 3 — блочный полимер, в атмосфере азота; 4 — ориентированное волокно, в атмосфере азота

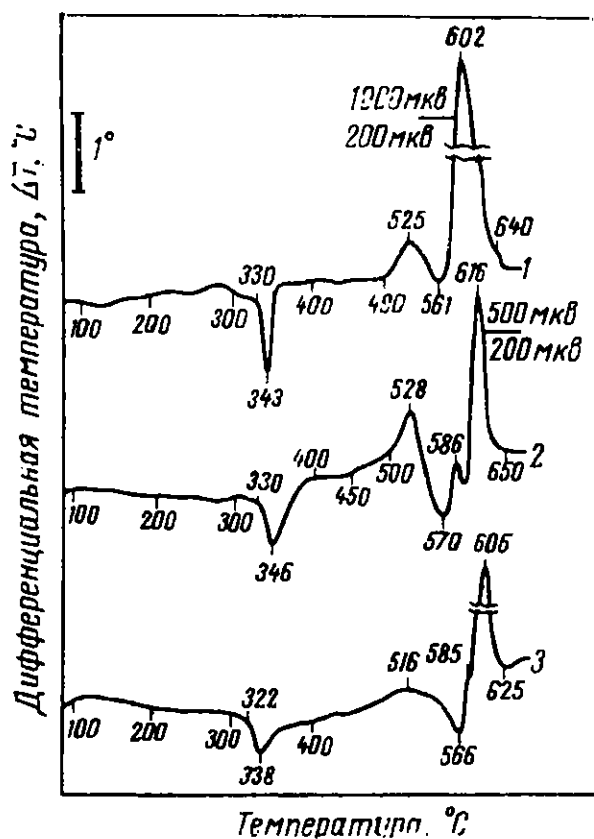


Рис. 16. Влияние термообработки образца на дифференциальный термический анализ политетрафторэтилена [58]:

1 — блочный полимер, подвергнутый отжигу; 2 — волокно отожженное; 3 — волокно неотожженное;  
Скорость нагревания 10 град/мин, в атмосфере азота

Кроме указанных характерных точек перегиба на кривой дифференциального термического анализа у различных полимеров бывают свои специфические точки перегиба, обусловленные особенностями строения того или иного полимера [26, 64—66].

Наличие неорганических примесей изменяет положение пиков, соответствующих реакциям разложения на кривой дифференциального термического анализа [67]. При снятии кривой дифференциального термического анализа существенное значение имеет величина исследуемого образца, а также скорость нагревания, как это показано на рис. 10 и 11. В зависимости от скорости нагревания изменяется высота пиков на кривой [58]. При скорости нагревания 40 град/мин получаются более четкие пики, чем в случае более медленного нагревания.

На рис. 12 показано, как изменяются температурные переходы, отмечаемые на кривой дифференциального термического анализа, в зависимости от скорости нагревания. Особенно заметно изменяется температура разложения [58]. Температура стеклования и плавления менее чувствительны. Существенное значение имеет также и вид образца [58]. В зависимости от того, взят ли образец в виде порошка, волокна, вытянутого или невытянутого, температуры переходов на кривой имеют различные значения, как это видно на рис. 13—15. Играть роль также и атмосфера, в которой производится опыт (см. рис. 15). На результат дифференциального термического анализа влияет также предварительная тепловая обработка полимера. Это было показано на примере полиэтилена [68] и других полимеров [69] (рис. 16). Из приведенных на этих рисунках кривых дифференциального термического анализа следует, что разложение поли-ε-капронамида и полипропилена представляет собой эндотермическую реакцию денолимеризации, в то время как разложение других полимеров протекает как по эндотермическим, так и по экзотермическим реакциям.

## Способы определения теплостойкости полимеров

Теплостойкость полимера определяется путем измерения температур, при которой образец начинает деформироваться при приложении определенной нагрузки [70]. Величина нагрузки при определении теплостойкости

Т а б л и ц а 9

Методы определения теплостойкости

Метод	Вид деформации	Повышение температуры	Нагрузка, кг/см <sup>2</sup>	Скорость повышения температуры, град/мин	Фиксируемая деформация, мм	Литературная ссылка
Мартенса	Изгиб	Непрерывное	50	50	6	[71]
ASTM	Изгиб двух-опорной балки	То же	4,6; 18,5	120	0,25	[72]
Вика	Вдавливание цилиндра	*	500	50	1	[73]
Журкова	Вдавливание сферы	*	1000 *	36	0,5	[74]
Каргина	Сжатие	Дискретное	0,07—0,15	— **	— **	[75, 76]
Лазуркина	Вдавливание цилиндрика	То же	500	— **	— **	[77]
Цетлина	Сжатие	Непрерывное	2—200 *	Переменная	— **	[18]
Канавца	Сдвиг	То же	0,1—0,3	50	— **	[78]

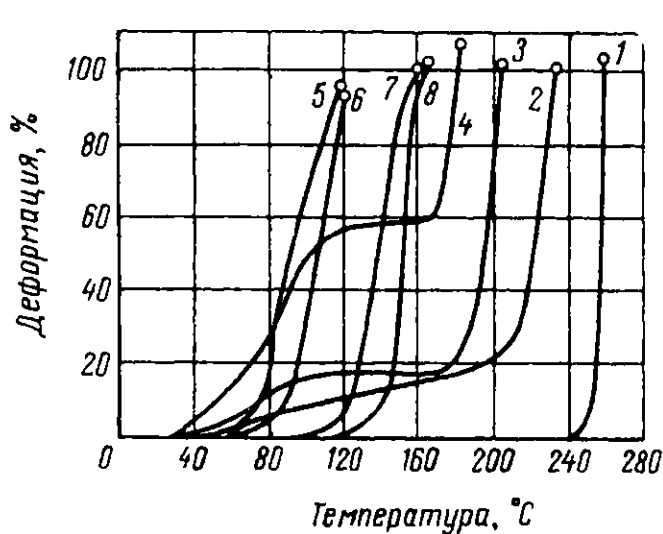
\* Дана абсолютная нагрузка. \*\* Выдерживается температурная площадка.

\*\* Деформация не задается, теплостойкость определяется по кривой.

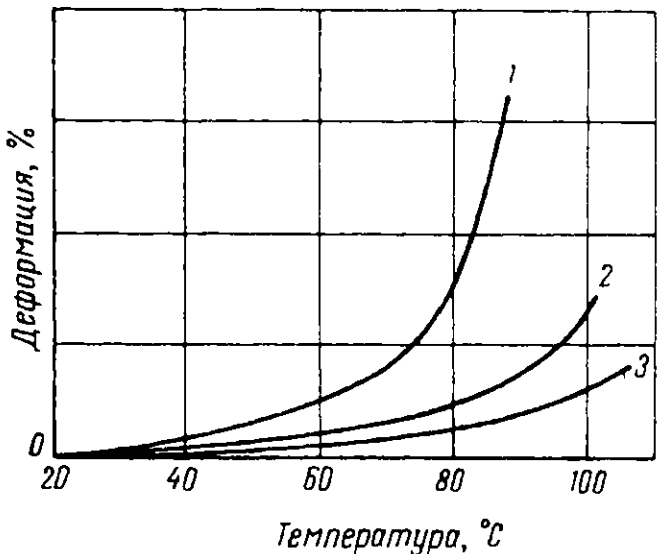
по Мартенсу равна  $50 \text{ кг/см}^2$ , по Вика  $5 \text{ кг/см}^2$ , по способу Лазуркина  $500 \text{ кг/см}^2$ , а на весах Каргина  $0,07\text{--}0,15 \text{ кг/см}^2$ . В методе ASTM применяется нагрузка  $18,5$  или  $4,6 \text{ кг/см}^2$ .

В табл. 9 приведены характеристики различных методов определения теплостойкости [70].

Теплостойкость можно определять также и дилатометрическим методом, однако его чувствительность меньше в тысячи раз.



**Рис. 17.** Термомеханические кривые смешанных полиамидов, полученных из смеси гексаметилендиаммонийадипната с гексаметилендиаммонийизофталатом  
Содержание гексаметилендиаммонийадипната (мол.%): 1 — 0; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 50; 5 — 60; 6 — 80; 7 — 90; 8 — 100



**Рис. 18.** Влияние скорости нагревания полиметилметакрилата на вид термомеханической кривой [79]:  
1 — 120 град/час; 2 — 60 град/час;  
3 — 30 град/час

Для определения теплостойкости часто применяется термомеханический метод [17, 18]. В этом случае образец нагревается с определенной скоростью под нагрузкой. Величина нагрузки может изменяться в широких пределах. Для примера на рис. 17 приведены термомеханические кривые смешанных полиамидов, полученных при нагревании смеси гексаметилендиаммонийадипната с гексаметилендиаммонийизофталатом на приборе Цетлина [18].

При определении термомеханических свойств большое значение имеет скорость нагревания. На рис. 18 показано, как зависит ход кривой от скорости нагревания [79]. При более быстром нагревании перегиб на кривой наблюдается значительно раньше.

Величина теплостойкости, иначе говоря температура начала деформации, зависит от нагрузки, т. е. от метода определения.

Таблица 10

Теплостойкость полимеров

Полимер	Теплостойкость, °C			
	по Мартенсу	по Вика	ASTM при нагрузке, $18,5 \text{ кг/см}^2$	ASTM при нагрузке, $4,6 \text{ кг/см}^2$
Полигексаметиленадипинамид . .	55—60	220—230	75	200
Полигексаметиленсебацинамид	60	195—205	55	160
Поли-ε-капроламид . . . . .	40—45	160—180	—	—
Полиуретан (из 1,6-гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола)	45—50	165—175	—	—
Полиформальдегид . . . . .	—	—	100	170

В табл. 10 приведены для сравнения величины теплостойкости различных полимеров, определенные различными способами.

Ратнер и др. [70] определили, что теплостойкость, найденная по способам Мартенса и Вика, лежит выше температуры размягчения, так как унифицированные показатели Мартенса (6 мм) и Вика (1 мм) несколько

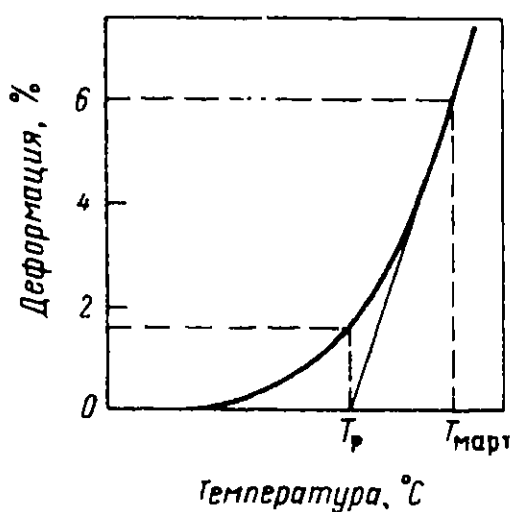


Рис. 19. Термомеханическая кривая, снятая на приборе Мартенса [70]:

$T_{\text{Март}}$  — теплостойкость по Мартенсу;  
 $T_p$  — температура размягчения

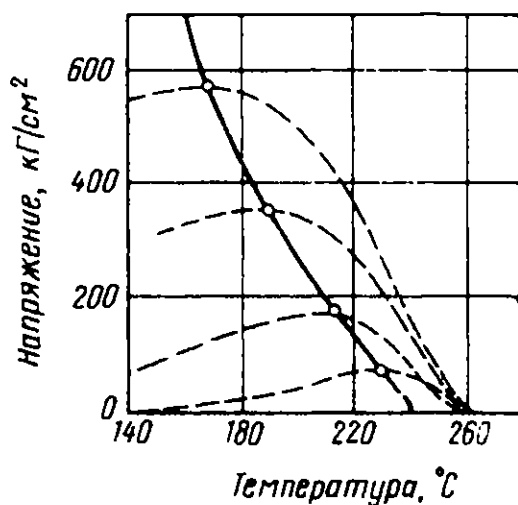


Рис. 20. Область работоспособности полиарилата Ф-1 (полифенолфталеинизофталаата) [84]

завышают теплостойкость вследствие того, что размягчение многих полимеров происходит уже при деформации, равной 2 мм на приборе Мартенса, и 0,3 мм на приборе Вика. На рис. 19 приведены данные, полученные на приборе Мартенса.

В работах [80, 81] говорится о том, что метод Мартенса не пригоден для определения теплостойкости стеклопластиков и других конструктивных материалов, так как он дает величину теплостойкости, при которой материалы имеют уже весьма низкие модули и поэтому их использование в элементах конструкций при этих температурах не безопасно. Исключение представляют лишь такие детали, как, например, пропеллеры, работающие только на растяжение вдоль волокна.

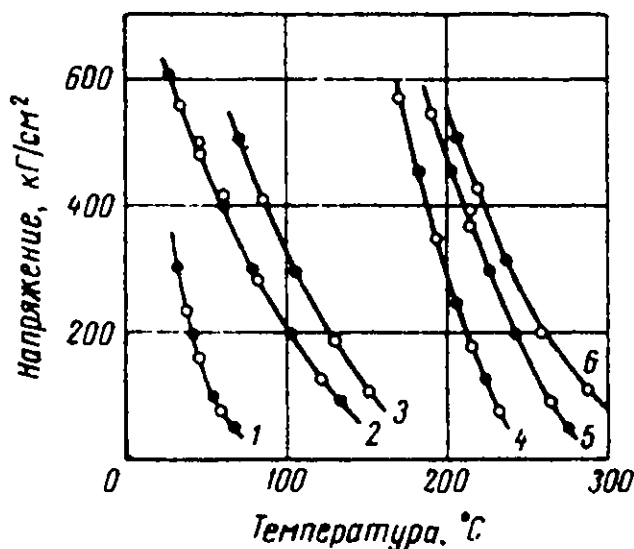


Рис. 21. Область работоспособности различных полимеров [84]:

1 — полиметилметакрилат; 2 — поликарбонат дигма; 3 — полиарилат Ф-1 (полифенолфталеинизофталаат); 4 — полиарилат Д-1 (полидиганизофталаат); 5 — полиарилат Ф-2 (полифенолфталеинтерефталаат); 6 — полиарилат Ф-18 (полифенолфталеин - 4,4'-дифенилфтальдидикарбонат)

Более надежным методом определения теплостойкости является измерение зависимости напряжения от деформации при постепенно повышающихся температурах в условиях чистого сдвига. Модуль сдвига дает более точное представление о прочности стеклопластиков при повышенных температурах [80].

Величина теплостойкости, определяемая по описанным выше методам, может сильно изменяться при наличии в полимере различных примесей: пластификаторов, мономеров, растворителей и т. п. [82].

Слонимский и Аскадский [83, 84] разработали новый метод для характеристики теплостойкости полимеров. Он заключается в определении области рабочих температур, что позволяет более полно характеризовать работоспособность полимера в определенном температурном диапазоне. Область рабочих температур ограничивается кривой, проведенной через максимумы наибольшей прочности, как это показано на рис. 20.

На рис. 21 приведена сравнительная характеристика области рабочих температур полиарилатов на основе терефталевой и изофталевой кислот и фенолфталейна, а также полиметилметакрилата и поликарбоната (макролона) [84]. Из приведенного графика видно, что исследуемые полимеры могут работать как конструктивные материалы в следующих температурных пределах: полиметилметакрилат до  $70^{\circ}\text{C}$ , поликарбонат диана до  $140^{\circ}\text{C}$ , полиарилат Ф-1 (полифенолфталейнизофталат) до  $200^{\circ}\text{C}$ , полиарилат Д-1 (полидианизофталат) до  $250^{\circ}\text{C}$ , полиарилат Ф-2 (полифенолфталейнтерефталат) до  $260^{\circ}\text{C}$ , полиарилат Ф-16 (полифенолфталейндифенилфталиддик а р-бонат) до  $320^{\circ}\text{C}$  [84].

Ряд полиарилатов может работать при еще более высоких температурах [85]. Таким образом, очевидно, что полиарилаты значительно расширяют ассортимент термостойких полимеров (см. стр. 132).

### Теплостойкость полимеров под нагрузкой

Как мы указывали ранее, под теплостойкостью следует понимать ту предельную температуру, при которой еще сохраняется форма полимера и комплекс присущих ему механических свойств.

Механическая прочность полимеров изменяется с температурой, как показано на рис. 22 [86].

Теплостойкость при нулевой нагрузке будет соответствовать температуре размягчения полимера.

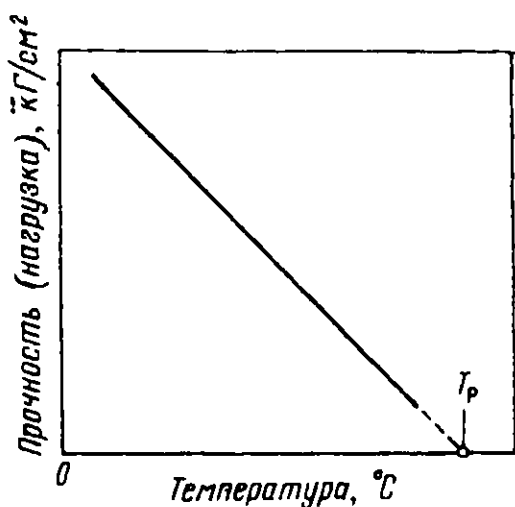


Рис. 22. Зависимость прочности полимера от температуры [86]:

$T_p$  — температура размягчения

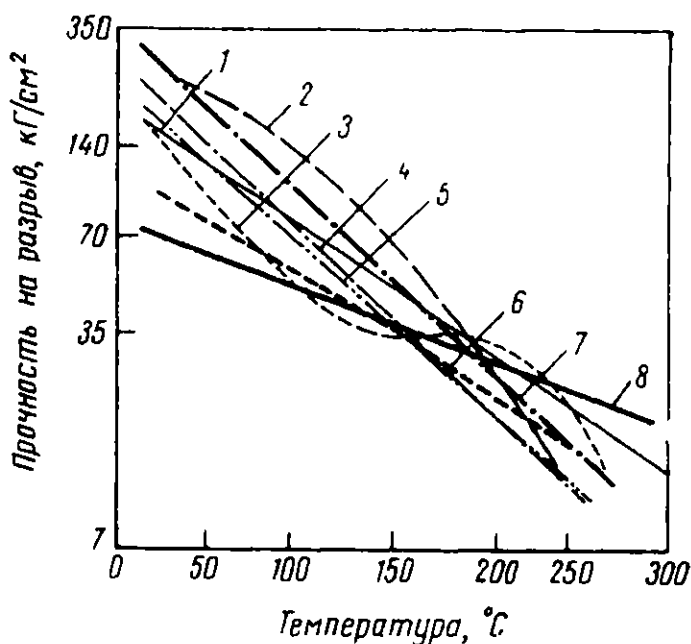


Рис. 23. Зависимость прочности на разрыв от температуры для ряда каучуков [88]:

1 — бутилкаучук; 2 — натуральный каучук; 3 — хайпалон; 4 — стирол-бутадиеновый каучук; 5 — нитрильный каучук; 6 — полиакрилатный каучук; 7 — неопрен; 8 — силиконовый каучук

Шкала по оси ординат — логарифмическая.

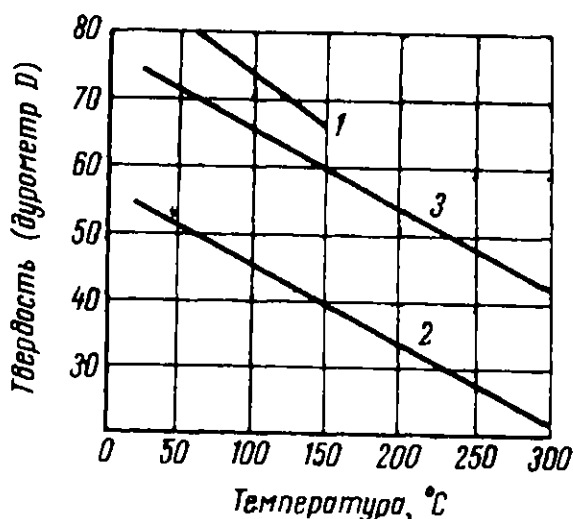


Рис. 24. Зависимость твердости от температуры найлона (1), тефлона (2) и армированного тефлона (3) [88]



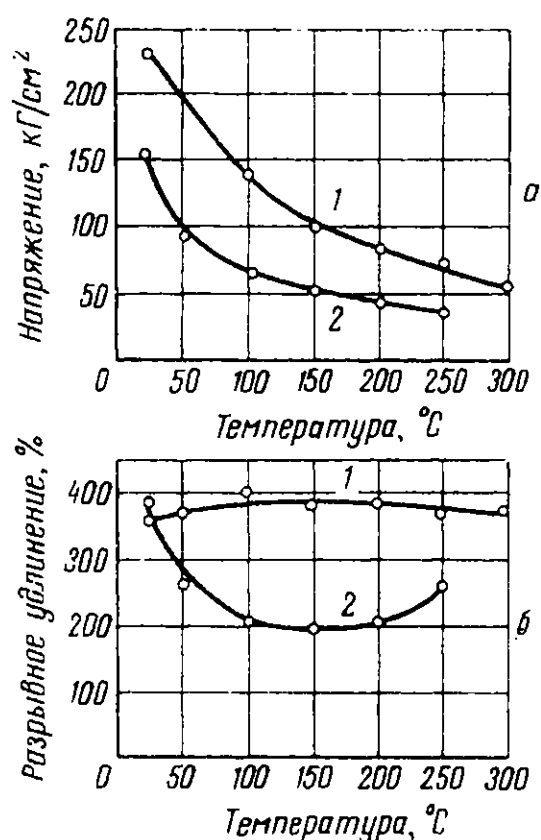


Рис. 25. Предел прочности на растяжение (а) и разрывное удлинение (б) двух образцов политетрафторэтилена в зависимости от температуры измерения [89]

При каждой температуре образец выдерживался 15 мин. Молекулярный вес образца 1 больше, чем у образца 2

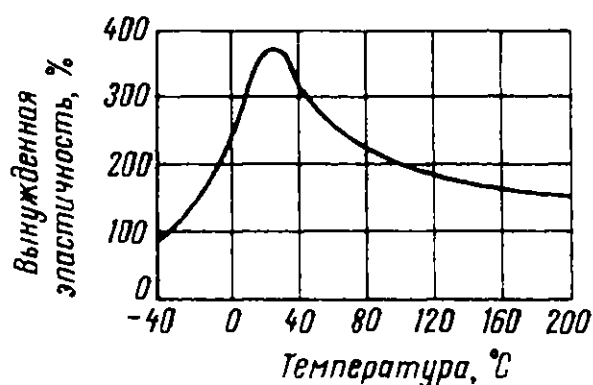


Рис. 26. Вынужденная эластичность политетрафторэтилена в зависимости от температуры [90]

для некоторых каучуков [88]. Как видно из рисунка, силиконовый каучук является самым теплостойким, так как он сохраняет достаточную прочность при  $300^{\circ}\text{C}$ , когда остальные каучуки уже теряют свою прочность.

О теплостойкости полимера можно судить и по изменению твердости с температурой, как это показано на рис. 24. Здесь приведены данные для нейлона, тефлона и армированного тефлона [88]. Как мы видим, на этом графике соблюдается такая же зависимость, как и на рис. 22, 23.

На рис. 25 приведены значения прочности на растяжение и разрывного удлинения двух образцов политетрафторэтилена с разным молекулярным весом в зависимости от температуры. Из этого рисунка следует, что прочность на разрыв падает, а удлинение изменяется более сложным обра-

чем больше нагрузка, тем ниже должна быть температура, при которой полимер сохраняет необходимую прочность. Поэтому для полной характеристики теплостойкости полимера необходимо знать нагрузку, при которой она определялась.

Между теплостойкостью, понимаемой как предельная температура, при которой полимер еще выдерживает данную нагрузку, и температурой размягчения полимера имеется непосредственная связь, которую в общем виде можно выразить таким соотношением [86]:

$$T_{\text{тепл}} = \delta T_{\text{размягч}},$$

где  $T_{\text{тепл}}$  — теплостойкость,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{размягч}}$  — температура размягчения,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\delta$  — коэффициент, который представляет собою величину  $1 - \delta T_{\text{тепл}} / \delta_0$  где  $\delta T_{\text{тепл}}$  — нагрузка в  $\text{кг/см}^2$  при  $T_{\text{тепл}}$ ;  $\delta_0$  — нагрузка в  $\text{кг/см}^2$  при  $0^{\circ}\text{C}$ .

Теплостойкость при высоких температурах также определяют максимальной температурой, при которой в течение 2 час. не наблюдается пузырения или разложения [87].

Ее можно также выразить величиной максимальной температуры, которую выдерживает образец в течение 500—1000 час., сохранив при этом не менее 50% своих исходных физико-химических свойств [87].

Теплостойкость определяется также температурой, при которой пленка полимера деформируется на 2% под действием нагрузки  $3,5 \text{ кг/см}^2$  [34].

Для характеристики теплостойкости могут быть использованы величины прочности на разрыв или твердости, определяемые при различных температурах. На рис. 23 показана зависимость прочности на разрыв от температуры

зом [89]. В этом случае ясно заметно влияние величины молекулярного веса. Полимер I с бóльшим молекулярным весом в меньшей степени теряет прочность. Удлинение у более высокомолекулярного полимера I изменяется также меньше.

На рис. 26 видно, что кривая изменения вынужденной эластичности с температурой для политетрафторэтилена проходит через максимум [90].

Общая картина изменения модуля Юнга и зависимость между температурами стеклования и хрупкости для аморфных полимеров показана

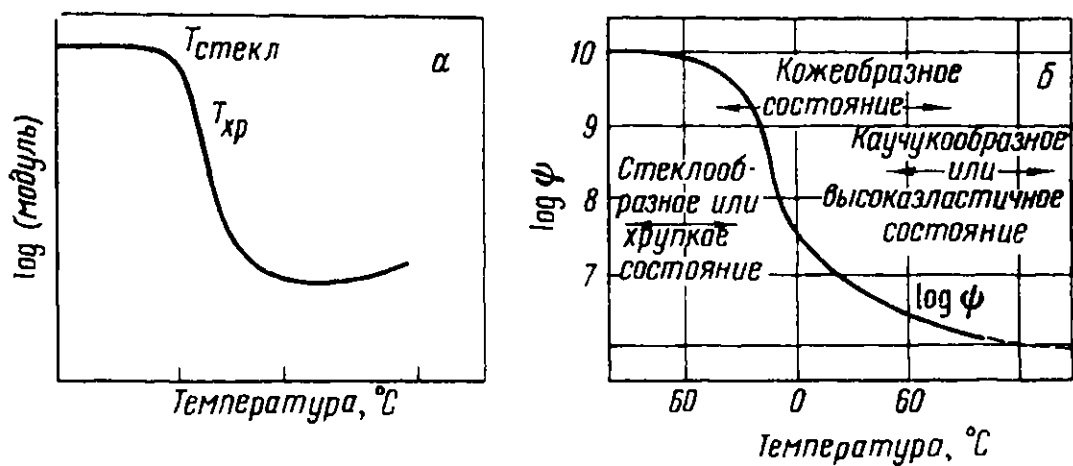


Рис. 27. Термомеханические свойства аморфных полимеров [91]:  
 а — изменение модуля Юнга с температурой и зависимость между температурой перехода второго рода и температурой хрупкости; б — изменение прочности поливинилхлорида с температурой

на рис. 27, на котором видно, что с ростом температуры величина модуля Юнга резко падает после определенного момента, соответствующего температуре стеклования [91].

На рис. 27 показано также изменение прочности поливинилхлорида с температурой. Из рисунка видно падение прочности с ростом температуры.

Как мы уже видели, температура размягчения полимеров, а следовательно, их теплостойкость зависит от величины нагрузки на полимер [70, 92, 93], причем зависимость эта имеет линейный характер. Она сохраняется при различных видах воздействия на полимер. Ратнер и др [70] показали, что эта зависимость имеет место как при изгибающих нагрузках (см. рис. 28), так и при вдавливании в полимер шарика или иглы (см. рис. 29). При этом, как видно из рис. 29, форма вдавливаемого предмета играет существенную роль, так как теплостойкость, определяемая по вдавливанию иглы, имеет меньшую величину, чем при вдавливании шарика [70].

Ратнер и др. [70] выражают зависимость теплостойкости от нагрузки следующей формулой:

$$T = T_0 - bP,$$

где  $T_0$  — температура размягчения без нагрузки;  $b$  — изменение теплостойкости на единицу нагрузки;  $P$  — нагрузка.

Ратнер и др. [70] считают, что более правильным методом определения теплостойкости является применение нагрузки, пропорциональной модулю, которая будет разной для всех полимеров. На рис. 30 приведены результаты определения теплостойкости при одинаковой нагрузке и при различной. При применении неодинаковой нагрузки получаются более правильные результаты.

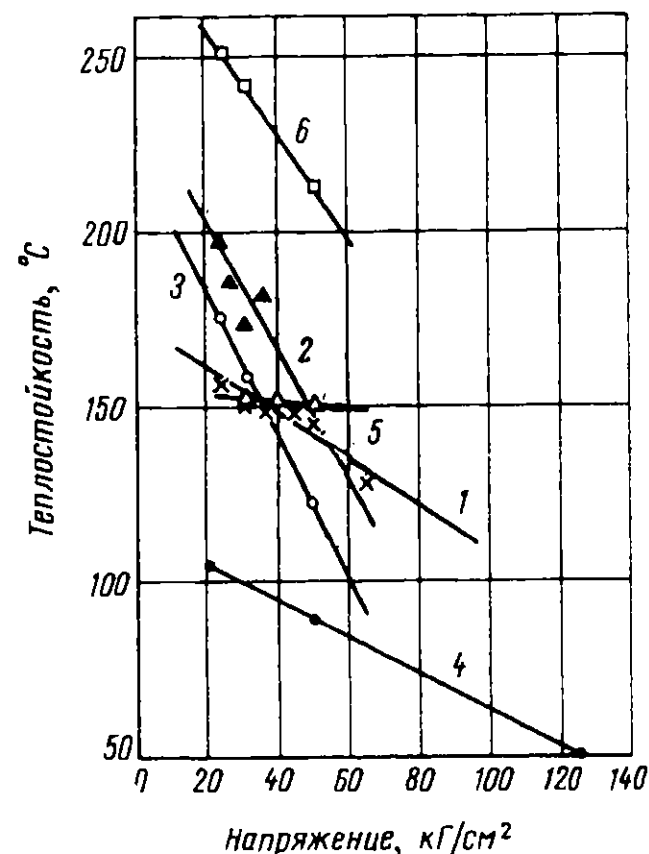


Рис. 28. Зависимость теплостойкости пластмасс от напряжения при изгибе [70]

1 — К-17-38; 2 — СКНС-5 (фенопласт опытный); 3 — ФКПМ-15; 4 — ФКПМ-10; 5 — стеклотекстолит; 6 — волокнит

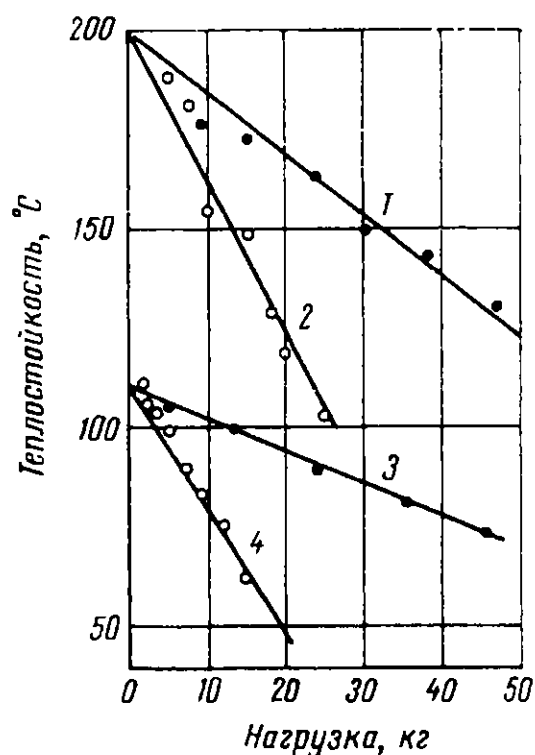


Рис. 29. Зависимость теплостойкости от нагрузки [70]

1, 2 — ФКП-25; 3, 4 — полиметилметакрилат; 1, 3 — при вдавливании шарика; 2, 4 — при вдавливании цилиндрической иглы

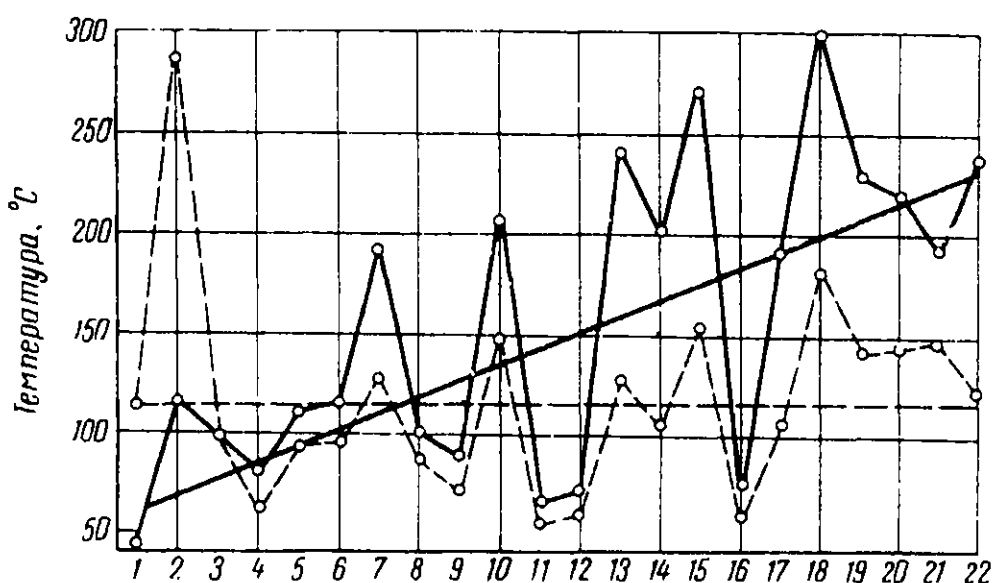


Рис. 30. Диаграмма теплостойкости материалов, испытанных при вдавливании цилиндрической иглы под нагрузками [70]: одинаковыми (сплошные линии) и пропорциональными модулю (прерывистые линии). Значения модулей указаны в скобках (кг/мм²)

1 — полиэтилен ВД (14); 2 — фторопласт-4 (17); 3 — винипласт (58); 4 — полиамид опытный (116); 5 — полиамид АК-7 (130); 6 — полистирол (140); 7 — ФКП-1 (146); 8 — полиметилметакрилат (170); 9 — полиэфирная смола ПН-1, отвержденная с гидроперекисью изопропилбензола (180); 10 — ФКПМ-10 (190); 11 — эпоксидная смола ЭД-5, отвержденная с полиэтиленполиамином (200); 12 — эпоксидная смола ЭД-6, отвержденная с полиэтиленполиамином (210); 13 — ФКПМ-15 (220); 14 — АТМ-1, фенопласт с графитовым наполнителем (230); 15 — СКНС-5, фенопласт опытный (300); 16 — СН-28, сополимер стирола с нитрилом акриловой кислоты (300); 17 — ФКП-25 (300); 18 — волокнит (350); 19 — ФКПМ-15Т (350); 20 — К-20-2 (440); 21 — К-211-3 (550); 22 — аминопласт (600)

## Теплостойкость полимерных материалов при различных нагрузках

Полимерный материал	Модуль $\epsilon$ , кг/м <sup>2</sup>	Теплостойкость, °С		Изменение теплостой- кости, $T_{\epsilon} - T_P$
		при постоян- ной нагрузке, 15 кг, $T_P$	при нагрузке $P = 0,1 \epsilon$ $T_{\epsilon}$	
Полиэтилен (низкой плотности)	14	56	142	86
Полиамид . . . . .	116	61	63	2
Фторопласт-4 . . . . .	17	83	260	177
Полиметилметакрилат . . . . .	170	96	100	4
Поливинилхлорид (винипласт)	58	96	102	6
Полистирол . . . . .	140	101	108	7
Поли-ε-капронамид . . . . .	42	102	180	78
Карбамидный полимер . . . . .	600	182	110	-72

В табл. 11 приведены результаты определения теплостойкости при постоянной нагрузке путем вдавливания цилиндрической иглы, а также при нагрузке, равной 0,1 модуля [70]. Мы видим значительные изменения теплостойкости в зависимости от метода определения, особенно у наиболее мягких (полиэтилен, фторопласты) и наиболее жестких материалов (аминопласт, К-211-3).

Для точного определения теплостойкости следует снимать термомеханические кривые при малых нагрузках. Если снимать при больших нагрузках, то наблюдается значительное отклонение результатов определения, как это показано на рис. 31. Ратнер и др. [70] предложили обозначать коэффициентом теплостойкости изменение какого-либо свойства полимера с температурой

$$K = \frac{\chi_T}{\chi_{20}},$$

где  $\chi_T$  — свойство материала (прочность, модуль, остаточная деформация, жесткость, гистерезис и т. п.) при температуре  $T$ ;  $\chi_{20}$  — это же свойство при 20°С. Коэффициент  $K$  характеризует величину изменения этого свойства с температурой.

В ряде отраслей техники существенное значение имеет относительное изменение прочности при повышенных температурах, обозначаемое как температуростойкость. Особенно широко это понятие применяется в области каучуков и химических волокон.

На рис. 32 показано изменение коэффициента температуростойкости текстолита при различных температурах; температуростойкость текстолита при

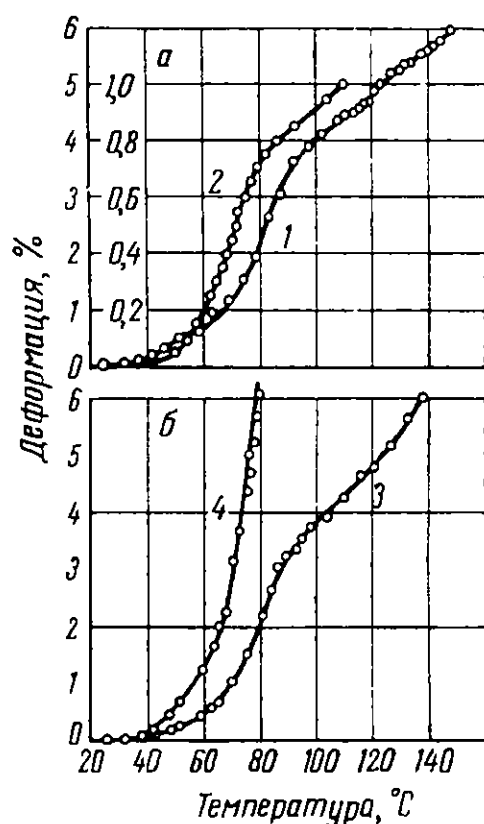


Рис. 31. Термомеханические кривые, полученные [70]:

а — при стандартных нагрузках: 1 — для К-17-36 на приборе Мартенса (левая шкала), 2 — для полиэфирной смолы на приборе Вика (правая шкала); б — для фенолита РСТ на приборе Мартенса: 3 — при нагрузке 50 кг/см<sup>2</sup>; 4 — при нагрузке 110 кг/см<sup>2</sup>

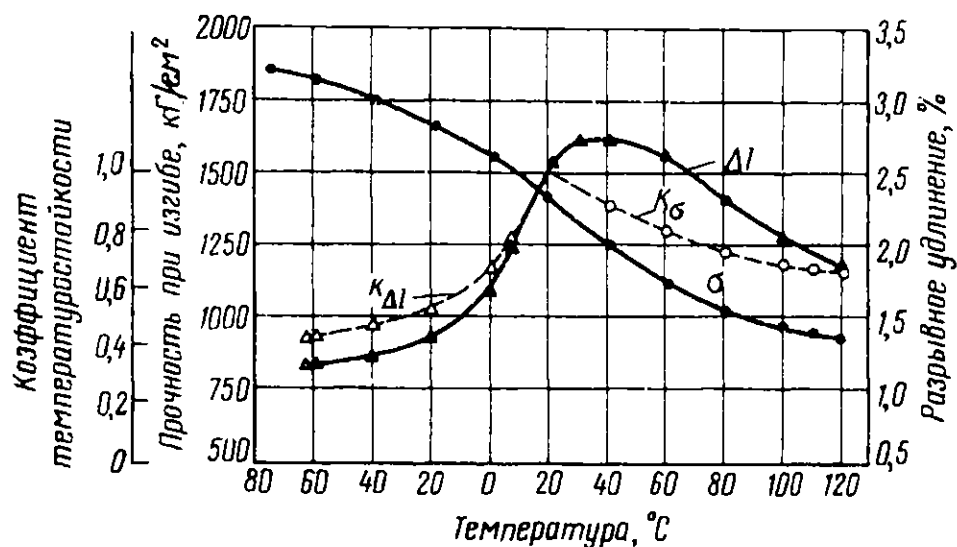


Рис. 32. Температурные зависимости для текстолита [70]:

$\sigma$  — прочность при статическом изгибе;  $K\sigma$  — соответствующий коэффициент теплостойкости;  $\Delta l$  — разрывное удлинение;  $K\Delta l$  — соответствующий коэффициент морозостойкости

60°С составляет 0,8. Из этого рисунка видно также, что с повышением температуры происходит падение прочности при статическом изгибе, уменьшение коэффициента теплостойкости и разрывного удлинения.

## ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Под термостойкостью мы будем понимать ту температуру, при которой начинается химическое изменение полимера.

Химические процессы, протекающие при высоких температурах, сопровождаются термической деструкцией или структурированием полимеров, а в присутствии кислорода и воды окислительными и гидролитическими превращениями. Последние сильно ускоряют разрушение полимера, что отрицательно сказывается на физических свойствах изделий и на их механической прочности. Таким образом, термостойкость определяет тот температурный предел, выше которого уже не может быть использована теплостойкость полимера, даже если мы сумеем поднять последнюю до более высокой температуры.

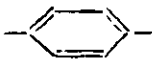
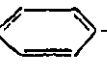
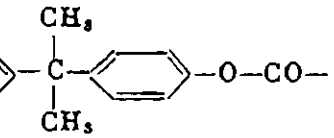
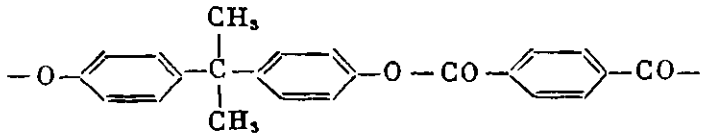
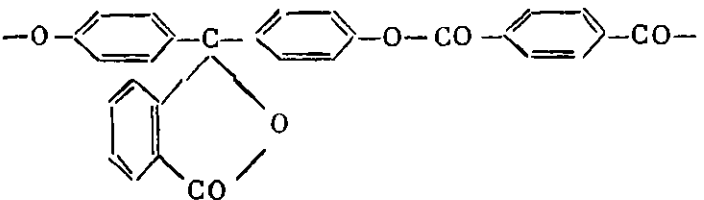
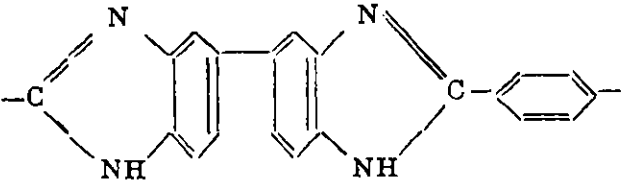
Сначала остановимся на взаимосвязи теплостойкости и термостойкости полимеров, затем рассмотрим методы определения термостойкости и зависимость термостойкости от строения звена и структуры макромолекулы полимеров.

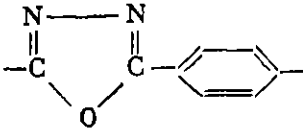
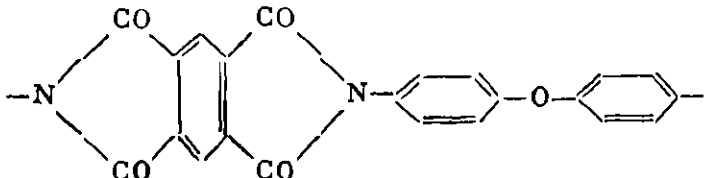
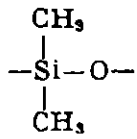
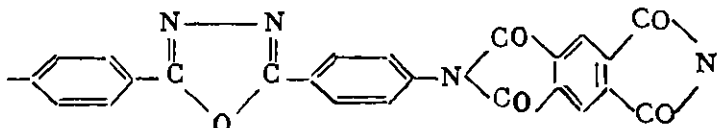
Для полной характеристики полимера крайне интересно знать, какой температурный интервал имеется между его теплостойкостью и термостойкостью. Практическая возможность изготовления изделий из полимера находится в зависимости от величины этого температурного интервала. Знание этой величины очень важно для правильного построения технологии процессов переработки. Теплостойкость линейных полимеров в большинстве случаев ниже, чем их термостойкость, т. е. температуры стеклования и размягчения лежат ниже температуры разложения.

Однако в случае сшитых полимеров, а также полимеров с очень жесткими цепями макромолекул, картина меняется и теплостойкость может оказаться выше, чем термостойкость. В табл. 12 приведены значения теплостойкости и термостойкости для некоторых полимеров.

Из табл. 12 видно, что разность между термостойкостью и теплостойкостью полимеров имеет неодинаковую величину у разных полимеров. У большинства виниловых полимеров эта разность достаточно велика и представляет собой тот температурный интервал, в котором можно перерабатывать полимер без его разрушения. Чем этот интервал у полимера меньше и чем выше он расположен, тем труднее перерабатывается такой

## Сравнение теплостойкости и термостойкости некоторых полимеров

Полимер	Формула звена	Теплостой- кость, °C		Термостой- кость $T_g$ , °C	$T_g - T_{разм.}$ , °C
		Т. стекл.	Т. раз- мягч.		
Политетрафтор- этилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	-112	330	400	70
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-21	125	320	195
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $ \text{CH}_3$	-20	145	310	155
Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $ \text{C}_6\text{H}_5$	80	80	310	230
Поливинил- хлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	80	95	170	75
Поливинил- фторид	$-\text{CH}_2-\text{CHF}-$	41	200	350	150
Поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $ \text{OH}$	85	200 (разл.)	200	0
Поливинилаце- тат	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $ \text{OCOCH}_3$	28	44	366	322
Полиметилмет- акрилат	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ $ \text{CH}_3$ $ \text{COOCH}_3$	72	115	280	165
Целлюлоза	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3-$	—	200 (разл.)	200	0
Поли- <i>п</i> -фени- лен		—	800 (разл.)	800	0
Поли-ε-капрон- амид	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$	40	210	360	150
Полиэтиленте- рефталат	$-\text{O}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ 	80	248	380	132
Поликарбонат диана	$-\text{O}-$  $-\text{O}-\text{CO}-$	140	223	380	357
Полидиантере- фталат	$-\text{O}-$  $-\text{O}-\text{CO}-$	—	350	400	50
Полифенолфта- леинтерепталат	$-\text{O}-$  $-\text{O}-\text{CO}-$	270	320	450	130
Поли- <i>п</i> -фени- ленбензимида- зол		—	550 (разл.)	550	0

Полимер	Формула звена	Теплостой- кость, °С		Термостой- кость $T_0$ , °С	$T_0 - T_{разм.}$ , °С
		Т. стекл.	Т. раз- мягч.		
Поли- <i>п</i> -фени- леноксидиазол		—	350	430	80
Поли-(4,4'-ди- фенилоксид)пи- ромеллитимид		345	385	480	95
Полидиметил- силоксан		—120	—55	350	405
Поли-[4,4'-ди- фенил-2,5-окса- диазол]пи- ромеллитимид		450	450	500	50

полимер литьем и другими способами, требующими перехода его в расплавленное состояние.

Однако у ряда полимеров он равен нулю и тогда переработка их через расплав невозможна.

### Способы определения термостойкости

Термостойкость характеризует химическую устойчивость полимера при высоких температурах в вакууме, атмосфере инертного газа (азота, гелия, аргона и т. п.) или в атмосфере воздуха. В последнем случае правильнее говорить о термоокислительной стойкости полимера. Далее мы подробнее рассмотрим эти понятия и их значение. Но сначала остановимся на характеристике способов, применяемых для определения термостойкости.

Термостойкость определяется тем температурным пределом, при котором начинается термическая или термоокислительная деструкция полимера, сопровождающаяся выделением летучих продуктов. Вследствие этого имеет место потеря в весе исследуемого образца полимера, что лежит в основе термогравиметрического анализа полимеров (ТГА). Та температура, при которой наблюдается уменьшение веса полимера, характеризует его термостойкость.

Динамический термогравиметрический анализ полимеров производят на различных приборах, в основе которых лежат весы. Навеска исследуемого вещества помещается на чашку весов и нагревается с определенной скоростью. Для этой цели используют дериватограф системы Паулик, Паулик и Эрдеи [59, 94] (Венгрия), весы системы «Эрауд электроник термобаланс» (США) [95], термовесы В-60 фирмы ДАМ (Франция) [86] и др.

На рис. 33 показаны термогравиметрические кривые, непосредственно получаемые на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдеи [59, 94] (Венгрия). На этом рисунке имеются четыре кривые. Однако в таком виде этот график неудобен для использования и поэтому более целесообразно изображать его в виде кривых, приведенных на рис. 34. В этом случае по оси абсцисс откладывается температурная шкала.

На рис. 35 приведена термогравиметрическая кривая для дитоллфосфината цинка, полученная на термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция), а на рис. 36 — та же кривая, приведенная к обычному виду.

Кривые изменения веса и дифференциального термического анализа можно разделить и привести на отдельных графиках, как это показано на рис. 37—39. Каждый из этих рисунков по-своему характеризует процесс термического поведения полимера. На практике чаще всего мы встречаем изображение результатов динамического термогравиметрического анализа полимера, показанное на рис. 36 и 37. Оно наиболее наглядно характеризует поведение полимера. При более детальном изучении процесса термической деструкции полимера пользуются графиками, приведенными на рис. 34, 38, 39.

Иногда вместо веса остатка образца на оси наносят обратные величины — потери веса полимера (вес летучих) и тогда кривая динамического термогравиметрического анализа имеет вид, показанный на рис. 40 и 41. Кривая потери в весе исследуемого образца в зависимости от скорости нагревания может иметь различный вид (см. рис. 42 и 43). Как видно из этих рисунков, чем больше скорость нагревания, тем выше термостойкость полимера. При обычных исследованиях оптимальная скорость нагревания при термогравиметрическом анализе лежит около 3—4 град/мин.

Динамический термогравиметрический анализ можно проводить в вакууме, а также в атмосфере азота, гелия, аргона и других инертных газов, или же на воздухе. При нагревании в вакууме или инертной

Рис. 34. Нормальный график исследования полиэтилена высокого давления на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдеи [59]:

1 — кривая динамического термогравиметрического анализа; 2 — кривая дифференциального термогравиметрического анализа; 3 — кривая дифференциального термического анализа  
Скорость нагревания 2,8 град/мин в атмосфере воздуха

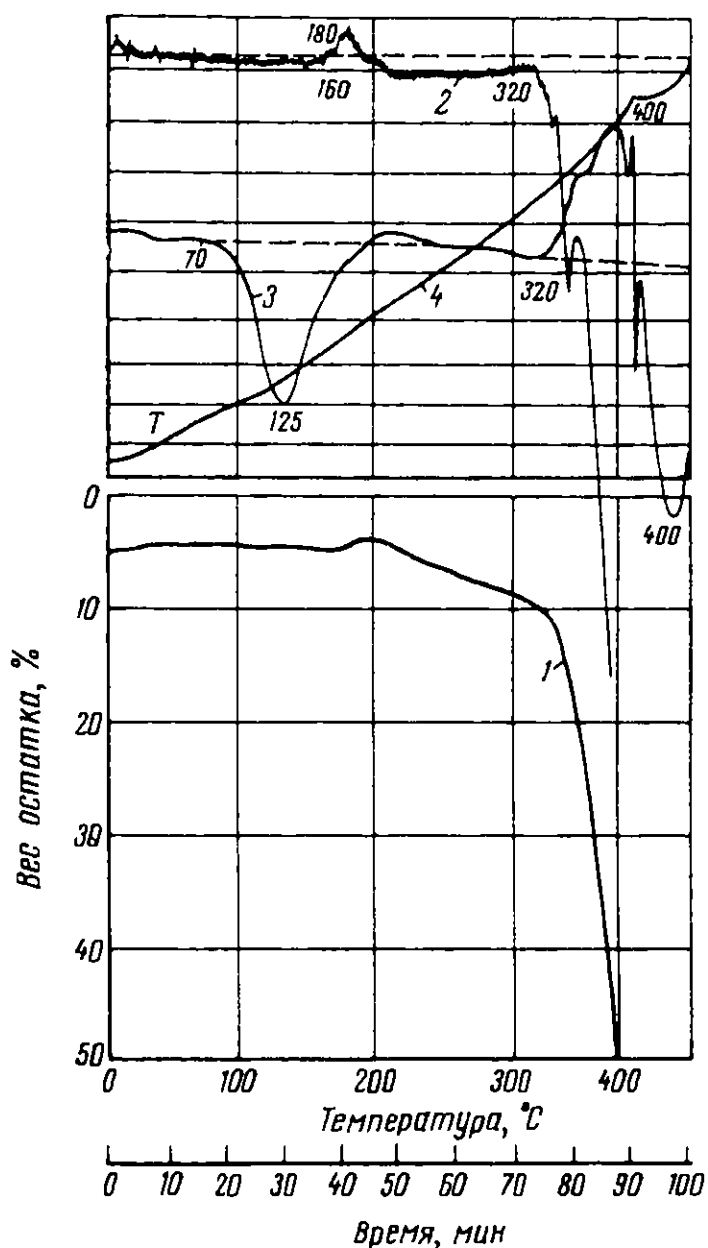
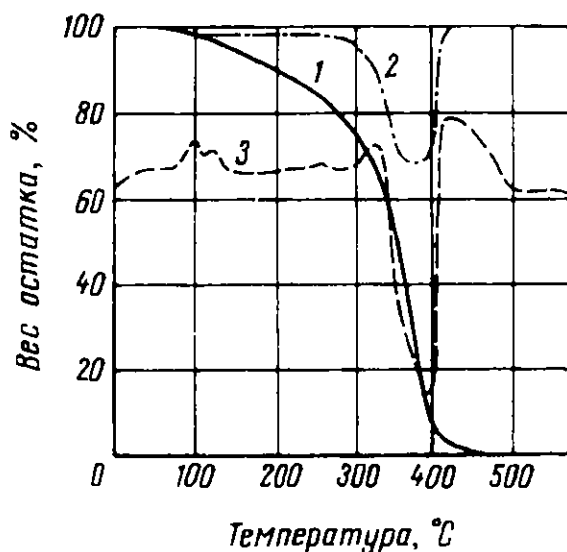


Рис. 33. Исследование полиэтилена на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдеи [59, 94]:

1 — термогравиметрическая кривая; 2 — кривая дифференциального термогравиметрического анализа; 3 — кривая дифференциального термического анализа; 4 — кривая подъема температуры





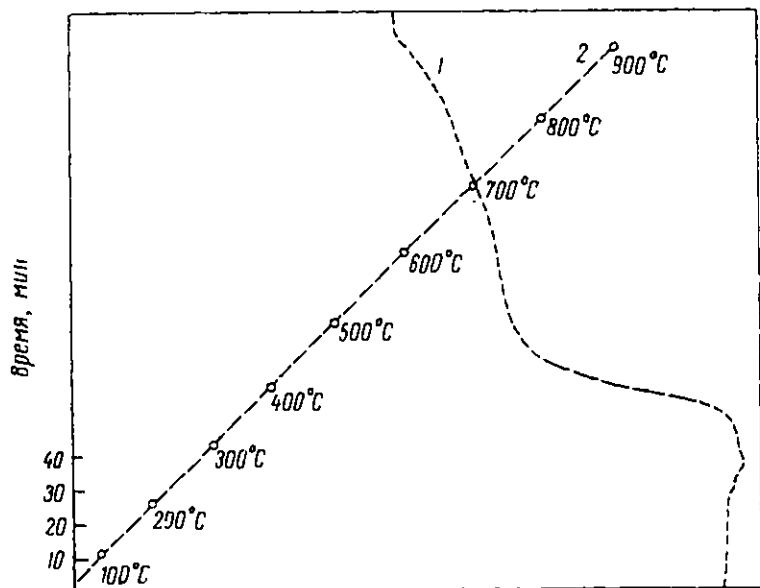


Рис. 35. Термогравиметрическая кривая для дитиолилфосфината цинка, полученная непосредственно на термовесах В-60 фирмы ДАМ (Франция)

1 — кривая изменения веса остатка со временем;  
2 — кривая подъема температуры

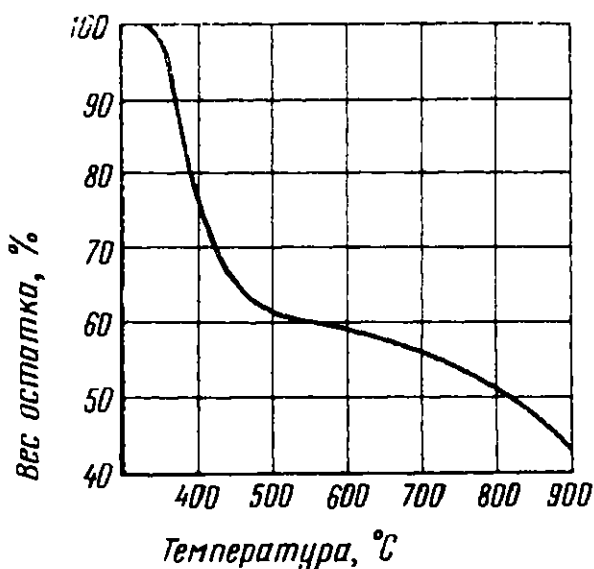


Рис. 36. Термогравиметрическая кривая для дитиолилфосфината, приведенная к обычному виду

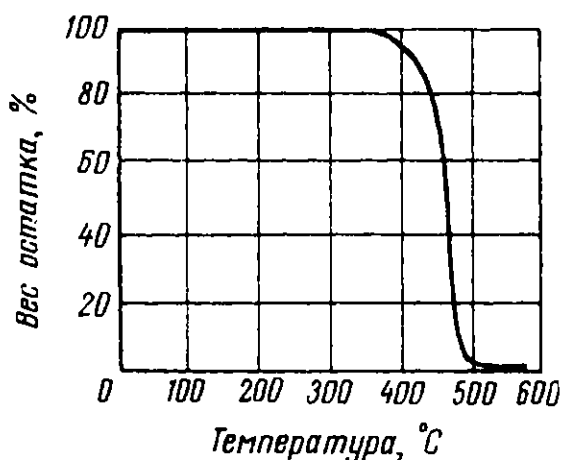


Рис. 37. Динамический термогравиметрический анализ полипропилена [96]

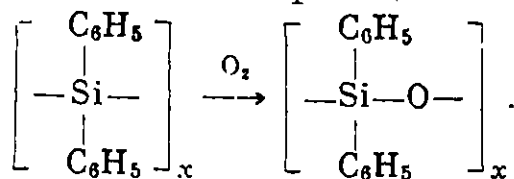
Скорость нагревания 1 град/мин в атмосфере азота

атмосфере происходит лишь термический распад полимеров. В атмосфере воздуха большую роль играют окислительные превращения. Поэтому результаты динамического термогравиметрического анализа в разных условиях обычно сильно отличаются: термостойкость, определенная в присутствии кислорода воздуха, всегда ниже, чем в инертной атмосфере, как это можно видеть на рис. 44.

На этом рисунке приведена термогравиграмма для полихлорсалина [102]. Как видно из рисунка, начало потери веса и весь процесс термического распада в присутствии кислорода протекает гораздо быстрее.

Это различие проявляется также и на кривых дифференциального термического анализа. На рис. 45 приведены результаты дифференциального термического анализа для полиэтилена низкого давления. На кривой, полученной в атмосфере азота, имеются только два эндотермических пика, в то время как на кривой, полученной на воздухе, помимо этих пиков, имеются два экзотермических пика, обозначенных стрелками, которые указывают на протекание окислительных превращений.

У некоторых полимеров при нагревании в атмосфере воздуха образуются нелетучие продукты окисления и тогда вместо потерь в весе имеет место увеличение веса взятой навески. Подобная картина наблюдается у полиэтилена (см. рис. 33), а также у полисиланов. На рис. 46 приведены результаты термогравиметрического анализа полидифенилсилилена. На первом этапе нагревания образца преобладают окислительные превращения, в результате которых полисилан превращается в полисилоксан по реакции:



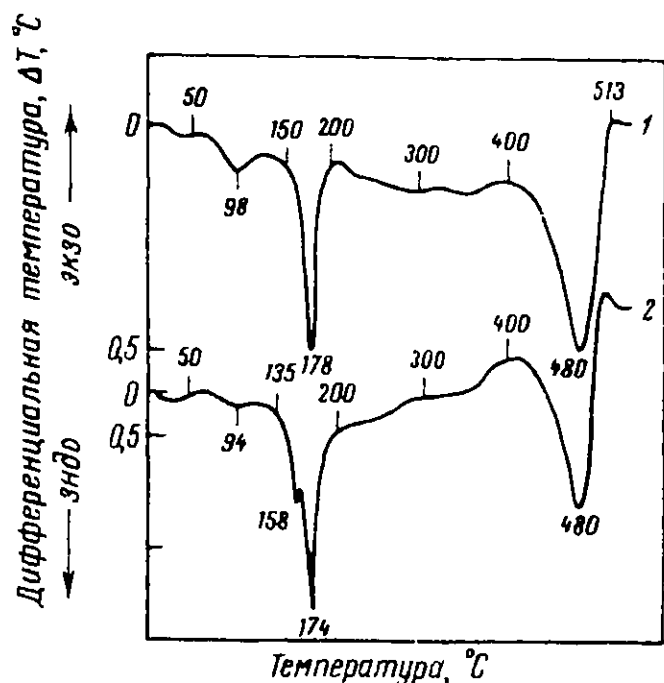


Рис. 38. Дифференциальный термический анализ полипропилена [97]:

1 — полимер в виде блока; 2 — полимер в виде вытянутого волокна

Скорость нагрева 10 град/мин, в атмосфере азота

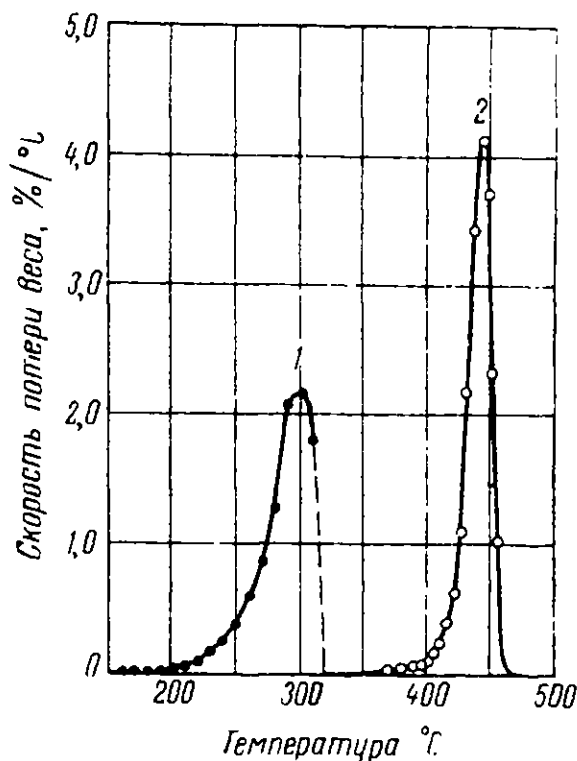


Рис. 39. Дифференциальный термогравиметрический анализ парафина (1) и полиэтилена (2) (в атмосфере азота) [98]

При дальнейшем повышении температуры до 500° С и выше происходит образование летучих продуктов, что приводит к понижению веса исследуемого образца.

Следует отметить большое влияние неорганических примесей на термостойкость полимера [103]. На рис. 47 и 48 показано изменение термостойкости целлюлозы, обработанной огнестойкими пропитками. Как мы видим, неорганические соли сильно снижают термостойкость целлюлозы.

Влияние различных оснований на термостойкость фторсиликонов показано на рис. 49. Из рисунка видно, что наличие едкого кали в полимере сильно снижает температуру распада последнего [104].

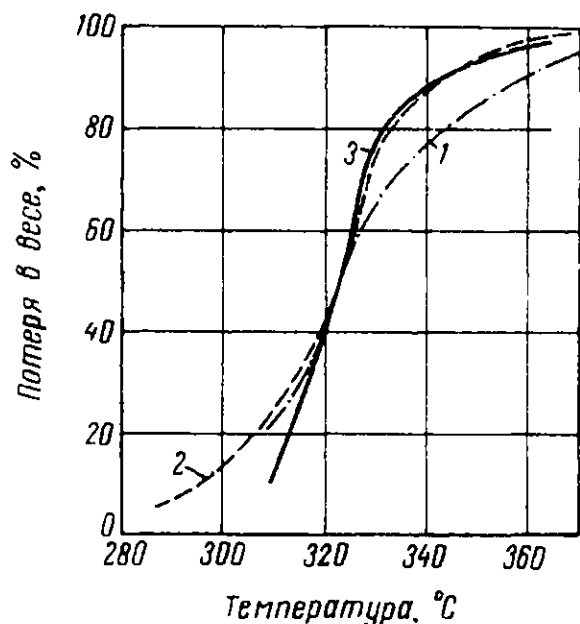


Рис. 40. Изотермический термогравиметрический анализ синтетического полиизопрена (1), натурального каучука (цис-полиизопрен) (2) и гуттаперчи (транс-полиизопрен) (3) (в атмосфере азота) [99]

Нагревание в вакууме в течение 30 мин.

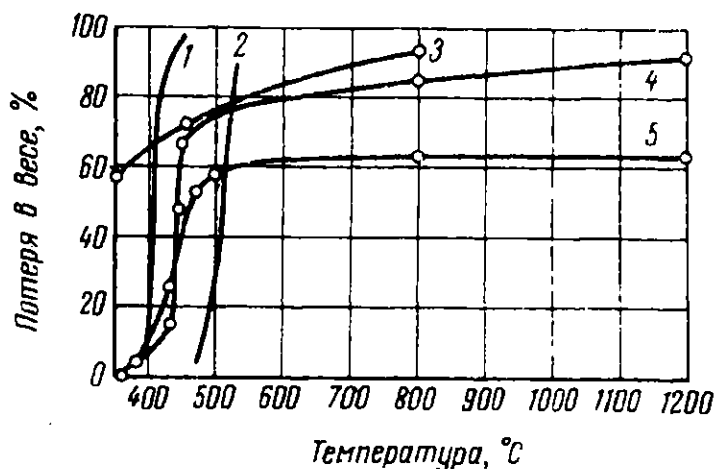


Рис. 41. Изотермический термогравиметрический анализ полиметилена (1), политетрафторэтилена (2), полиакрилонитрила (3), поливинилиденфторида (4) и политривинилбензола (5) [100]

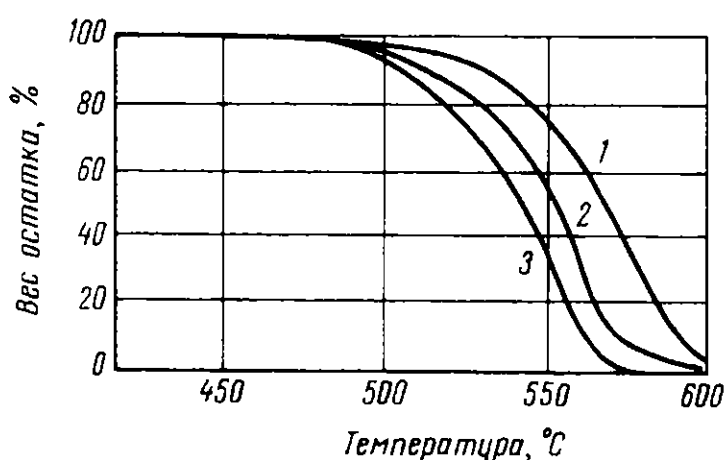


Рис. 42. Динамический термогравиметрический анализ политетрафторэтилена при различной скорости нагревания (град/мин) [101]:

1 — 4; 2 — 2; 3 — 1

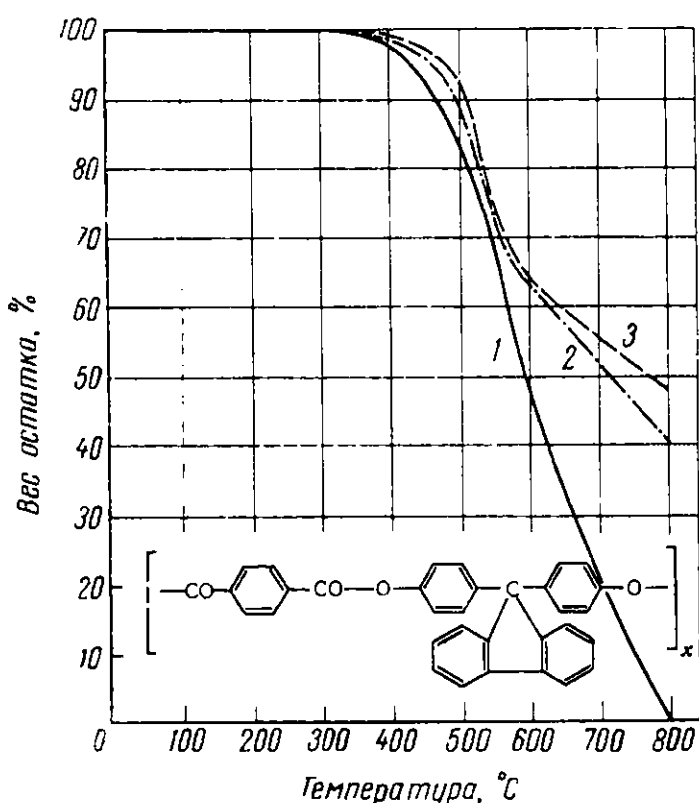
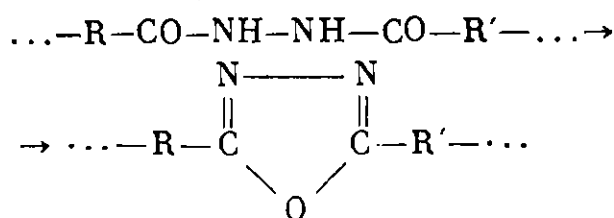


Рис. 43. Динамический термогравиметрический анализ полиарилата при различной скорости нагревания (град/мин):

1 — 4; 2 — 8,3; 3 — 18

У некоторых полимеров при проведении динамического термогравиметрического анализа потеря в весе начинается уже при довольно низких температурах. Обычно это связано с удалением гигроскопической воды или с протеканием реакций, приводящих к образованию воды или других летучих продуктов. На рис. 50 приведены термогравиметрические кривые для полигидразидов (кривые 1 и 3) и полиоксадиазола (кривая 2). Как видно из этого рисунка, характер кривых 1 и 2 разный. Это связано с тем, что на первой стадии происходит циклизация полигидразидов, протекающая с отщеплением воды по уравнению:



В результате этого образуются полиоксадиазолы, которые, как показывает кривая 3, совсем по-другому ведут себя при нагревании.

Большое значение имеет форма исследуемого образца. Так, на результат динамического термогравиметрического анализа пленок сильно влияет их толщина. На рис. 51 показано, как изменяется кривая потери в весе для пленок различной толщины [106]; потеря в весе меньше у толстых пленок.

На результате исследования термостойкости полимера сказывается также конструкция прибора, так как от нее зависит различие в температуре образца и показаниях термопары.

Величина вакуума играет существенную роль, как это показано на рис. 52 для политетрафторэтилена. При этом надо отметить, что присутствие паров мономера, по-видимому, несколько замедляет разложение (кривая 3). В то же время в атмосфере инертного газа, при непрерывном удалении продуктов пиролиза, процесс протекает так же быстро, как и в вакууме [106]. Разница между температурой разложения в вакууме и азоте при изотермических условиях невелика и составляет около 30° С, в то время как при непрерывном повышении температуры (5 град/мин) разница достигает 60° и более, как это видно на рис. 53, где приведены данные термогравиметрического анализа полиметилметакрилата [106].

Термостойкость полимеров исчерпывающим образом характеризуется кривой динамического термогравиметрического анализа (ТГА),

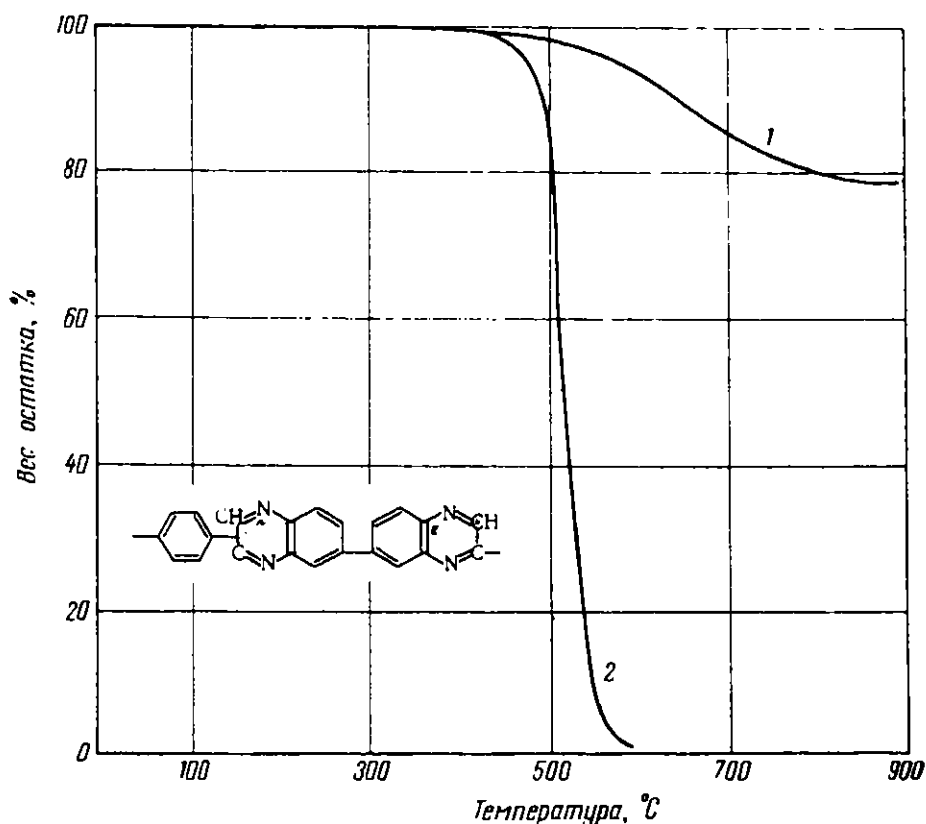


Рис. 44. Динамический термогравиметрический анализ поли-[2,2'-(1,4-фенилеи)-6,6'-дихиноксалина] [102]:

1 — в атмосфере азота; 2 — в атмосфере воздуха. Скорость нагрева 1,5 град/мин

Рис. 45. Дифференциальный термический анализ полиэтилена низкого давления [98]:

1 — в атмосфере воздуха;  
2 — в атмосфере азота

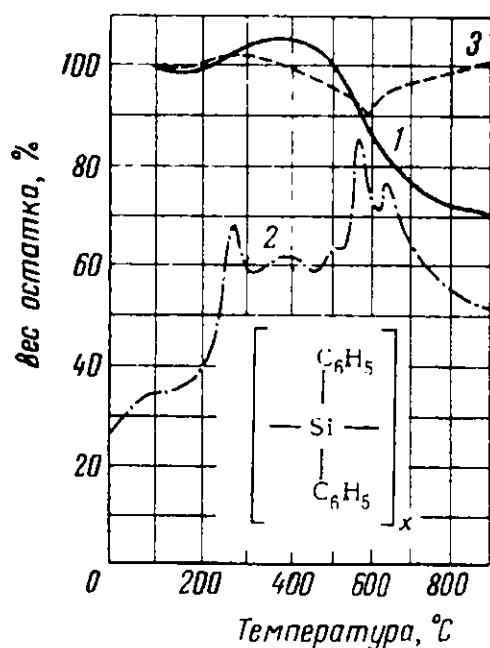
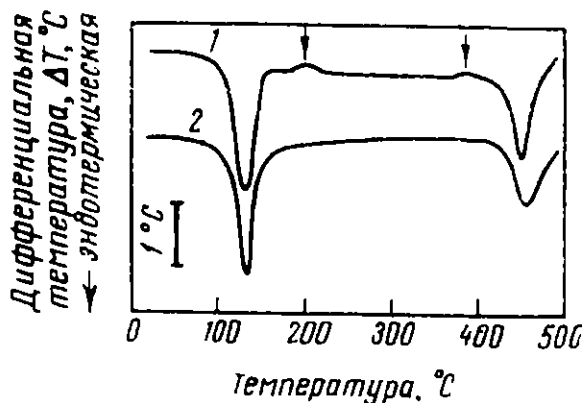


Рис. 46. Динамический термогравиметрический анализ полидифенилсилилена:

1 — термогравиметрический анализ; 2 — дифференциальный термический анализ; 3 — дифференциальный термогравиметрический анализ

Скорость нагрева 9 град/мин, в атмосфере воздуха

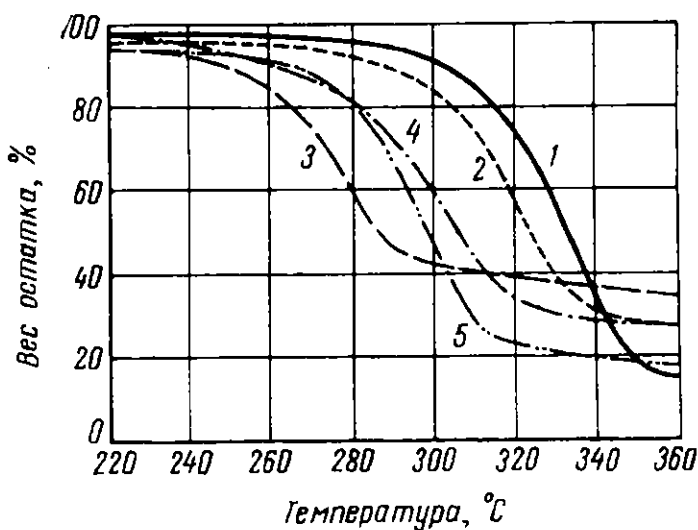


Рис. 47. Динамический термогравиметрический анализ α-целлюлозы, предварительно обработанной следующими огнестойкими пропитками [103]:

1 — исходная целлюлоза; 2 — 2%  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 3 — 2%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; 4 — 2%  $\text{KHCO}_3$ ; 5 — 2%  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Нагревание в вакууме

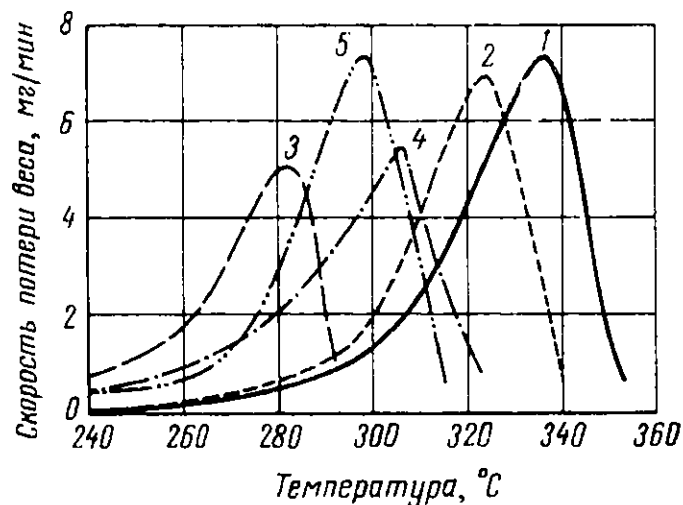


Рис. 48. Дифференциальный термогравиметрический анализ  $\alpha$ -целлюлозы, предварительно пропитанной следующими огнестойкими веществами [103]:

1 — исходная целлюлоза; 2 — 2%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 3 — 2%  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; 4 — 2%  $\text{KHSO}_3$ ; 5 — 2%  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Нагревание в вакууме

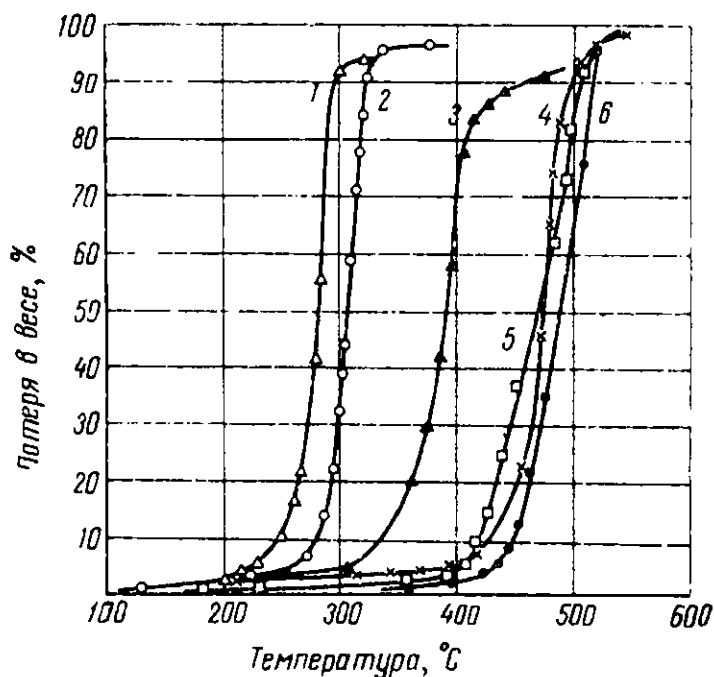


Рис. 49. Влияние примесей основного характера на термостойкость фторсиликонов:

1 — фторсиликон В + 0,75% КОН; 2 — фторсиликон А; 3 — фторсиликон А + 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 — фторсиликон А, нейтрализованный разбавленной  $\text{HCl}$ , промытый водой и высушенный; 5 — фторсиликон А, промытый и высушенный; 6 — фторсиликон В

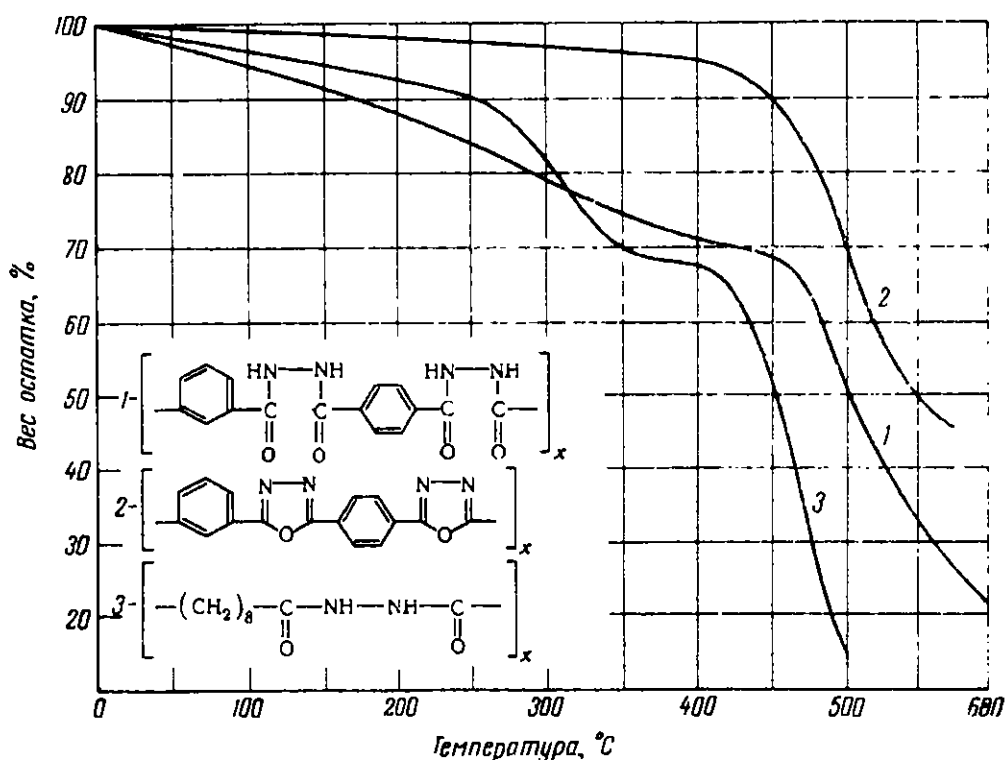


Рис. 50. Динамический термогравиметрический анализ полигидразидов и полиоксадиазолов [105]

1 — поли[(1,3-фенилен)(CO)(1,4-фенилен)дигидразид]; 2 — поли[(1,3-фенилен)(CO)(1,4-фенилен)диоксадиазол]; 3 — поли-[(октаметилен)гидразид]

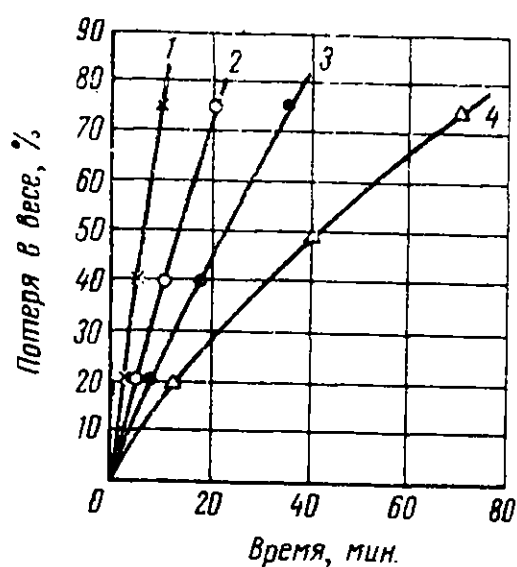


Рис. 51. Потеря веса пленок из полипропилена различной толщины (мм) [106]:

1 — 0,05; 2 — 0,127; 3 — 0,254; 4 — 0,508

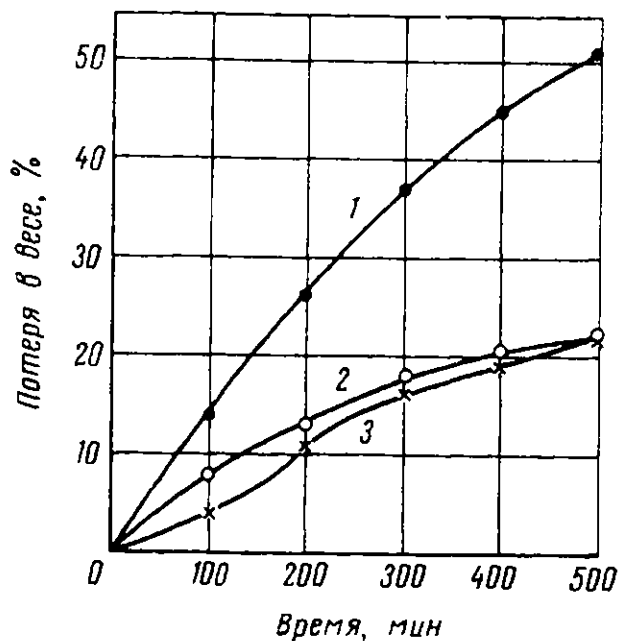


Рис. 52. Влияние глубины вакуума на процесс термического распада политетрафторэтилена (мм рт. ст.) [106]:

1 — 10<sup>-2</sup>; 2 — 35; 3 — 35 мм рт. ст. в присутствии примеси тетрафторэтилена

получаемой с помощью различных весов. Однако сведения, даваемые кривой ТГА, необходимо выразить в каких-либо цифровых индексах. С этой целью нередко применяют цифровые величины, характеризующие различные точки кривой ТГА. На рис. 54 показаны точки, соответствующие температурам, чаще всего применяемым для характеристики термостойкости полимеров. Это температуры, при которых либо начинается потеря в весе ( $T_0$ ), либо достигается определенная величина этих потерь: 10% ( $T_{10}$ ), 20% ( $T_{20}$ ), 30% ( $T_{30}$ ), 50% ( $T_{50}$ ) и т. п. В табл. 13 приведены температуры разложения на разной стадии для некоторых полимеров.

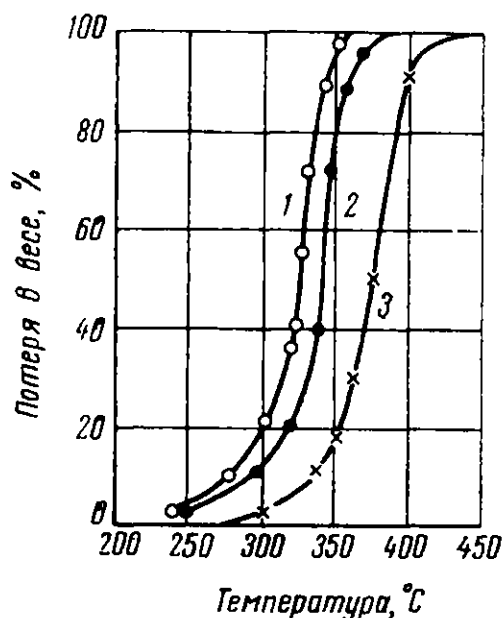


Рис. 53. Скорость разложения полиметакрилата в зависимости от условий [106]:

1 — в вакууме < 10<sup>-4</sup> мм рт. ст., при изотермической выдержке в течение 30 мин.; 2 — в атмосфере азота, при изотермической выдержке в течение 30 мин.; 3 — в атмосфере азота при непрерывном повышении температуры со скоростью 5 град/мин

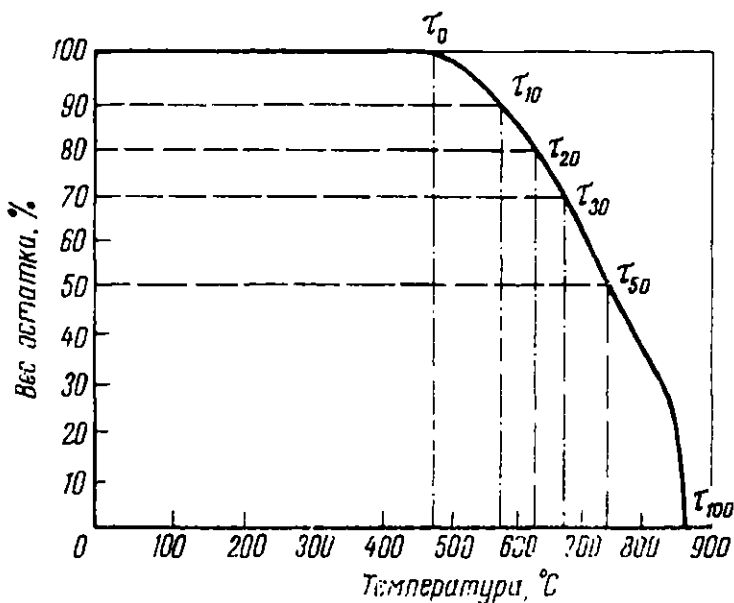


Рис. 54. Характеристические точки термогравиметрической кривой (°C):

$T_0$  — точка начала разложения;  $T_{10}$  — точка 10%-ной потери веса;  $T_{20}$  — точка 20%-ной потери веса;  $T_{30}$  — точка 30%-ной потери веса;  $T_{50}$  — точка 50%-ной потери веса;  $T_{100}$  — точка полного улетучивания полимера ( $\tau = T$ )

Температуры разложения полимеров на основе 4,4'-(2,2-бутилиден)дифенильной кислоты [107]

Второй компонент	В атмосфере азота		На воздухе	
	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_0, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$
Гексаметилендиамин . . . . .	359	437	353	435
4,4'-(2,2-Изопропилиден) дианилин	425	486	374	451
Пиперазин . . . . .	425	465	297	426
Диан (бис-фенол А) . . . . .	430	475	343	413
Поликарбонат диана . . . . .	426	494	367	469

Примечание.  $T_0$  — температура, при которой начинается разложение;  $T_{10}$  — температура, при которой наблюдается 10%-ная потеря в весе.

Можно также характеризовать термостойкость и по потере в весе ( $B$ ) в изотермических условиях при одной определенной температуре. На рис. 55 показаны точки, соответствующие потерям в весе при определенных температурах.

Следует отметить, что употребление только температурного цифрового индекса или только потери в весе характеризует термостойкость неполно.

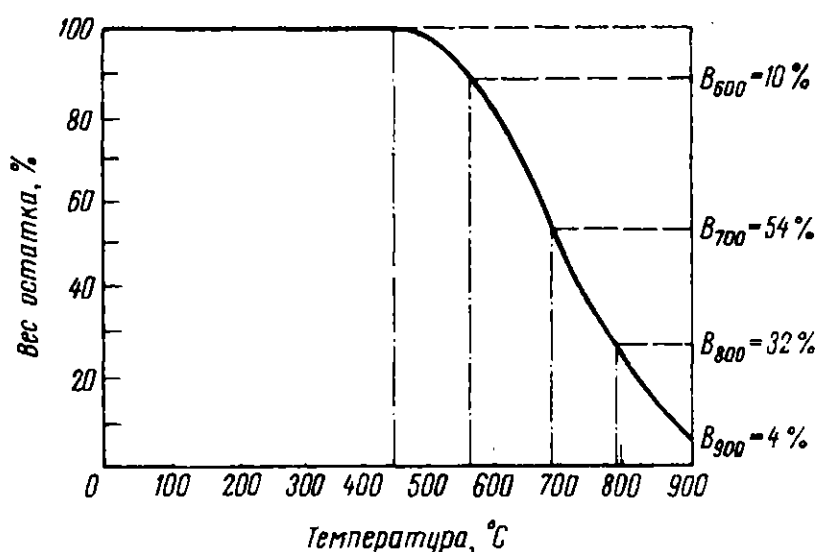


Рис. 55. Термостойкость при определенной температуре (%)

$B_{500}$  — потеря в весе при 500° C;  $B_{600}$  — то же при 600° C;  
 $B_{700}$  — то же при 700° C;  $B_{800}$  — то же при 800° C;  
 $B_{900}$  — то же при 900° C

Это всегда нужно учитывать при употреблении указанных индексов. Однако они имеют несомненное преимущество перед графиками из-за их компактности.

В табл. 14 приведены величины индексов, которые употребляются для характеристики термостойкости ряда полимеров. Получены они с помощью динамического термогравиметрического анализа.

Горовиц и др. [95] предложили для оценки термостойкости полимеров применять «температуру разложения», соответствующую температуре начала потери веса при нагревании.

## Термостойкость некоторых полимеров, определенная по данным динамического термогравиметрического анализа

Полимер	Температура разложения, °C			Потери в весе при определенной температуре, %		
	$T_0$	$T_{10}$	$T_{50}$	$B_{300}$	$B_{400}$	$B_{500}$
Полиэтилен . . . . .	320	375	405	0	40	100
Полипропилен . . . . .	300	340	380	0	3	92
цис-Полибутадиен . . . . .	280	350	410	5	40	—
цис-1,4-Полиизопрен . . . . .	270	296	324	13	—	—
Полистирол . . . . .	310	340	365	0	100	—
Поливинилфторид . . . . .	350	370	390	0	66	4
Поливинилхлорид . . . . .	170	210	270	55	58	60
Целлюлоза . . . . .	280	310	330	10	—	—
Поли-( <i>m</i> -фенилен)-2,5-оксадиазол . . . . .	410	470	550	3	5	30
Политетрафторэтилен	400	450	500	0	10	40

Дойле [108] предложил для характеристики термостойкости полимеров применять температурный индекс, носящий название «интегральная процедурная температура разложения ( $T_{ipdt}$ )». Эта температура определяется как интегральная температура улетучивания половины образца. В табл. 15 приведены величины этой температуры для ряда полимеров.

Таблица 15

 $T_{ipdt}$  для некоторых полимеров [86]

Полимер	$T_{ipdt}$ , °C
Полистирол . . . . .	395
Эпоксиды, отвержденные малеиновым ангидридом . . . . .	405
Полиметилметакрилат . . . . .	345
Полигексаметиленадипинамид . . . . .	419
Политетрафторэтилен . . . . .	555
Сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (Kel-F) . . . . .	410
Сополимер винилиденфторида с перфторпропиленом (Vyton-A) . . . . .	460
Силиконовый каучук . . . . .	505

\*  $T_{ipdt}$  эквивалентно  $T_{50}$ .

Папков и Слонимский [109] разработали методику динамических термогравиметрических исследований полимеров при навесках до 1 мг и предложили метод расчета кинетических параметров реакции деструкции полимеров по данным термогравиметрического анализа.



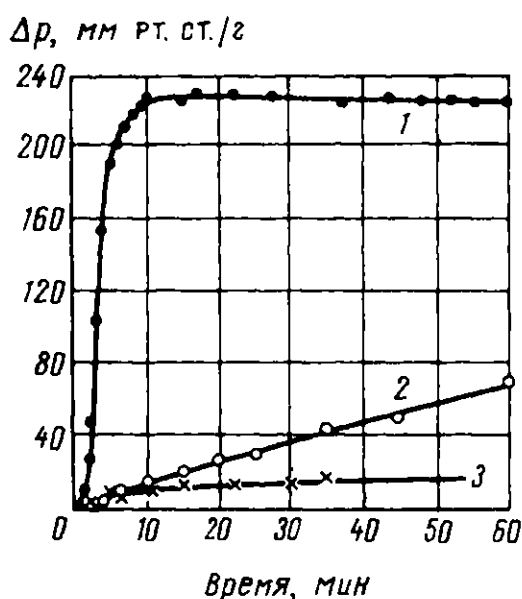


Рис. 56. Скорость термической деструкции некоторых полимеров на основе диана при 400°С, определенная по давлению выделяющихся газов [114]

1 — эпоксидная смола (ЭД-6), отвержденная малеиновым ангидридом; 2 — поликарбонат диана; 3 — полиарилат Д-2 (полидиантерефталат)

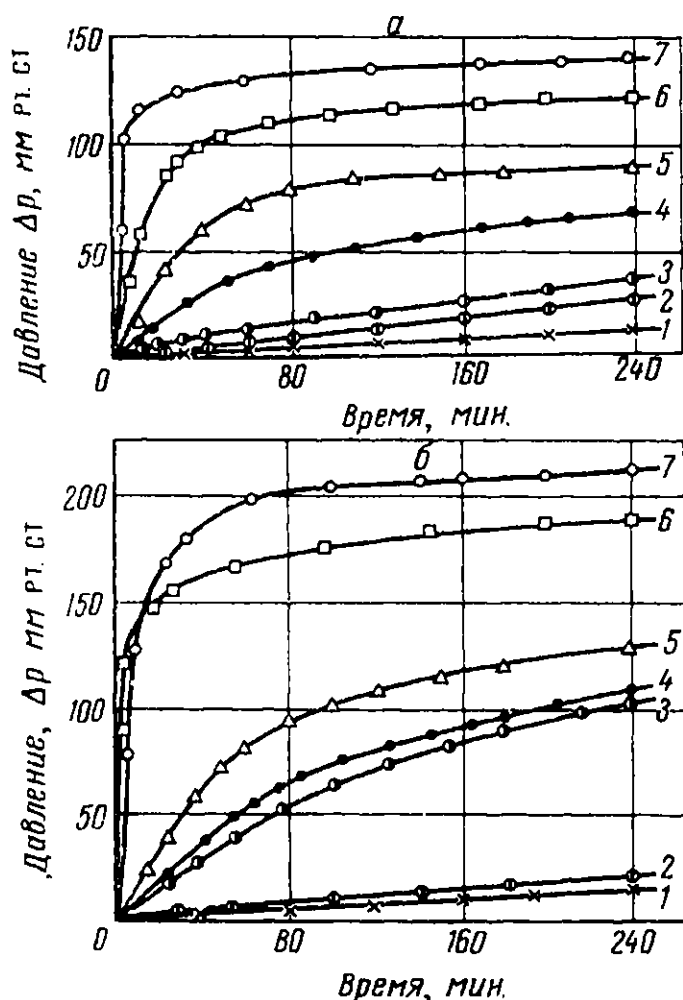


Рис. 57. Кинетика деструкции полиарилатов, определенная по возрастанию давления в закрытой системе [113]

а — полиарилат Ф-2 (полифенолфталеинтерефталат); б — полиарилат Ф-1 (полифенолфталеинизофталат)

Температура нагрева (°С): 1 — 350; 2 — 375; 3 — 400; 4 — 425; 5 — 450; 6 — 475; 7 — 500

Кроме указанных весовых методов, реакция деструкции полимеров может быть исследована методами, основанными на измерении давления газообразных продуктов, образующихся при термическом распаде полимера [110—113]. На рис. 56 показана сравнительная скорость распада трех полимеров. Из приведенных графиков следует, что полиарилат Д-2 является весьма термостойким даже при 400°С [114].

На рис. 57 показана кинетика деструкции полиарилатов, определенная в изотермических условиях по возрастанию давления [113]. Как видно из этого рисунка, полиарилат Ф-2 (терефталевая кислота + фенолфталеин) разлагается значительно медленнее, чем полиарилат Ф-1 (изофталевая кислота + фенолфталеин), поскольку скорость возрастания давления и величина давления для полиарилата Ф-1 имеет большее абсолютное значение. Эти данные говорят о большей термостойкости полиарилата на основе терефталевой кислоты.

Недостаток этого изотермического метода состоит в том, что он не дает представления о всем процессе разложения, особенно на последних его этапах.

Наиболее ценные данные о механизме термического распада полимеров дает исследование жидких и газообразных продуктов, выделяющихся при термодеструкции полимеров.

Ануфриев, Позднякова и Регель [115] сконструировали масс-анализатор с приставкой для термодеструкции полимеров, позволяющий анализировать образующиеся летучие вещества. На рис. 58 показана схема масс-анализатора с приставкой для термодеструкции.

Анализ летучих продуктов можно производить как масс-спектрометрическим методом [115—117], так и с помощью хроматографии [118].

Предложен новый метод электротермического анализа термореактивных полимеров, позволяющий получить новые данные о механизме разложения сложных полимеров и определить энергию активации распада [119].

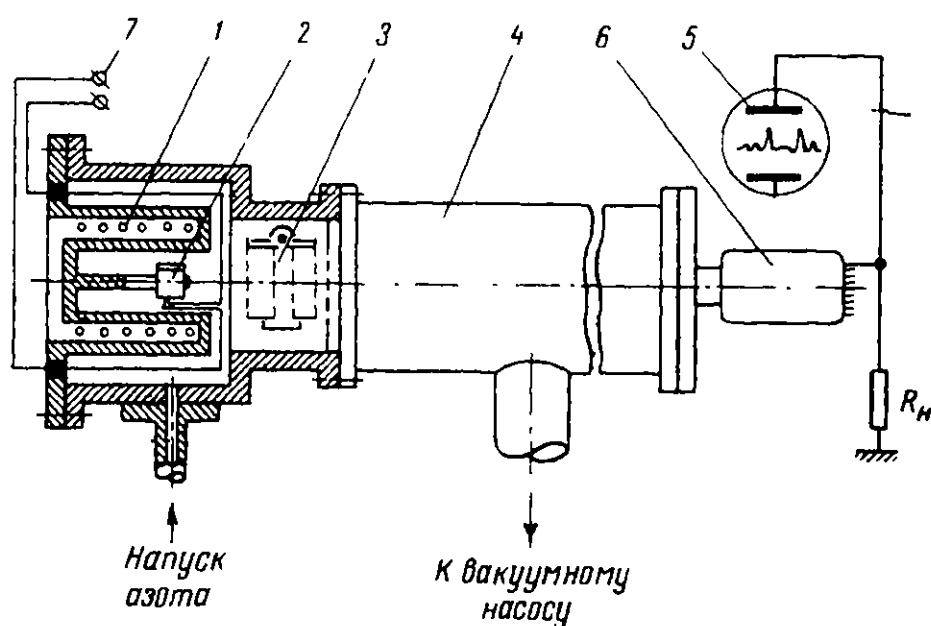


Рис. 58. Схема масс-анализатора с приставкой для термодеструкции [115]

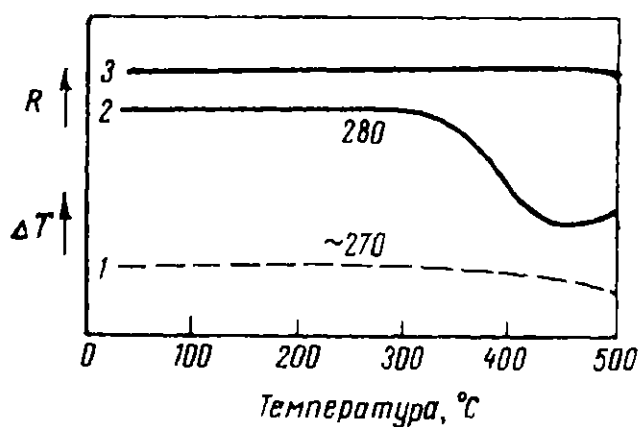
1 — нихромовая печь; 2 — тигель; 3 — ионный источник; 4 — пространство дрейфа; 5 — масс-спектр; 6 — электронный умножитель; 7 — термопара

Шью [14] сконструировал установку для одновременного проведения дифференциального термического анализа и динамического электротермического анализа. Благодаря применению специальной ячейки в этой установке можно определять и теплосодержание и электропроводность как функции температуры для одного и того же образца полимера. Эта методика обеспечивает большую точность при изучении термостойкости полимеров, чем обычные методы дифференциального термического анализа.

На рис. 59 приведена ДТА — ЭТА-термограмма полиимида, на которой ясно виден широкий эндотермический пик в пределах температур примерно от 270 до 460° С.

Рис. 59. Дифференциальный термический и электрометрический анализ (ДТА — ЭТА) полиимида SP [14]

1 — кривая разности температур;  
2 — кривая омического сопротивления;  
3 — нулевая линия ЭТА



На рис. 60 приведена ДТА — ЭТА-термограмма полиформальдегида. На кривой ДТА виден эндотермический пик при 172° С, соответствующий плавлению полимера и большой широкий пик при 360° С, который соответствует деполимеризации. Начало деполимеризации точно определить невозможно из-за нечеткого протекания процесса и наклона нулевой линии. На кривой ЭТА видно увеличение проводимости при 164—174° С, что указывает на начало плавления, далее проводимость медленно увеличивается, а при 220° С резко возрастает, образуя сплошной пик с максимумом, лежащим при температуре около 330° С, которому примерно соответствует максимальная скорость деполимеризации. Наличие нескольких пи-

ков при 260 и 362° С указывает на более сложный механизм деполимеризации, чем это следует из кривой ДТА. Таким образом, мы видим, что одновременное проведение ДТА и ЭТА весьма расширяет объем получаемой информации по сравнению с одним лишь методом ДТА.

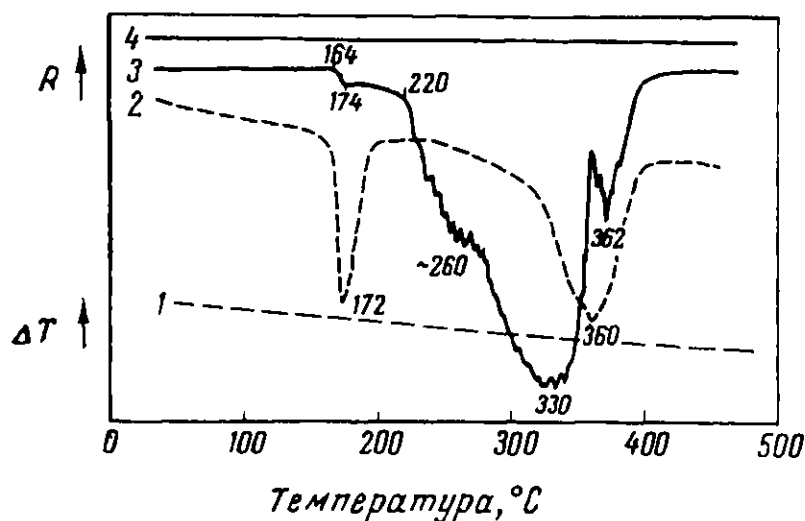


Рис. 60. ДТА — ЭТА термограмма полиформальдегида [14]  
1 — нулевая линия ДТА; 2 — кривая ДТА; 3 — кривая ЭТА; 4 — нулевая линия ЭТА

Изотермический термогравиметрический анализ является также весьма ценным методом для определения термостойкости полимеров. В этом методе количественная оценка термостойкости дается по потере веса полимера при нагревании его определенное время в изотермических условиях при заданных температурах.

Таблица 16

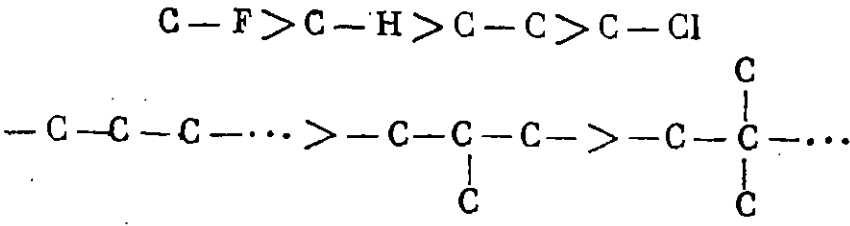
Температура разложения некоторых полимеров ( $T_{50}$ )

Полимер	Структура звена	Т. размягч., °С	$T_{50}$ , °С	$K_{350}$ , %/мин	$E$ , ккал/моль	Выход мономера, %
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	327	509	$2 \cdot 10^{-6}$	81	$>95$
Поли- <i>п</i> -ксилилен	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	380—400	432	0,002	73	0
Полибензил	$-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	260—280	430	0,06	50	0
Поліэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	135	404	0,008	63	$<0,025$
Полістирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	145—160	364	0,24	55	40
Полиметилметакрилат	$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-$	155—180	327	5,2	52	95
Поли- $\alpha$ -метилстирол	$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$	160	286	226	55	95

Примечание.  $T_{50}$  — температура разложения (потеря половины веса в течение 30 мин.);  $K_{350}$  — скорость выделения паров при 350° С;  $E$  — энергия активации разложения.

Достоинством изотермического метода является то, что получаемые с его помощью результаты дают более полное представление о длительной термостойкости полимеров.

На основании этих исследований Мадорский [120, 121] предложил следующий ряд изменений термической устойчивости отдельных связей и группировок



В табл. 16 приведены данные о термической устойчивости некоторых полимеров [120, 121].

В табл. 17 приведены данные о потерях в весе некоторых полимеров при нагревании на воздухе в течение 24 час. при различных температурах [122].

Таблица 17

Потери в весе полимеров при различных температурах за 24 часа

Полимер	Потеря в весе, % за 24 часа			
	250° С	350° С	400° С	450° С
Полифенилсилоксан . . . . .	3,8	10,0	27,0	43,5
Полидиметилполифенилсилоксан	7,2	22,8	36,0	44,7
Полидиэтилполифенилсилоксан	8,3	30,2	38,0	—
Политетрафторэтилен . . . . .	1,3	2,1	2,5	—
Политрифторхлорэтилен . . . . .	4,6	93,9	—	—
Полиэтилентерефталат . . . . .	5,3	68,0	—	—
Эпоксидная смола . . . . .	22,7	93,1	—	—
Капрон . . . . .	55,5	94,3	—	—

Техель [123] указывает на то, что при оценке термостойкости высокомолекулярных соединений необходимо учитывать не только максимальную температуру, при которой еще существенно не ухудшаются свойства материала, но и время выдержки при этой температуре и условия, при которых осуществляется нагрев полимера. Связь между температурой и допустимым временем выдержки при этой температуре для фенол-формальдегидного полимера приведена в табл. 18.

Таблица 18

Термостойкость фенол-формальдегидного полимера при различных температурах

Интервал температур, °С	Допустимое время выдержки (порядок величин)
1000—1500	Секунды
500—1000	Минуты
250—500	Часы
200—250	Сутки
<200	Длительно

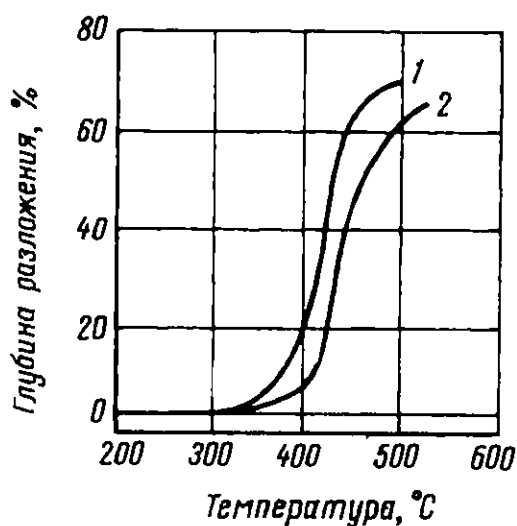


Рис. 61. Глубина разложения полиарилатов при нагревании их в течение часа при различных температурах [114]

1 — полиарилат Д-1 (диан и изофталевая кислота); 2 — полиарилат Д-2 (диан и терефталевая кислота)

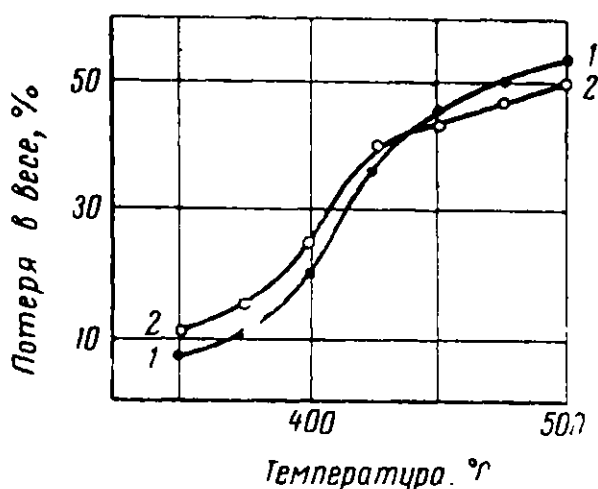


Рис. 62. Глубина разложения полиарилатов фенолфталеина при нагревании их в течение 4 час. при различных температурах [113]

1 — полиарилат Ф-2 (терефталевая кислота + фенолфталеин); 2 — полиарилат Ф-1 (изофталевая кислота + фенолфталеин)

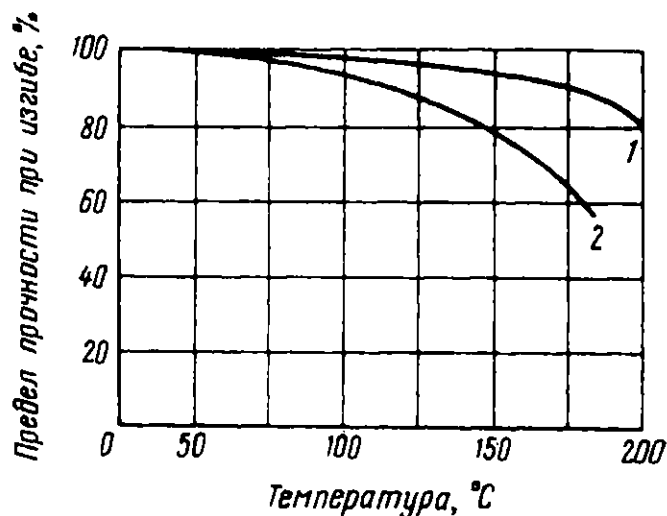


Рис. 63. Изменение прочности слоистых материалов в результате старения в течение года при различных температурах [124]

1 — силиконовая смола, армированная жесткой стеклотканью; 2 — эпоксидная смола, армированная жесткой стеклотканью

Изучение термостойкости полиарилатов проведено путем нагревания в течение определенного времени при различных температурах, при которых определялась глубина разложения по величине потери веса. На рис. 61 показана глубина разложения полиарилатов Д-1 и Д-2 при нагревании их в течение часа при различных температурах [114]. Из этого рисунка видно, что заметный распад полиарилатов начинается лишь выше 400° С. Такие же данные были получены при исследовании полиарилатов фенолфталеина [113].

На рис. 62 приведен график зависимости глубины разложения полиарилатов фенолфталеина с терефталевой кислотой (1) и с изофталевой кислотой (2) от температуры. Этот метод находит широкое применение для изучения термической стойкости различных полимеров.

Иногда для определения термостойкости полимер нагревают в среде высококипящего органического растворителя [123]. В зависимости от применяемого растворителя значения термостойкости разные. Так, при нагревании образца полиэтилена в дибутилфталате выделение летучих не наблюдается до 340° С, а при нагреве образца в трикрезилфосфате до 410° С. При выдержке этого образца в течение 86 час. при 255° С в сухом воздухе потеря веса не наблюдалась. Однако оценка теплостойкости образца полиэтилена по Мартенсу показывает, что его можно применять только до 40° С, поскольку выше этой температуры, по-видимому, наблюдаются изменения физических и механических свойств полимера (теплостойкость оценивается по изменению под действием нагрева каких-либо свойств вещества при стандартных условиях).

В заключение мы должны еще раз подчеркнуть, что потерю в весе нельзя использовать в качестве единственного критерия термостойкости. Данные динамического термогравиметрического

анализа, часто используемые для характеристики термостойкости, не позволяют в полной мере судить о свойствах полимера при длительном воздействии высоких температур и могут использоваться лишь в лабораторных исследованиях как метод сравнительной оценки.

Для точного и полного определения длительной термостойкости полимеров и пластмасс необходимо исследовать зависимость всех технически важных свойств материала (предела прочности при растяжении, модуля упругости, ударной вязкости, разрывного удлинения, диэлектрической проницаемости, прозрачности) от продолжительности старения при различных температурах. Термостойкость зависит также от освещенности, присутствия воздуха и влаги. Как правило, термостойкость большинства полимеров в вакууме или в атмосфере инертного газа выше, чем на воздухе.

Термостойкость слоистых фенопластов со стеклянным или асбестовым наполнителем обычно характеризуют изменением механических свойств материала при нагревании, поскольку нарушение химической структуры полимеров под тем или иным воздействием всегда сопровождается изменением механических свойств. На рис. 63 показано изменение предела прочности при изгибе слоистых материалов в результате старения в течение года при различных температурах [124].

При условии полной стандартизации технологии изготовления слоистых пластиков Джефрей [125] получил сравнительные данные о термических свойствах некоторых смол. Он установил, что так называемые термостойкие фенопласты сохраняют свои механические свойства при 175° С в течение неопределенно долгого времени и при 200° С — в течение нескольких сотен часов.

Выше 200° С механическая прочность пластиков резко падает, за исключением фенопластов, модифицированных кремнийорганическими соединениями, которые сохраняют прочность при 250° С в течение короткого периода времени.

Итак, в основном, чтобы установить значение термостойкости, т. е. «предельной температуры», определяют потери в весе данного полимера при определенной тепловой нагрузке. Этот метод прост, однако получаемые с его помощью данные имеют ограниченное значение. Более надежными и полными являются результаты, полученные при механических

Т а б л и ц а 19  
Предельные рабочие температуры для ненаполненных полимеров при эксплуатации в течение 25 000 и 200 час.

Полимер	Предельная температура, °С	
	25 000 час.	200 час.
Эпоксидная смола . . . . .	80—130	140—250
Сшитые полиуретаны . . . . .	100—130	—
Поликарбонаты . . . . .	100—130	—
Полиэфирь терефталевой кислоты . . . . .	110—150	180—250
Полифениленоксид . . . . .	130—150	160—180
Фторэластомеры . . . . .	130—170	200—260
Силоксановые эластомеры . .	130—180	200—280
Силиконовые смолы . . . . .	150—200	220—300
Полимеры фторированных углеводородов . . . . .	150—220	230—300
Дифенилоксидная смола . . .	180—220	230—300
Полиимиды . . . . .	180—240	300—350

испытаниях полимерных изделий в условиях продолжительной тепловой нагрузки. В табл. 19 приведены предельные рабочие температуры для ненаполненных полимеров, найденные в результате исследования свойств полимеров при эксплуатации в течение 25 000 и 200 час. [126].

## ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время известно довольно много полимеров с высокой термостойкостью. Поскольку в нашу задачу входит рассмотрение полимеров с достаточно высокой термостойкостью, мы ограничимся описанием синтезов и свойств полимеров, в основном, с термостойкостью выше  $300^{\circ}\text{C}$ . При таком ограничении круг полимерных веществ весьма сужается, так как к полимерам с такой термостойкостью относятся лишь немногие представители карбоцепных полимеров (перфторолефины и некоторые другие) и небольшое число карбоциклических полимеров (поли-*n*-ксилилен и др.).

Гораздо многочисленнее представители термостойких полимеров, содержащие кроме углерода другие элементы, среди которых особенно интересными являются азот, кремний, кислород, сера и др. Поэтому основное количество термостойких полимеров составляют гетероцепные, гетероциклические и элементоорганические высокомолекулярные соединения.

Исторически первыми термостойкими полимерами, получившими применение в технике, были полиорганосилоксаны. Уже в 1937 г. Андрианов [127] показал практическую ценность и выдающиеся термостойкие свойства этого важного класса полимеров. Вскоре появились полимеры фторированных олефинов, которые приобрели техническое значение как термостойкие полимеры специального, более узкого назначения [128].

На рис. 64 приведена диаграмма, составленная Пейкертом в 1961 г. [129], на которой показаны температурные области длительной работоспособности полимеров, применяемых на практике в настоящее время. Как видно из рисунка, только полифторолефины являются полимерами, могущими работать при температуре выше  $200^{\circ}\text{C}$ , и пределы работоспособности их находятся в той же области, что и металлов.

Более полная картина современного состояния термостойких полимеров дана в работе чешского ученого Новака [130]. На рис. 65 приведена составленная им диаграмма рабочих диапазонов температур для различных полимеров. Как видно из этого рисунка, наиболее термостойкими являются фторсодержащие и силиконовые полимеры, которые могут работать длительное время при температурах, достигающих  $200^{\circ}\text{C}$ . Все остальные полимеры, упомянутые Новаком, имеют более низкие значения рабочих температур.

Лишь в последнее время, благодаря широко развернувшимся исследованиям, появилось много новых полимеров с высокой термостойкостью.

Результаты многих исследований в этой области показывают, что наиболее перспективными являются органические полимеры, содержащие в цепи макромолекулы ароматические углеродные циклы или гетероциклы.

В настоящее время нет единого универсального критерия термостойкости полимера. Такие данные, как температуры плавления, разложения, стеклования или размягчения и др., хотя и дают некоторую характеристику тепловым свойствам полимера, не позволяют судить о его стойкости к окислению. Для более полной характеристики полимеров необходимо определять их термостойкость с помощью термогравиметрического и термического дифференциального анализа как в атмосфере инертного газа, так и на воздухе. Вероятно, наибольшее количество информации можно получить из длительных термических испытаний в атмосфере воздуха, но такие испытания на большинстве новых полимеров не проведены.

Основные типы термостойких полимеров указаны в табл. 20.

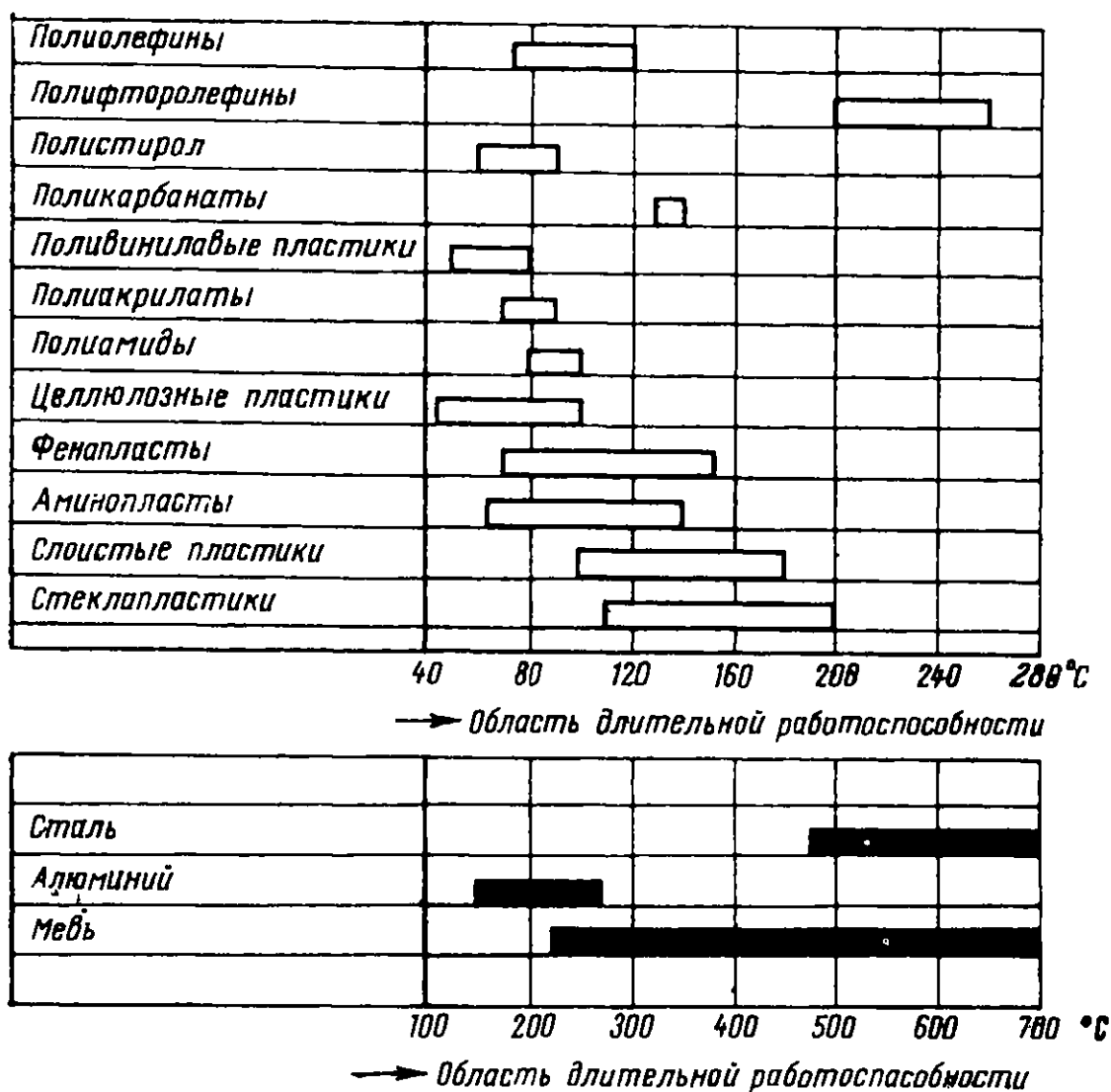



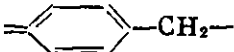

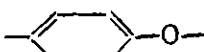
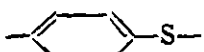
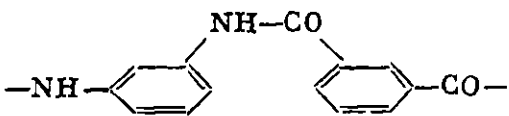
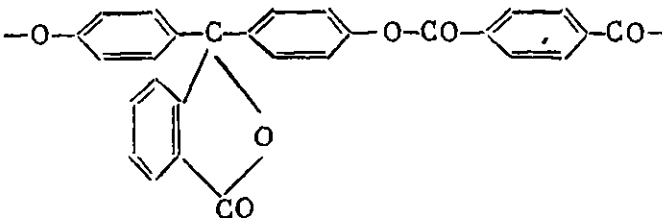
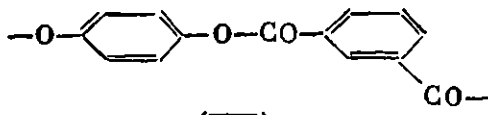
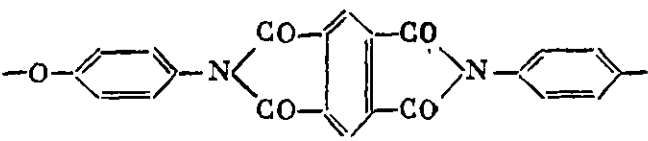
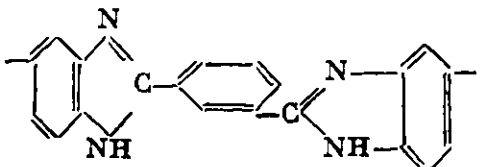
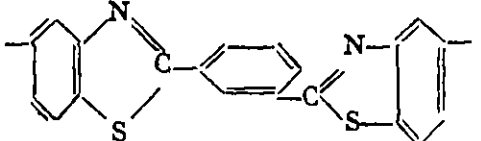
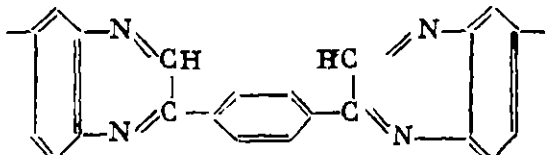
Рис. 64. Область длительной работоспособности некоторых полимеров и металлов [129]

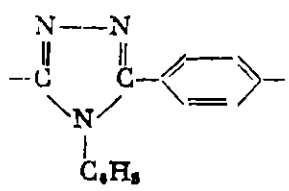
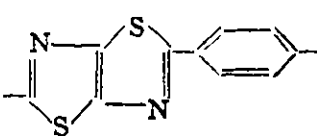
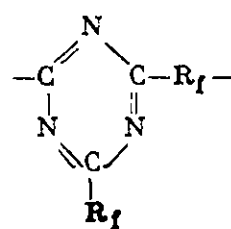
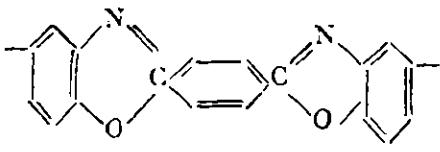
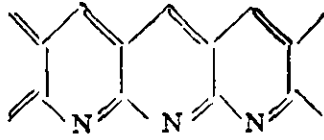
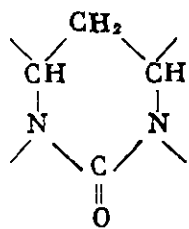
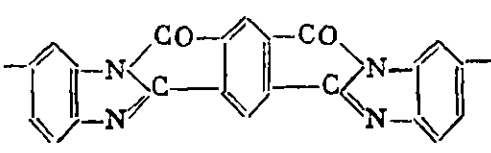


Рис. 65. Диапазон рабочих температур ряда полимеров [130]

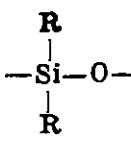
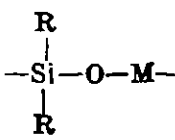
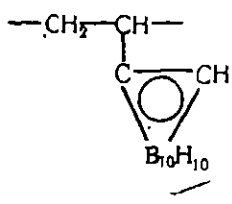


## Основные типы термостойких полимеров

Тип полимера	Строение звена
<i>Карбоцепные полимеры</i>	
Полиперфторолефины	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
Полифенилены	
Полибензилы	
Поли- <i>n</i> -ксилилен	
<i>Гетероцепные полимеры</i>	
Поли- <i>n</i> -фениленоксид	
Поли- <i>n</i> -фениленсульфид	
Политерефталамид	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид	
Полисульфанилдибензамиды	$-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$
Полиоксамидамы	$-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$
Полигидразидамы	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-$
Полиарилаты фенолфталеина и других бис-фенолов	
Полиарилаты гидрохинона и других двухатомных фенолов	
Полиоксибензоаты	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$
<i>Гетероциклоцепные полимеры</i>	
Полиимиды	
Полибензимидазолы	
Полибензтиазолы	
Полихиноксалины	

Тип полимера	Строение звена
Полифенилентриазолы	
Полидитиазолы	
Полиперфтортриазины	
Полибензоксазолы	
Пиролизованный полиакрилонитрил	
Лестничный полимер винилизоцианата	
Полибензоимидазопирролоны (пирроны)	

*Элементоорганические полимеры*

Полисилоксаны	
Полиметаллосилоксаны	
Поликарбораны	
Полидифенилфосфинаты	$\{M[OP(O(C_6H_5)_2)]\}$

Наряду с высокой теплостойкостью и термостойкостью, многие из указанных полимеров обладают высокой стойкостью к действию ионизирующих излучений.

Радиационная устойчивость термостойких полимеров зависит от строения полимера. В табл. 21 приведены предельные дозы облучения для некоторых полимеров [131].

Таблица 21

Радиационная устойчивость некоторых полимеров

Полимер	Формула звена	Предельная доза облучения, мрад
Полиэтилентерефталат		200
Полиэтилен-2,6-нафталинкарбоксилат		1000
Полиимид		600
Пиррон		10 000

Из полимеров с высокой термостойкостью, полученных в последнее время, особенно большой интерес представляют полимеры, способные образовывать волокна и пленки. К ним относятся полиарилаты, некоторые полиамиды, оксадиазолы, триазолы, пиромеллитимиды, имидазолы, пиролизованный полиакрилонитрил, пирроны и др.

В табл. 22 приведены некоторые термостойкие полимеры, способные образовывать волокна и пленки, и указаны их физические характеристики.

### ХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Для удобства изложения расположим рассматриваемые соединения на основании химической классификации высокомолекулярных соединений, основные принципы которой были изложены автором данной монографии еще в 1949 г. [144].

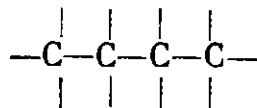
С тех пор эта классификация была подробно освещена в печати [145, 146] и нашла широкое применение в ряде учебников [147, 148] и монографий [149, 150]. В основу химической классификации высокомолекулярных соединений положено строение основного звена макромолекулы. По этому признаку все полимеры разбиваются на две основные группы: гомоцепные полимеры и гетероцепные полимеры.

Среди гомоцепных полимеров наиболее многочисленный класс составляют полимеры, макромолекула которых построена из атомов углерода. Они называются карбоцепными полимерами.

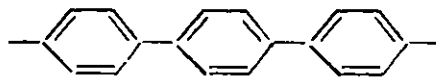
Гетероцепные полимеры содержат в цепи макромолекулы наряду с атомами углерода атомы других элементов (N, O, S и др.).

Карбоцепные полимеры, в свою очередь, разбиваются на две большие группы, в зависимости от строения основной цепи макромолекулы: линейные карбоцепные полимеры и карбоциклоцепные.

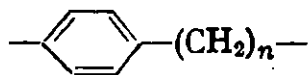
Цепь линейных карбоцепных полимеров построена из атомов углерода, линейно связанных друг с другом:



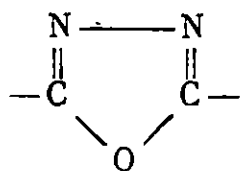
Макромолекула карбоциклоцепных полимеров содержит карбоциклы типа циклогексановых, бензольных, нафталиновых и др.:



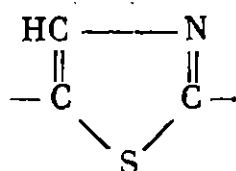
Возможны полимеры смешанного типа, содержащие в цепи как циклы, так и алифатические группировки:



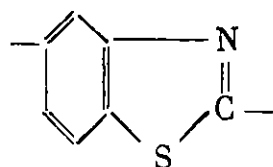
Гетероцепные полимеры также можно разбить на два класса: линейные гетероцепные полимеры, например,  $\text{---CO---R---CO---O---R'---O}$  (полиэфиры),  $\text{---CO---R---CO---NH---R'---NH---}$  (полиамиды) и др., и гетероциклоцепные полимеры, содержащие в цепи гетероциклы:



полиоксадиазолы

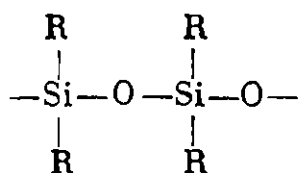


политиазолы

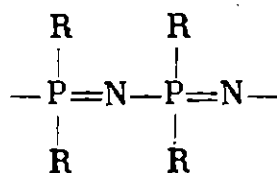


полибензтиазолы и т. п.

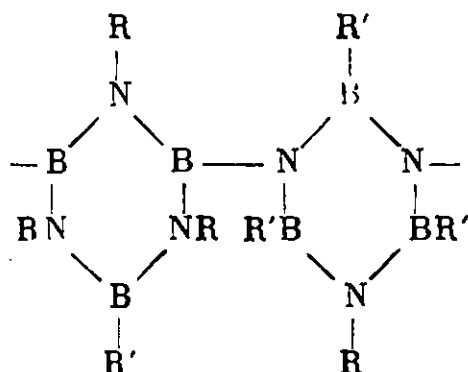
Макромолекула гетероцепных полимеров может не содержать углеродных атомов в основной цепи, что наблюдается в случае неорганических и элементоорганических гетероцепных полимеров типа:



полисилоксаны



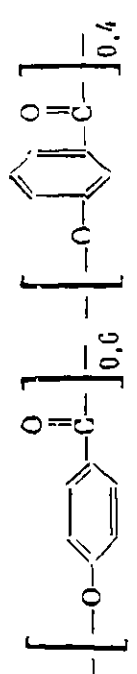
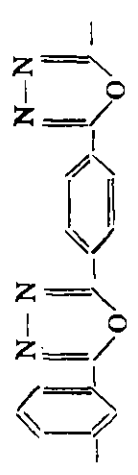
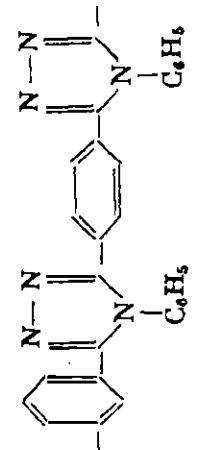
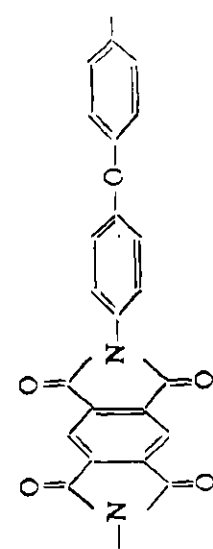
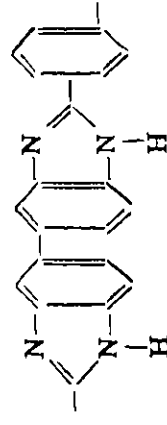
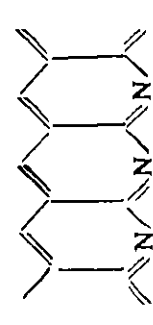
полифосфазены



полиборазолы

Свойства некоторых термостойких полимеров

Полимер	Формула звена	Темпера- тура размягче- ния, °C	Темпера- тура нулевой прочности, °C*	Вид	Прочность на разрыв	Удли- нение, %	Начальный модуль**	Литературная осылка
Полидиантерефталат		>350	—	Пленка	640 кг/см <sup>2</sup>	8	—	[85]
Полифенолфталеинте- рефталат		320	—	Пленка	850 кг/см <sup>2</sup>	35	—	[85]
Поли- <i>ж</i> -фениленизо- фталамид		360	405	Волокно	6,0 г/день	19	142 г/день	[132]
Пиррон		—	—	Пленка	1050 кг/см <sup>2</sup>	7	24000 кг/см <sup>2</sup>	[131]
Поли- <i>п</i> -ксилилен		405	300	Пленка	—	600*	—	[133]
Полиэтилентерефта- ламид		455	380	Волокно	1,8 г/день	26	62 г/день	[134]
Нолметилпиперазин- -4,4'-дикарбосилдифе- нилсульфонамид		>380	355	Волокно	3,0 г/день	25	40 г/день	[135]

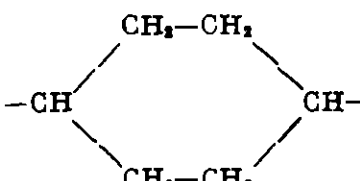
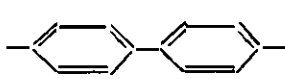
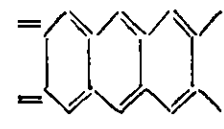
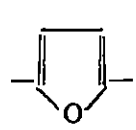
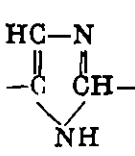
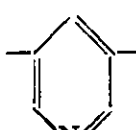
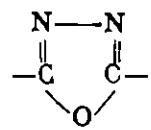
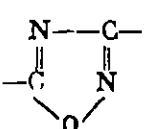
Поли-(4-бензоат(CO)-3-бензоат)		385	>300	Пленка	2100 кг/см <sup>2</sup>	6	2240 кг/см <sup>2</sup>	[136]
Поли-[(м-фенилен)-(CO) (п-фенилен)-2,5-1,3,4-оксадиазол]		>450	>400	Волокно	2,6 г/день	3	124 г/день	[137, 138]
Поли-[(м-фенилен)-(CO) (п-фенилен)-2,5-1-фенил-1,3,4-триазол]		>500	423	Пленка	630 кг/см <sup>2</sup>	13	910 кг/см <sup>2</sup>	[139]
Поли-[(4,4-дифенил-оксид)пиромеллит-имид]		>900	815	Пленка	1750 кг/см <sup>2</sup>	90	2800 кг/см <sup>2</sup>	[140]
Поли-[(м-фенилен)-5,5'-дибензимидазол]		>500	—	То же	0,7 г/день	7	35 г/день	[141]
Пролизованный полиакрилонитрил		>900	>400	Волокно	1,0 г/день	6	25 г/день	[142]
Графитизированное вискозное волокно	—	3650	2760	Волокно	30 кг/см <sup>2</sup>	—	490000 кг/см <sup>2</sup>	[143]

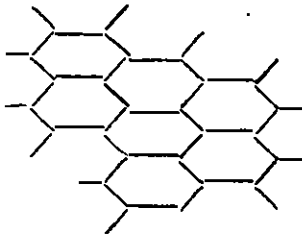
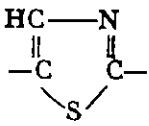
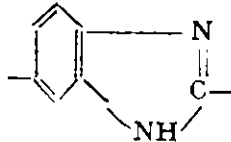
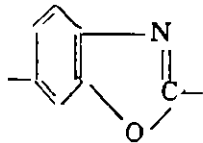
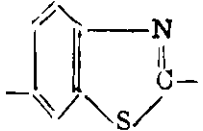
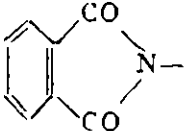
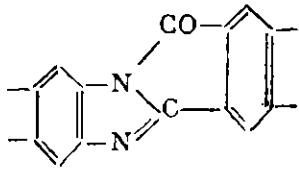
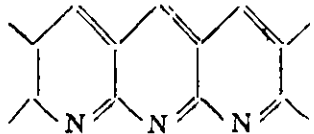
\* Температура, при которой волокно разрывается под нагрузкой 0,1 г/день, а пленка — под нагрузкой 1,4 кг/см<sup>2</sup>.

\*\* При уличении 1%.

\*\*\* С пластификатором.

## Схема химической классификации высокомолекулярных соединений

	А. Карбоцепные соединения	Б. Гетероцепные соединения
I. Полимеры с линейным звеном	<p>Полиуглеводороды:  <math>-\text{CH}_2-\text{CHR}-</math></p> <p>Галоидопроизводные полиуглеводородов:  <math>-\text{CH}_2-\text{CHX}-</math>  <math>-\text{CH}_2-\text{CX}_2-</math>  <math>-\text{CX}_2-\text{CX}_2-</math></p> <p>Кислородсодержащие полиуглеводороды:  <math>-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-</math>  <math>-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-</math>  <math>-\text{CH}_2-\text{CH}-</math>  <math>\quad\quad\quad\text{COOR}</math>  <math>-\text{CH}_2-\text{CR}-</math>  <math>\quad\quad\quad\text{COOR}</math></p> <p>Азотсодержащие производные полиуглеводородов:  <math>-\text{CH}_2-\text{CH}-</math>  <math>\quad\quad\quad\text{NH}_2</math>  <math>-\text{CH}_2-\text{CH}-</math>  <math>\quad\quad\quad\text{CN}</math></p> <p>Ненасыщенные полиуглеводороды и их производные:  <math>-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-</math></p>	<p>Кислородсодержащие полимеры:  <math>-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-</math>  <math>-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}-</math>  <math>-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-</math></p> <p>Серусодержащие полимеры:  <math>-(\text{CH}_2)_n\text{S}_m-</math></p> <p>Азотсодержащие полимеры:  <math>-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-</math>  <math>-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{CO}-</math>  <math>-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-</math></p> <p>Элементоорганические полимеры:  <math>-\text{Э}-(\text{CH}_2)_n-</math>  <math>(\text{Э} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{S}, \text{Se}, \text{As}, \text{P} \text{ и др.})</math></p> $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ -\text{Э}_1-\text{Э}_2- \\   \\ \text{R} \end{array}$ <p><math>(\text{Э}_1 = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Zn}; \text{Э}_2 = \text{O}, \text{S}, \text{N})</math></p>
II. Полимеры, включающие циклы в звене	<p>Циклоцепные полиуглеводороды и их производные с алициклическими звеньями:</p>  <p>Карбоциклоцепные полимеры с ароматическими звеньями:</p>  <p>Карбоциклоцепные полимеры с конденсированными звеньями лестничной структуры типа:</p> 	<p>Кислородсодержащие полимеры с гетероциклами фурана, пирона, диоксана и т. п.</p>  <p>Азотсодержащие полимеры с гетероциклами имидазола, пиримидина, пиридина и т. п. типа:</p>   <p>Азотсодержащие полимеры с гетероциклами оксазола, оксадиазола и т. п.</p>  

	А. Карбоцепные соединения	Б. Гетероцепные соединения
II. Полимеры, включающие циклы в звене	<p>Карбоциклоцепные полимеры с конденсированными циклами паркетной структуры типа:</p> 	<p>Азотсодержащие полимеры с гетероциклами тиазола и т. п. типа:</p>  <p>Азотсодержащие полимеры с конденсированными циклами: бензимидазола, бензоксазола, бензтиазола, бензпиррола и т. п. типа:</p>     <p>Азотсодержащие полимеры с конденсированными циклами лестничной или паркетной структуры типа:</p>  

В табл. 23 приведена схема химической классификации высокомолекулярных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Grabar, R. Haessly. *Analyt. Chem.*, 28, 1586 (1956).
2. Ch. W. Hock, J. F. Arbogast. *Analyt. Chem.*, 33, 462 (1961).
3. L. Mandelkern. *Chem. Rev.*, 56, 903 (1956).
4. Х. Э. Куссингер, С. Б. Ньюмен. Сб. «Аналитическая химия полимеров», т. 2. М., «Мир», 1965, стр. 147.



5. B. Wunderlich, M. Dole. J. Polymer Sci., 24, 201 (1957).
6. Л. Манделькern. Кристаллизация полимеров. М.—Л., «Химия», 1966, стр. 34.
7. L. A. Wood, N. P. Bekkedahl. J. Appl. Phys., 17, 362 (1946).
8. R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 72, 2018 (1950).
9. P. J. Flory, L. Mandelkern, H. K. Hall. J. Am. Chem. Soc., 73, 2532 (1951).
10. W. E. Mochel, J. T. Maynard. J. Polymer Sci., 13, 235 (1954).
11. K. Uberreiter, H. J. Orthman. Kunststoffe, 48, 525 (1948).
12. R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., 72, 2018 (1950).
13. P. L. McGreen, H. G. Duns. J. Chem. Phys., 20, 1813 (1952).
14. J. Chiu. J. Polymer Sci., C8, 27 (1965).
15. Г. Брауэр, Э. Горовиц. Сб. «Аналитическая химия полимеров», т. 3. М., «Мир», 1966, стр. 22—37.
16. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 626.
17. C. F. Horn, B. T. Freure, H. Vineyard, H. J. Decker. J. Appl. Polymer Sci., 7, 887 (1963).
18. Б. Л. Цетлин, В. А. Гаврилов, К. А. Великовская, В. В. Кочкин. Зав. лаб., 3, 352 (1956).
19. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. МГУ, 1960, стр. 100.
20. Л. П. Крапивина, С. А. Аржаков, И. Н. Разинская. Высокомол. соедин., 8, 815 (1966).
21. S. M. Ellerstein. J. Polymer Sci., B1, 443 (1963).
22. G. Kanig. Kolloid-Z., Z. Polymere, 190, 1 (1963).
23. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд. МГУ, 1960, стр. 38—52.
24. N. P. Bekkedahl. J. Res. nat. Bur. Standards, 43, 145 (1949).
25. R. F. Clash, L. M. Rynkiewicz. Ind. Engng Chem., 36, 279 (1944).
26. F. E. Wiley. Ind. Engng Chem., 34, 1052 (1942).
27. R. H. Wiley, G. M. Brauer, A. R. Bennett. J. Polymer Sci., 3, 455, 647, 705 (1948); 5, 609 (1950).
28. H. J. Kolb, E. F. Izard. J. Appl. Phys., 20, 564 (1949).
29. S. Strella. J. Appl. Polymer Sci., 7, 569 (1963).
30. J. J. Keavney, E. C. Eberlin. J. Appl. Polymer Sci., 3, 47 (1960).
31. C. B. Murphy. Modern Plastics, 37, 125 (1960).
32. N. D. Scott. Polymer, 1, 114 (1960).
33. B. Ke. J. Polymer Sci., A1, 1453 (1963).
34. W. J. Jackson, Jr., J. R. Caldwell. Ind. Engng Chem. Product Res. Development, 2, 246 (1963).
35. K. Kanamaru, M. Sugiura. Kolloid-Z., Z. Polymere, 194, 110 (1964).
36. R. A. Hayes. J. Appl. Polymer Sci., 5, 318 (1961).
37. A. V. Tobolsky, W. Macknight, R. B. Beevers, V. D. Gupta. Polymer, 4, 423 (1963).
38. W. S. Durrell, E. C. Stump, Jr., P. D. Schuman. J. Polymer Sci., B3, 831 (1965).
39. C. W. Stephens. Пат. США 3049518 (1962); С. А., 59, 13856а (1963).
40. F. Danusso, G. Moraglio, G. Talamini. J. Polymer Sci., 21, 139 (1956).
41. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio. J. Polymer Sci., 25, 119 (1957).
42. J. H. Magill, S. S. Pollack, D. P. Wyman. J. Polymer Sci., A3, 3781 (1965).
43. J. J. Maurer. Rubber Chem. and Technol., 38, 979 (1965).
44. S. Newman, W. P. Cox. J. Polymer Sci., 46, 29 (1960).
45. В. А. Каргин, И. Ю. Марченко. Высокомол. соедин., 2, 549 (1960).
46. K. R. Dunham. J. Van Den Berghe, J. W. H. Faber, L. E. Contois. J. Polymer Sci. A1, 751 (1963).
47. B. Ke. J. Polymer Sci., B1, 167 (1963).
48. R. G. Beaman. J. Polymer Sci., 9, 470 (1952).
49. D. J. Lyman, J. Heller, M. Barlow. Makromol. Chem., 84, 64 (1965).
50. A. M. Schiller, J. C. Petropoulos, C. S. H. Chen. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1699 (1964).
51. Л. Г. Берг. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961.
52. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина. Усп. хим., 36, 142 (1967).
53. B. Ke. Newer methods of Polymer Characterization. Interscience Publishers, London, 1964.
54. Л. Г. Берг, Г. Т. Цуринов. Пирометр Курнакова. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1942.
55. R. H. Müller. Analyt. Chem., 35, 103A (1963).
56. Х. Э. Киссингер, С. Б. Ньюмен. Сб. «Аналитическая химия полимеров». М., «Мир», 1965, стр. 135—151.
57. W. F. Smothers, Y. Chiang. Differential Thermal Analysis. Theory and Practice. New York, Chemical Publishing Co., 1958.
58. R. F. Schwenker, Jr., R. K. Zuccarello. J. Polymer Sci., C6, 1 (1964).
59. J. Paulik, H. Macskasy, F. Paulik, L. Erdey. Plaste und Kautschuk, 8, 588 (1961).
60. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Z. analyt. Chem., 160, 241 (1959).
61. C. B. Murphy. Mod Plastics, 37, № 12, 125 (1960).
62. C. B. Murphy. Analyt. Chem., 30, 867 (1958).
63. J. Chiu. J. Polymer Sci., C8, 27 (1965).
64. A. Baeyer. Ber., 5, 1094 (1872).
65. A. Aronheim. Ber., 12, 509 (1879).

66. J. K. Gillham, A. F. Lewis. J. Polymer Sci., 1964C, N 6, 125.
67. W. K. Tang, W. K. Neill. J. Polymer Sci., 1964C, N 6, 65.
68. H. W. Holden, J. Polymer Sci., 1964C, N 6, 53.
69. B. Ke. J. Polymer Sci., 61, 47 (1962).
70. С. Б. Рагнер, М. Д. Френкель, А. В. Новожилова. Пласт. массы, № 9, 69 (1960).
71. Пластические массы неорганического происхождения. Методы испытаний, ОСТ НКТП 3080. Стандартгиз, 1959, стр. 39.
72. ASTM Standards on Plastics, ASTM D 648—56, 1958.
73. DIN, Kunststoff., VDE 0302, 7b, 1955.
74. С. Н. Журков. Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям. М., Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
75. В. А. Каргин, Т. И. Соголова. ЖФХ, 23, 530 (1949).
76. В. А. Каргин, М. Н. Штадинг. Хим. пром., № 2, 10 (1955).
77. Ю. С. Лазуркин. Диссертация. М., Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, 1954.
78. И. Ф. Канавец, Л. Г. Баталова. Пласт. массы, № 3, 58 (1960).
79. M. Chatain, P. Dubois. J. Appl. Polymer Sci., 6, 70 (1962).
80. W. C. Sheehan, T. B. Cole, L. G. Picklesimer. J. Appl. Polymer Sci., 9, 1455 (1965).
81. G. Niederstadt. Kunststoffe, 55, 239 (1965).
82. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Б. Андрион. Сб. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения». «Наука», М., 1964, стр. 24.
83. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский. Механика полимеров. 1, 36 (1965).
84. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский. Высокомол. соед., 8, 548 (1966).
85. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964.
86. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. Усп. хим., 33, 1409 (1964).
87. R. W. Beinbridge. Canad. Plast., 24, N 1, 42 (1966).
88. W. Brenner, D. Lum, M. W. Riley. High Temperature plastics. Reinhold, 1962.
89. H. Gümbel. Plaste und Kautschuk, 10, 391 (1963).
90. Brit. Plast., 38, 26 (1965).
91. Химия больших молекул. Под редакцией В. А. Каргина. М., ИЛ, 1948.
92. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. И. Голубенкова. ЖФХ, 30, 2435 (1956).
93. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский. ЖТФ, 29, 514 (1959).
94. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Z. analyt. Chem., 160, 242 (1959).
95. E. Horowitz, T. P. Perros. J. Inorg. Nuclear Chem., 26, 139 (1964).
96. J. K. Gillham, A. F. Lewis. J. Polymer Sci., 1964C, N 6, 125.
97. R. T. Schwenker, Jr., R. K. Zuccarello. J. Polymer Sci., 1964C, N 6, 1.
98. S. Igarashi, H. Kambe. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 176 (1964).
99. S. Straus, S. L. Madorsky. J. Res. Nat. Bur. Standards, 50, 165 (1953).
100. S. L. Madorsky, S. Straus. J. Res. Nat. Bur. Standards, 63A, 261 (1959).
101. H. C. Anderson. J. Polymer Sci., 1964C, N 6, 175.
102. J. K. Stille, J. R. Williamson. J. Polymer Sci., 2A, 3867 (1964).
103. W. K. Tang, W. K. Neill. J. Polymer Sci., 1964C, N 6, 67.
104. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright. J. Appl. Polymer Sci., 8, 2935, 2951 (1964).
105. J. Bonnot, J. Lefebvre. Rev. Inst. Franc. Petrole, 17, 1508 (1962).
106. D. A. Vassallo. Analyt. Chem., 33, 1823 (1961).
107. A. M. Schiller, J. C. Petropoulos, C. S. H. Chen. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1699 (1964).
108. C. D. Doyle. Analyt. Chem., 33, 77 (1961).
109. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский. Высокомол. соед. 8, 80 (1966).
110. Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, А. Н. Шабадаш, М. Б. Нейман, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий. Высокомол. соед., 4, 433 (1962).
111. J. E. Clark, H. H. G. Jellinek. J. Polymer. Sci., A3, 1171 (1965).
112. H. Kachi, H. H. G. Jellinek. J. Polymer. Sci., A3, 2714 (1965).
113. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафигов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Высокомол. соед., 6, 995 (1964).
114. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964, стр. 35.
115. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Позднякова, В. Р. Регель. Высокомол. соед., 8, 834 (1966).
116. P. D. Zemanu. Nature, 171, 391 (1953).
117. K. Nakagawa. J. Phys. Soc. Japan, 16, 741 (1961).
118. J. M. Stuart, D. A. Smith. J. Appl. Polymer Sci., 9, 3195 (1965).
119. R. W. Warfield. SPE Journal, 17, 364 (1961).
120. S. L. Madorsky. SPE Journal, 18, 1482 (1962).
121. S. L. Madorsky, S. Straus. J. Polymer Sci., 36, 183 (1959).
122. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 64.
123. J. Techel. Plaste und Kautschuk, 10, 137 (1963).
124. P. Nowak, A. Johnson. Makromol. Chem., 82, 53 (1965).
125. K. D. Jeffreys. Brit. Plast., 36, 188 (1963).
126. P. Nowak, E. Rickling. Kunststoffe-Rdsch., 12, № 3, 120 (1965).

127. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 7.
128. R. J. Plunkett. Пат. США 2230654 (1941); С. А., 35, 3365 (1941).
129. H. Peukert. Kunststoffe-Rdsch., 8, 213 (1961).
130. P. Nowak, Kassel. Kunststoffe, 51, 480 (1961).
131. Chem. Eng. News, 43, № 20, 38 (1965).
132. L. K. McCune. Text. Res. J., 32, 762 (1962).
133. L. A. Errede, B. F. Landrum. J. Am. Chem. Soc., 79, 4952 (1957).
134. V. E. Shashoua, W. M. Eareckson. J. Polymer Sci., 40, 343 (1959).
135. C. W. Stephens. J. Polymer Sci., 40, 359 (1959).
136. N. Ioda. J. Polymer Sci., A1, 1323 (1963).
137. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger. J. Polymer Sci., A2, 1157 (1964).
138. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 726.
139. M. R. Lilquist, J. R. Holsten. Polymer Preprints, 4, № 1, 6 (1963).
140. L. E. Amborski. Polymer Preprints, 4, № 1, 175 (1963).
141. K. C. Brinker, I. M. Robinson. Пат. США 2895948 (1959); С. А., 53, 18552 (1959).
142. W. G. Vosburgh. Text. Res. J., 30, 882 (1960).
143. Р. М. Асеева. Химия и технология полимеров, № 9, 98 (1963).
144. В. В. Коршак. Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 90.
145. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 336.
146. В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 321.
147. П. Карпер. Курс органической химии. Перевод с нем. Л., Госхимиздат, 1960, стр. 932.
148. Э. И. Барг. Технология синтетических пластических масс. М., Госхимиздат, 1961, стр. 21.
149. Итоги науки. Химические науки. 3. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 157.
150. Итоги науки. Химические науки. 6. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Карбоцепные соединения. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 9.

## КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Карбоцепные полимеры представляют огромную по числу известных представителей группу высокомолекулярных соединений. Однако среди этого большого числа полимеров лишь немногие обладают достаточно высокой теплостойкостью и, особенно, термостойкостью. Это зависит, в первую очередь, от того, что большинство карбоцепных полимеров, полученных полимеризацией винильных производных, содержат очень гибкие цепи, что обуславливает их низкую теплостойкость. Кроме того, метиленовые группировки в этих полимерах проявляют большую склонность к термическому распаду и к окислению, что делает их весьма не термостойкими.

Лишь карбоцепные высокомолекулярные соединения, не содержащие легкоподвижные атомы водорода или имеющие в цепи макромолекулы сопряженные кратные связи либо ароматические циклы, отличаются, как правило, высокой термостойкостью и часто обладают высокой теплостойкостью [1—7].

Поэтому из большого числа карбоцепных полимеров, известных в настоящее время, мы рассмотрим лишь полимеры, отличающиеся высокой термостойкостью. К ним относятся лишь некоторые полиуглеводороды (полиолефины), главным образом стереорегулярные полимеры, полифторолефины, карбоциклоцепные полимеры, содержащие в основном ароматические циклы в цепи. Среди термостойких карбоцепных полимеров нужно рассмотреть и такие типы полимеров, как фенол-формальдегидные полимеры и полимеры на основе фурфурола, а также полимеры с конденсированными ароматическими кольцами в виде ленточных, паркетных и иных образований. Ниже мы рассмотрим подробнее каждую из указанных здесь групп карбоцепных полимеров.

### ПОЛИУГЛЕВОДОРОДЫ

Стереорегулярные полиуглеводороды, как правило, плавятся выше  $300^{\circ}\text{C}$ . Из данных табл. 24 видно, что наиболее теплостойкими из них являются полимеры винилциклогексана, о-метилстирола и 3,3-диметилбутена-1.

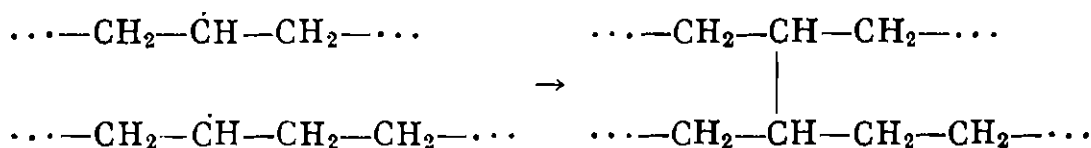
Структурированный полиэтилен имеет более высокую теплостойкость, чем обычный. Он может работать продолжительно при  $90^{\circ}\text{C}$  и кратковременно при  $200\text{—}250^{\circ}\text{C}$  (30 сек.) [11—16].

Структурирование полиэтилена под действием облучения, органических перекисей, серы и других реагентов происходит в результате соединения макрорадикалов, образующихся при отщеплении водорода или разрыве

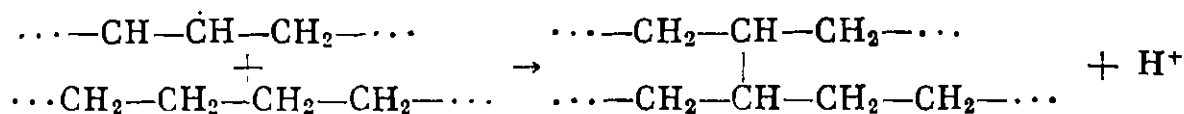
## Высокоплавкие стереорегулярные полимеры

Полимеры	Температура плавления или размягчения		Литературная ссылка
	кристалличе- ский поли- мер	аморфный полимер	
Поли-3,3-диметилбутен-1 . . . . .	370	—	[8]
Поли-4,4-диметилпентен-1 . . . . .	320	—	[8]
Поли-4,4-диметилгексен-1 . . . . .	350	—	[8]
Поли-3-фенилбутен-1 . . . . .	360	—	[8]
Поли-о-метилстирол . . . . .	360	120	[8]
Поли-2,4-диметилстирол . . . . .	310	180	[8]
Поли-2,5-диметилстирол . . . . .	330	170	[8]
Поли-1-винилнафталин . . . . .	350	100	[8]
Поливинилциклогексан . . . . .	375	—	[8, 9]
Поливинилциклогексен . . . . .	412	—	[10]

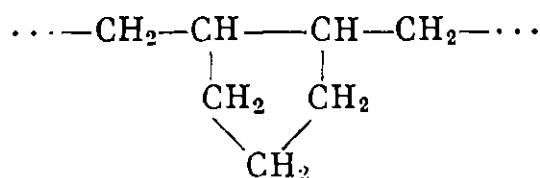
макромолекул полиэтилена:



Мак Кэбен и Уайс [17] высказали предположение, что сшивание полиэтилена при облучении происходит при взаимодействии свободного макро-радикала и подвижной метиленовой группы с выделением протона:



При структурировании полиэтилена, особенно под влиянием радиации, наряду с межмолекулярными сшивками происходит образование в полимере циклических группировок [11, 12]:



Полиэтилен, способный вулканизоваться, был получен сополимеризацией этилена с 0,1—0,5% бутадиена или сополимеризацией этилена с  $\alpha$ -олефином и третьим компонентом. В тройной сополимер вводят 5—10%  $\alpha$ -олефина для получения сополимеров с меньшей твердостью и большим удлинением.

Полученные сополимеры могут быть вулканизованы серой (1,5 вес.%) в присутствии обычных ускорителей, применяемых в резиновой промышленности. Вулканизованный полиэтилен высокой плотности превосходит полиэтилен низкой плотности по прочности, твердости, теплостойкости и стойкости к растворителям.

Полиэтиленовая пленка, подвергнутая радиационному облучению, может сохранять стабильность вплоть до 324° С [18].

Свойства полиэтилена [19]

Стандартный полиэтилен					Полиэтилен, наполненный сажей			
плотность, $г/см^3$	индекс расплава	предел прочности при растяжении, $кг/см^2$	модуль при кручении, $кг/мм^2$	теплостойкость*, $^{\circ}C$	предел прочности при растяжении, $кг/см^2$	температура хрупкости, $^{\circ}C$	модуль при кручении, $кг/мм^2$	теплостойкость*, $^{\circ}C$
0,92	0,3	135	7,5	50	180	-39	13,5	73
0,95	0,04	238	34	90	335	-60	63	108
0,965	0,028	272	50	110	373	-110	80	125

\* Температура, при которой модуль при кручении равен  $1 кг/мм^2$ .

Полиэтилен, структурированный озонированием и наполненный сажей, представляет собой систему, свойства которой отличаются от исходного полиэтилена (см. табл. 25).

Одним из положительных примеров влияния структурирования на теплостойкость является полиэтилен AS, получаемый полимеризацией этилена по способу Неницеску [20] под действием катализатора ( $TiCl_3 + NaC_5H_{11}$ ). Образующийся при этом полиэтилен плавится при  $196-208^{\circ}C$ , а в присутствии антиоксиданта (например, фенил- $\beta$ -нафтиламина) или в атмосфере инертного газа его температура плавления повышается до  $300^{\circ}C$ . При этом происходит разрушение трехмерной структуры и образуется полиэтилен, который при повторном нагревании плавится при  $129-130^{\circ}C$ . Изделия, изготовленные шприцеванием полиэтилена AS, который содержит антиоксидант, после длительной работы на изгиб плавятся при  $230^{\circ}C$ . Плотность полиэтилена AS  $0,950-0,965$ , степень кристалличности 50%, т. е. ниже, чем у полиэтилена других марок.

На рис. 66 показана зависимость верхнего предела текучести (кривая 1) и разрывного удлинения (кривая 2) полиэтилена AS от температуры [20].

Полимер винилциклогексана, полученный в присутствии каталитической системы ( $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ ), является кристаллическим и плавится при  $375^{\circ}C$  [9]. После экстракции бензолом (при  $75^{\circ}C$ ) полимерный остаток плавится при  $385^{\circ}C$ , а растворимая в бензоле часть при  $350^{\circ}C$ . Полимер, растворимый в гептане при  $95^{\circ}C$ , плавится при  $280^{\circ}C$ ; фракция, растворимая в бензоле при  $50^{\circ}C$ , аморфна и плавится при  $180^{\circ}C$ . Все эти полимеры разлагаются при температуре выше  $390^{\circ}C$  [9].

Структурированный полистирол впервые был получен Штаудингером и Хейером сополимеризацией стирола с *n*-дивинилбензолом [21].

Поли-4-винилциклогексен-1 был получен на каталитической системе ( $TiCl_3 + Al(i-C_4H_9)_3$ ) [10]. Он представляет собой растворимый в ароматических углеводородах порошок, плавящийся в атмосфере инертного газа

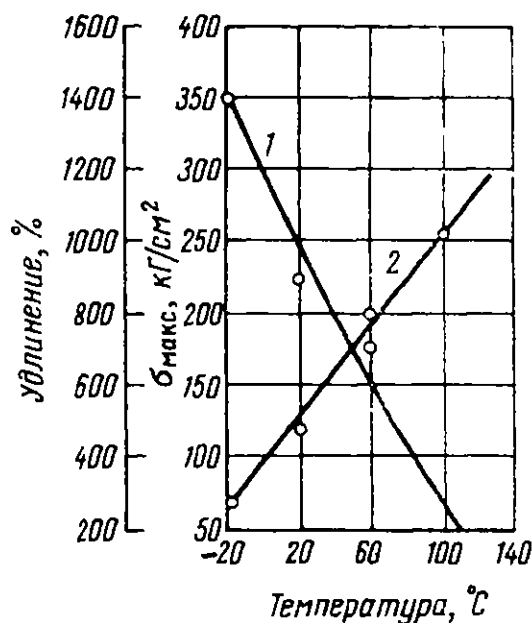
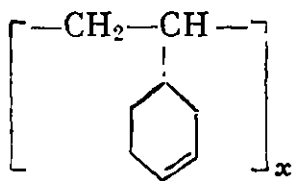


Рис. 66. Зависимость верхнего предела текучести (1) и разрывного удлинения (2) полиэтилена AS от температуры [20]

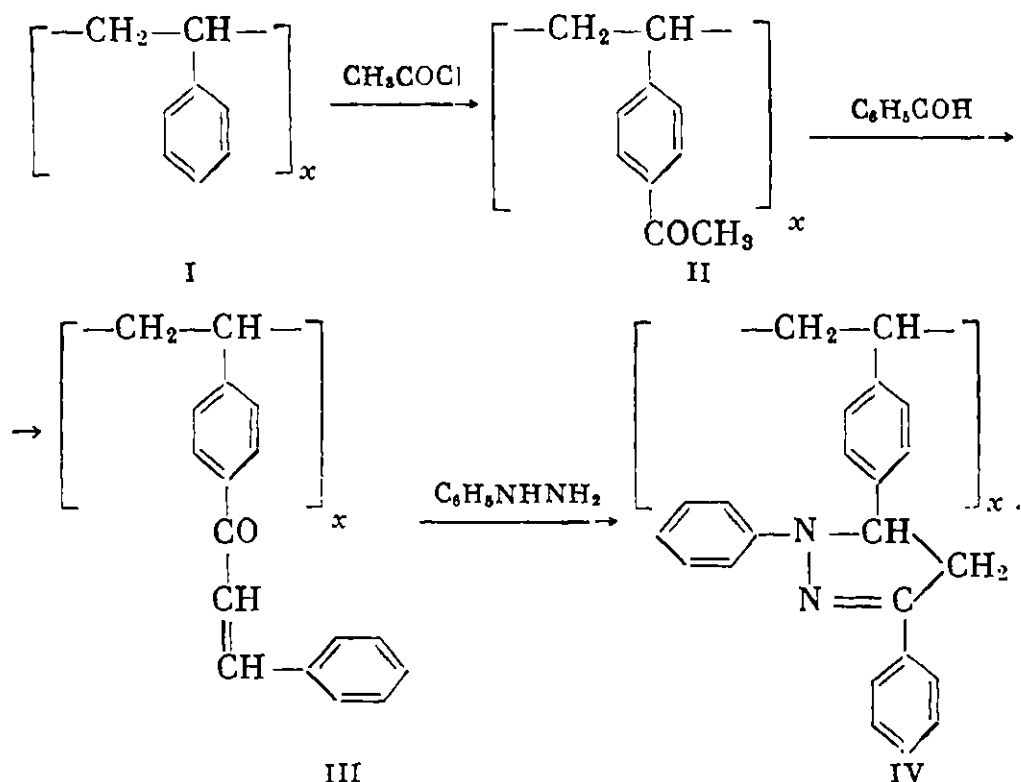
при 412—418° С:



Сополимеры малеинового ангидрида и  $\alpha$ -замещенных стиролов легко образуются в процессе радикальной полимеризации [22]. В сополимере оба компонента содержатся в отношении 1 : 1. Сополимеры имеют высокие температуры размягчения, лежащие в температурном интервале 200—300° С.

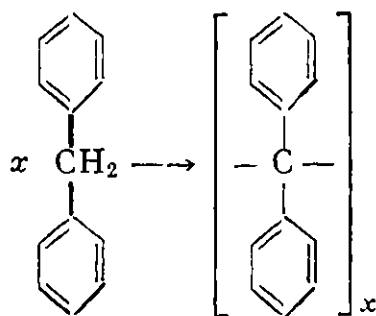
9-Фенил-10-*n*-винилфенилантрацен полимеризуется в присутствии азобис-изобутиронитрила при 80° С, образуя полимер, размягчающийся при температуре  $\sim 320^\circ \text{C}$  [23].

Моримото и др. [6] получили поли-[1,3-дифенил-5-(4-винилфенил)-2-пиразолин] (IV). Для этого они полистирол (I) ацетилировали ацетилхлоридом, превращая его в поливинилацетофенон (II), из которого затем действием бензальдегида получали поливинилбензальацетофенон (III). При обработке последнего фенилгидразином образовался полимер (IV):



Полимер представляет собой желтый порошок, растворимый в бензоле, хлорбензоле, толуоле, диоксане и метилхлориде. При освещении этого полимера возникает электрический ток, особенно интенсивный в случае света с длиной волны 400—425 мк. Фототок имеет наибольшее значение, если полимерная пленка несет отрицательный заряд, что указывает на электронную природу проводимости.

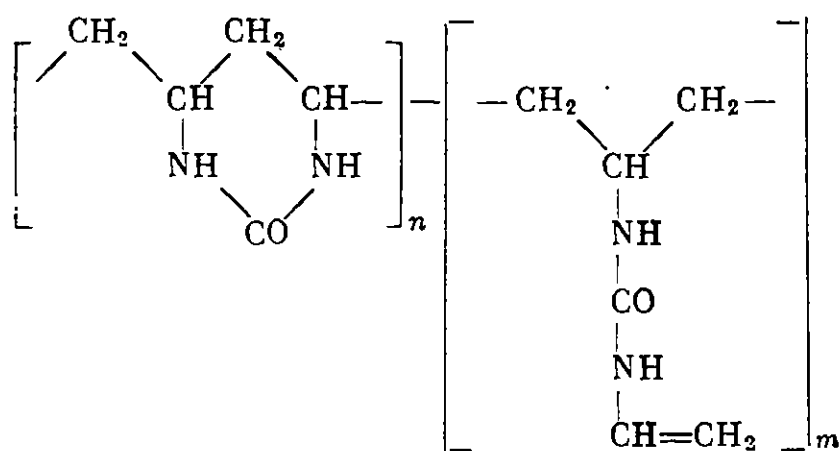
Полидифенилметилен был получен Коршаком, Сосиным и другими путем полирекомбинации дифенилметана по реакции [24—27]:



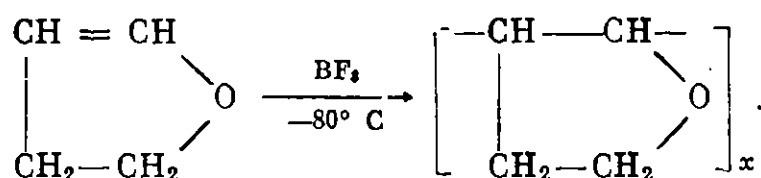
Полидифенилметилен представляет собой растворимый в бензоле белый порошок, размягчающийся при 200—230° С.

Поли-*n*-винилфенол (поли-*n*-оксистирол) получен полимеризацией *n*-ацетилстирола с последующим омылением водно-спиртовым раствором щелочи [28]. При нагревании до 300° С полимер окрашивается в коричневый цвет. Кривая ДТА указывает на наличие разложения при 320 и 380—390° С. Полимер хорошо растворим в органических растворителях.

Овербергер и Ишида [29] синтезировали дивинилмочевину, которая представляет собой кристаллическое вещество, разлагающееся при 155° С, и провели ее полимеризацию в присутствии азо-бис-изобутиронитрила. Полученный полимер нерастворим, содержит, преимущественно, циклические звенья наряду с некоторым количеством привесков с винильными группами:

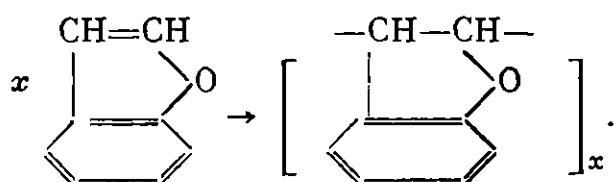


Полидигидрофуран получается при полимеризации 2,3-дигидрофурана в присутствии фтористого бора по реакции [30]:



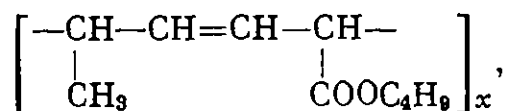
Он размягчается при 118° С. При введении метильной группы в положение 2 температура размягчения повышается до 245° С.

Натта и др. [31] получили оптически-активные полимеры бензофурана в присутствии катионных катализаторов:



Большую группу теплостойких полимеров представляют ненасыщенные полиуглеводороды, значительная часть которых была получена в последнее время. Однако лишь некоторые из них отличаются высокой теплостойкостью. Так, триаكتические полимерные эфиры сорбиновой кислоты имеют сравнительно высокие температуры плавления [32].

Полибутилсорбат, имеющий строение



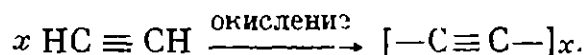
плавится при 250° С. Полиметил- и полиэтилсорбаты плавятся при 210 и 175° С соответственно.

Однако выдающейся теплостойкостью отличаются лишь ненасыщенные полимеры, которые имеют непрерывную цепь сопряжения в макромолекуле [19, 33, 34].

Большая часть полимеров с системой сопряженных двойных и тройных связей получена в последнее время [35].



Простейшим представителем таких полимеров является «карбин», полученный в 1961 г. Коршаком, Касаточкиным, Сладковым и др. [36]. Он представляет собой полимерную линейную форму углерода и образуется при окислительной дегидрополиконденсации ацетилен:

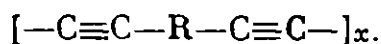


На рис. 67 показана структура молекулы карбина. Карбин — твердый, черного цвета порошок, неплавкий и нерастворимый. При нагревании в отсутствие кислорода он не изменяется до температуры 2300° С. При



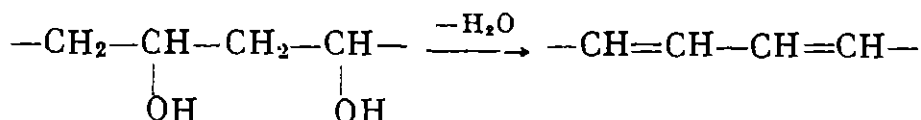
Рис. 67. Структура макромолекулы карбина [36]

дальнейшем нагревании превращается в графит. Обладает полупроводниковыми свойствами и фотопроводимостью. Карбин является первым представителем «полиинов» — нового класса полимеров, имеющих в цепи тройные связи. Полиины получают окислительной дегидрополиконденсацией диацетиленов и имеют общую формулу:



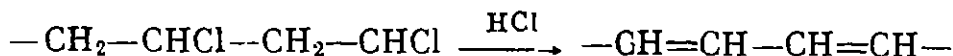
Многие из них имеют высокие температуры плавления и обладают полупроводниковыми свойствами и фотопроводимостью [37—41].

Большую группу теплостойких полимеров представляют различные «поливинилены» [7, 35, 42—69]. Они получают полимеризацией ацетиленов или отщеплением функциональных групп от соответствующих винильных полимеров. Так, поливинильный спирт при действии концентрированной серной кислоты отщепляет воду, превращаясь в поливинилен по уравнению:



Впервые поливинилен был получен Керном [45] дегидратацией поливинилового спирта и пиролизом поливинилацетата. Полученный полимер черного цвета выдерживает нагревание до температуры 600° С. Выше 150° С он проявляет полупроводниковые свойства. Поливинилен применяется для изготовления поляроида.

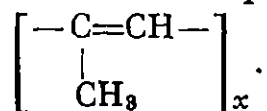
Поливинилхлорид при действии амилата натрия или при нагревании, как показал Берлин и др. [46, 47], также превращается в поливинилен



Полимер разлагается при 400—500° С.

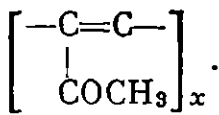
Поливинилен был получен также из  $\alpha$ ,  $\beta$ -дибромидов при действии окиси кальция [48].

Поликонденсацией ацетона в присутствии хлористого цинка Каргиным и др. [49] были получены поливинилены строения

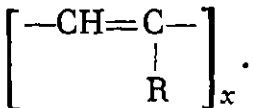


Несмеянов, Рыбинская и Слонимский [50] поликонденсацией  $\beta$ -хлорвинилкетон в присутствии аминов получили черного цвета нераствори-

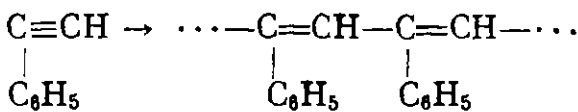
мые полимеры



«Поливинилены» получают также в результате полимеризации ацетиленовых производных. Они отличаются высокой термостойкостью, полупроводниковыми свойствами и имеют строение



Фенилацетилен полимеризуется термически или в присутствии перекисей, образуя полимер [51, 54—60]:



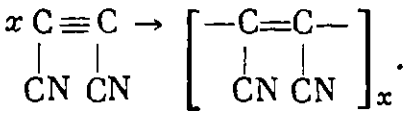
Получены полимеры и других производных ацетилена. В табл. 26 приведены исходные мономеры и свойства полученных полимеров.

Таблица 26

Полимеры ацетиленовых соединений

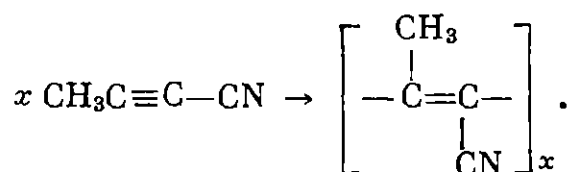
Исходный мономер	Температура плавления или разложения полимера, °C	Литературная ссылка	Исходный мономер	Температура плавления или разложения полимера, °C	Литературная ссылка
Ацетилен . . . . .	—	[52, 53, 70, 71]	Пентин-1 . . . . .	—	[62]
Фенилацетилен . . .	—	[51, 54—60]	Октин-1 . . . . .	—	[54]
n-Хлорфенилацетилен . . . . .	220	[61]	n-Бутилацетилен . . .	—	[62]
α-Нафтилацетилен . .	220	[61]	Дицианацетилен . . . .	600	[64, 66]
2-Метил-5-этинилпиридин . . . . .	210	[61]	1,6-Дициано-2,4-гексадин . . . . .	>600	[65]
Циклогексилацетилен	—	[54, 56, 57]	Тетролонитрил . . . .	>350	[67]
Пропаргиловый спирт	—	[56, 57, 59]	Дифенилдиациетилен . .	—	[69]
			Гексин-1 . . . . .	—	[54, 62]

Бенеш, Пешка и Вихтерле [64, 66] провели полимеризацию дицианацетилена с помощью анионных катализаторов (бутиллитий, натрий-нафталин и т. п.) по реакции:



Полученный полимер представляет собой блестящий черный порошок. Он дает сигнал ЭПР с полушириной 7,5 гс. ИК-спектр содержит частоты двойной связи и нитрильной группы. Полимер растворим в ацетоне, диметилформамиде, тетрагидрофуране, спирте, воде и серной кислоте, образуя темно-коричневые растворы, проводящие электрический ток. Он не плавится ниже температуры красного каления. Солями меди и серебра осаждается из водного раствора.

Бенеш, Пешка и Вихтерле [67] получили полимер полимеризацией тетралонитрила с помощью бутиллития:



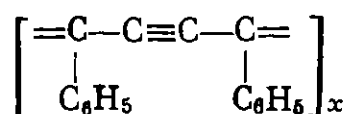
Полимер коричневого цвета растворим в воде и в полярных органических растворителях (вода, спирты, ацетон, тетрагидрофуран, диметилформамид, диметилсульфоксид и т. п.). Он не плавится при нагревании до температуры 350° С. При более высокой температуре теряет растворимость.

Полимеры ацетиленовых нитрилов были получены из 1,6-дизамещенных 2,4-гексацииновых производных с цианидом меди [68]. Они не растворяются в органических растворителях и не изменяются до 600° С.

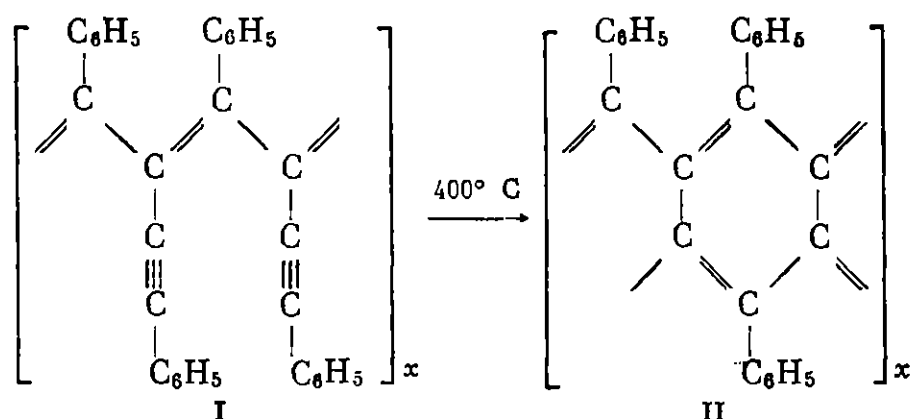
Дифенилдиацетилен в присутствии катализатора Циглера образует темного цвета полимер, легко растворимый в хлороформе, бензоле, сероуглероде и диоксане [69]. Температура размягчения зависит от молекулярного веса.

В процессе полимеризации могут образовываться два типа полимеров:

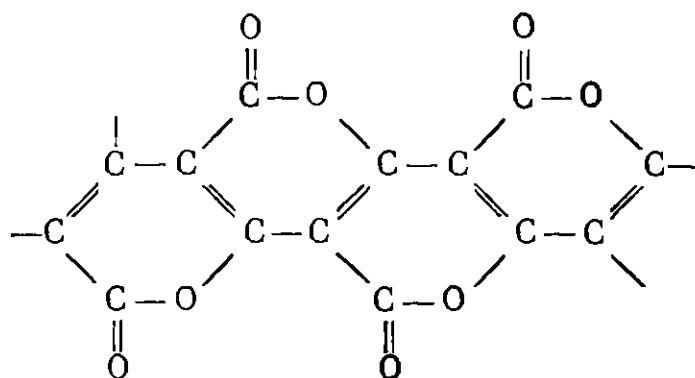
1) линейные полимеры, получающиеся в результате 1,4-присоединения:



2) линейные полимеры, образующиеся в результате 1,2-присоединения, которые содержат сопряженные двойные связи в цепи и боковые фенил-ацетиленовые группы. Полученный 1,2-полимер (I) после термической обработки при 400° С превращался, как полагают авторы [69], в циклический продукт (II):



Циклический полимер размягчается при 480° С и разлагается при температуре ~510° С. Линейные полимеры имеют температуры размягчения порядка 200—250° С. Блэйк и др. [72] сообщили о том, что субокись углерода легко полимеризуется, образуя полимер темно-красного цвета. Авторы полагают, что полимер имеет лестничное строение:



## ПОЛИГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДЫ

Среди галоидопроизводных полимерных углеводородов высокой тепло- и термостойкостью отличаются фторзамещенные полимеры. Полимеры, содержащие хлор, бром или иод, термически очень неустойчивы и легко отщепляют галоидоводород, превращаясь в полпвинилены.

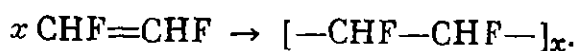
Термостойкость фторзамещенных полимеров объясняется большой прочностью связи фтора с углеродом. Энергия связи  $C-F$  составляет 116 ккал/моль, в то время как для связи  $C-C$  она равна 83 ккал/моль, для связи  $C-H$  97 ккал/моль, для связи  $C-Cl$  80 ккал/моль [73].

Перфторуглеводороды представляют крайне интересную группу термостойких полимеров. Важнейшими среди них являются политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, сополимеры гексафторпропилена с тетрафторэтиленом и винилиденфторидом (вайтон А).

Полностью фторированные полимеры обладают более высокой термической и химической устойчивостью, чем их углеводородные аналоги [74].

Получены полимеры фторзамещенных стиролов [75, 76]. Авторами [75, 76] показано, что лучшими механическими свойствами и большей термостойкостью обладают гомополимер пентафторстирола ( $C_6F_5CH=CH_2$ ) и сополимеры м-трифторметилстирола и бутадиена. Описаны полимеры β-фторстирола ( $C_6H_5CH=CHF$ ) с т. размягч. 240—260° С, β,β-дифторстирола с т. размягч. около 180° С, α,β-дифторстирола, размягчающегося около 220° С с разложением, α,β,β-трифторстирола с т. размягч. 185—190° С [76].

Поливинилиденфторид получается при радикальной полимеризации 1,2-дифторэтилена [77]:



Он представляет собой твердый продукт с т. стекл. 50° С. При нагревании до 350° С он начинает разлагаться, а при 400° С потери в весе составляют 70%. Таким образом, он значительно уступает по термостойкости политетрафторэтилену и превосходит поливинилфторид, разлагающийся с выделением HF при 225° С. Поливинилиденфторид растворим в ацетоне, изобутилкетоне и диметилфторамиде, чем отличается от всех полиперфторолефинов.

Поли-3,3,3-трифторпропилен был получен полимеризацией мономера в присутствии эфиров ортотитановой кислоты или ванадипацетилацетоната либо диалкил- или моноалкилалюминия [78]. Полимер, белый порошок, полностью растворимый в тетрагидрофуране и метилэтилкетоне; плотность равна 1,58. В токе азота темнеет при 220° С и начинает отщеплять HF при 300° С.

Изотактический полиперфторпропилен был синтезирован полимеризацией перфторпропилена в присутствии катализаторов Циглера [71]. Он растворим в бензоле и плавится при 110—120° С [79].

Поливинилиденфторид (кайнар, РЦ-2525) [78] получается полимеризацией мономера. Температура плавления кристаллов 171,1° С. Рабочий интервал температур от -70 до +150° С. Выше 250° С он начинает разлагаться и при 315,6° С полностью распадается. Температура хрупкости -62° С. Теплостойкость при нагрузке 4,6 кг/см<sup>2</sup> равна 148,9° С и при 18,5 кг/см<sup>2</sup> - 90,6° С. При 150° С в атмосфере воздуха в течение года не изменяется [80]. Температура нулевой прочности 200° С [81].

Сополимер винилиденфторида с перфторпропиленом (вайтон А, вайтон В, флуорель) является одним из самых термостойких каучуков [82]. Интервал рабочих температур от -44 до +315° С, т. хрупк. -44° С.

Он весьма стоек к действию масел и растворителей. Вайтон А вулканизуется под действием полиаминов, перекисей или γ-лучей [78]. Он сохраняет эластические свойства длительное время при высоких

температурах [83]:

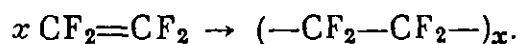
Температура, °С . . . .	200	228	255	262	315
Время сохранения эластичности, часы . . . .	2400	1000	250	72	24

Сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (Кель-Ф) — высокотемпературный каучук с хорошей химической стойкостью [78]. Интервал рабочих температур от  $-43$  до  $+205^{\circ}\text{C}$ , т. хрупк.  $-43^{\circ}\text{C}$ .

Вайтон разрушается полностью в интервале температур  $360-400^{\circ}\text{C}$ , образуя летучие продукты, содержащие фтороформ, винилиденфторид и различные фторуглеводороды [84].

Смит и др. [85] показали, что дифтордiazин  $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$  является хорошим вулканизирующим агентом для сополимера гексафторпропилена с винилиденфторидом (вайтон). С его помощью получают вулканизаты с более высокой теплостойкостью, чем при применении диаминов.

Политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4, флуон) впервые был получен Планкеттом в 1941 г. [86] полимеризацией тетрафторэтилена:



Политетрафторэтилен представляет собой белый порошок, отличающийся высокой тепло- и термостойкостью [78]. Термическая деструкция политетрафторэтилена в вакууме протекает как реакция первого порядка в интер-

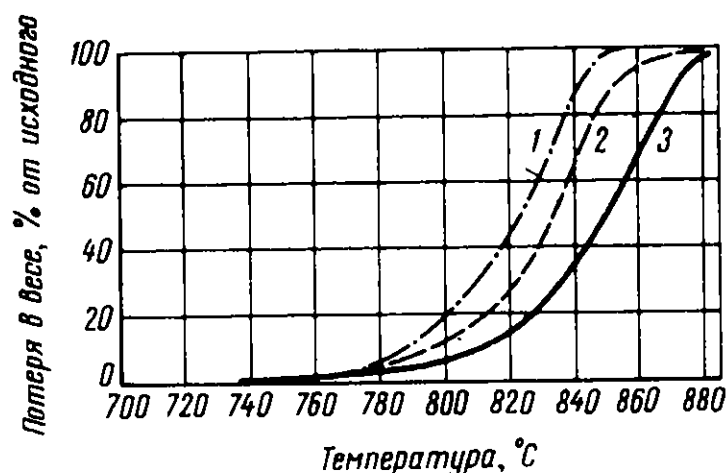


Рис. 68. Динамический термогравиметрический анализ тетрафторэтилена [88]

Скорость нагревания (град/мин): 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4

вале температур  $473-533^{\circ}\text{C}$  [87]. При  $300-310^{\circ}\text{C}$  в течение часа он теряет около  $0,0002\%$  в весе. Точка стеклования политетрафторэтилена равна  $327^{\circ}\text{C}$ , рабочий интервал температур от  $-80$  до  $+250^{\circ}\text{C}$ , температура нулевой прочности  $260^{\circ}\text{C}$  [81]. Он чрезвычайно устойчив химически и изменяется лишь под влиянием расплавленных щелочных металлов или фтора при нагревании, не растворяется во всех известных растворителях. На рис. 68 приведены результаты термогравиметрического анализа политетрафторэтилена [88].

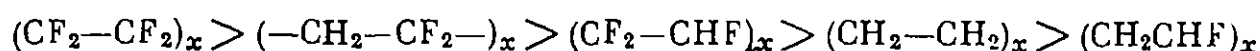
Политетрафторэтилен не склеивается, что затрудняет его переработку. Однако путем прививки винильных мономеров на его поверхности можно получить пленку, способную приклеиваться [89].

Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом является истинным термoplastом. Он легче перерабатывается, прессуется, его можно отливать под давлением и сваривать [78].

Максимальная рабочая температура для сополимера лежит при  $225^{\circ}\text{C}$ , точка стеклования при  $285-295^{\circ}\text{C}$ , рабочий интервал температур от  $-85$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ .

Политрифторхлорэтилен (кель-Ф, флуоротен, фторопласт-3), получаемый полимеризацией трифторхлорэтилена, имеет меньшую теплостойкость. Точка стеклования его лежит при  $216^{\circ}\text{C}$ . Максимальная рабочая температура  $190-200^{\circ}\text{C}$  [81]. Он менее стоек химически [78].

По уменьшению термостойкости фторполимеры можно расположить в следующем порядке:



В табл. 27 приведены данные по термостойкости фторполимеров.

Хорошей термостойкостью обладает полимер перфтор-1,6-пентадиена, полученный радиационной полимеризацией мономера [91]. Полифторвинилметилкетон, полученный радикальной полимеризацией  $\alpha$ -фторвинилметилкетона, имеет температуру стеклования  $142^{\circ}\text{C}$ , в то время как поливинилметилкетон  $40^{\circ}\text{C}$ . Термогравиметрический анализ полифторвинилметилкетона показал, что при скорости нагревания  $10\text{ град/мин}$   $T_0 = 280^{\circ}\text{C}$  и  $T_{10} = 316^{\circ}\text{C}$  на воздухе и  $T_0 = 280^{\circ}\text{C}$  и  $T_{20} = 325^{\circ}\text{C}$  в атмосфере азота [92].

Таблица 27

Относительная термостойкость фторсодержащих полимеров на воздухе и в вакууме [90]

Полимер	Температура 25%-ной потери веса за 2 часа, $^{\circ}\text{C}$		Разница температур, $^{\circ}\text{C}$
	в вакууме	на воздухе	
Политетрафторэтилен . . . . .	494	482	-12
Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (тефлон 100x) . . . . .	481	417	-64
Фторсиликон В . . . . .	407	289	-118
Поливинилиденфторид . . . . .	403	354	-49
Полиоктафторгексилентерефталат ( $-\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$ ) . . . . .	401	328	-73
Сополимер винилиденфторида с перфторпропиленом — вайтон А (70% $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ + 30% $-(\text{CF}_2)_3-$ ) . . . . .	389	378	-11
То же — вайтон А — $H_v$ . . . . .	382	368	-14
То же — вайтон LD 394 (60% $\text{CF}_2\text{CH}_2$ + 40% $-(\text{CF}_2)_3-$ ) . . . . .	389	378	-11
Сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (Kel F-3700) (33% $\text{CF}_2\text{CFCl}$ + 67% $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ) . . . . .	365	336	-29
То же — Kel F-5500 (47% $\text{CF}_2\text{CFCl}$ + 53% $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ) . . . . .	362	322	-40
То же — Kel F-800 (81% $\text{CF}_2\text{CFCl}$ + 19% $\text{CF}_2\text{CH}_2$ ) . . . . .	351	345	-6
Политрифторхлорэтилен (катализатор $\text{FeSO}_4$ + лимонная кислота) . . . . .	349	355	+6
То же (получен при облучении $\gamma$ -лучами) . . . . .	346	350	+4
То же (получен с $\text{AgNO}_3$ ) . . . . .	345	352	+7
Сополимер бутадиена с октафторциклогексанином . . . . .	340	338	-2
Полиоктафторгексиленифумарат ( $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}-$ ) <sub>x</sub> . . . . .	320	288	-32
Поли-1-хлор-1,3-дифторэтилен ( $-\text{CHF}-\text{CFCl}-$ ) <sub>x</sub> . . . . .	304	301	-3
Полигексафтораминадипинат ( $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}-$ ) <sub>x</sub> . . . . .	290	272	-18
Сополимер: полигексафтораминадипинатизофталат (25 мол. % изофталата) . . . . .	290	272	-18
Фторсиликон А (30,7% С; 4,5% Н; 36,1% F; 18,4% S) . . . . .	262	276	+14
Сополимер перфторэтилена с трифторнитрозометаном (1 : 1) . . . . .	246	247	+1
Сополимер трифторэтилена с трифторнитрозометаном (1 : 1) . . . . .	221	234	+13

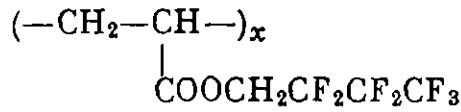
Термостойкими эластомерами являются полимеры трифторметил- и трифторэтилтрифторвиниловых эфиров (т. стекл. 38° С) :



и их сополимеры с тетрафторэтиленом, винилиденфторидом и этиленом [93].

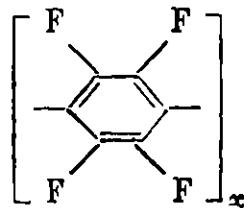
Полимеры додекафторгептил- и гексадекафторнонилакрилатов представляют собой резиноподобные материалы [94].

Поли-1,1-дигидрогептафторбутилакрилат



имеет интервал рабочих температур от -13 до +230° С, т. хрупк. -13° С [78].

Весьма высокой термостойкостью обладают ароматические фторированные полимеры типа перфторполифениленов



Перфторполифенилен, содержащий до 11 фениленовых остатков [75, 95—97], был получен взаимодействием 1,4-диодотetraфторбензола с порошкообразной медью.

Перфторфениленоксид, полученный нагреванием натриевых или других солей пентафторфенола, имел низкий молекулярный вес. Сведений об их термостойкости пока нет [75, 95].

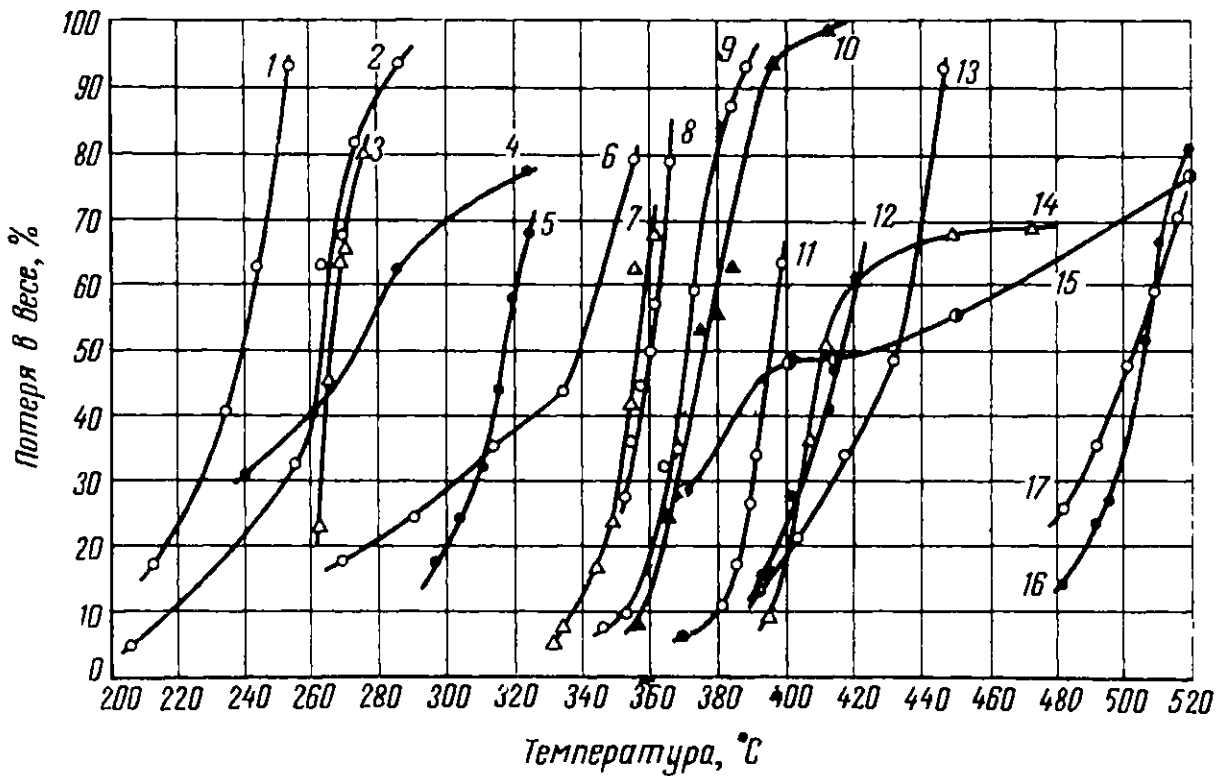
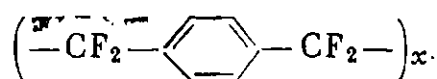


Рис. 69. Сравнение термостойкости фторсодержащих полимеров по потере в весе при нагревании в вакууме в течение 2 час. [90]:

1 — сополимер трифторнитрозометана с трифторэтиленом; 2 — сополимер трифторнитрозометана с тетрафторэтиленом; 3 — фторсиликон А; 4 — сополимер метилметакрилата с перфторциклогексадиеном; 5 — полидифторхлорэтилен; 6 — полигексафтораллилакрилат; 7 — полихлортрифторэтилен; 8 — сополимер хлортрифторэтилена с винилиденфторидом (Kel F = 800); 9 — то же (Kel F = 5500); 10 — то же (Kel F = 3700); 11 — сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (Vyton А); 12 — полиоктафторгексилентерефталат; 13 — фторсиликон В; 14 — поливинилиденфторид; 15 — сополимер бутадиена с октафторциклогексадиеном; 16 — сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (Teflon 100 x); 17 — политетрафторэтилен

Недавно гидролизом перфтор-*n*-ксилола была получена тетрафтортерефталевая кислота, которая может представить большой интерес для синтеза термостойких полиэфиров и полиамидов [98].

Электролизом  $\alpha, \alpha'$ -дибром- $\alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилола был получен поли- $\alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилилен [99]:



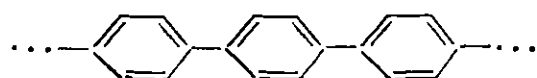
На рис. 69 показана сравнительная термостойкость ряда фторсодержащих полимеров при нагревании их в вакууме [90]. Из этого рисунка видно, что наиболее высокой термостойкостью обладают политетрафторэтилен и сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом. Далее идут фторсиликоны и сополимеры винилиденфторида.

## КАРБОЦИКЛОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

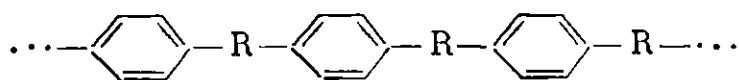
Большую группу термостойких полимеров представляют соединения, содержащие в макромолекуле различные карбоциклические группировки. В последнее время эти полимеры привлекают большое внимание исследователей, что нашло свое отражение в ряде обзоров [1—5, 88, 100, 101].

Наиболее интересными среди них являются соединения, содержащие всевозможные ароматические карбоциклы, такие, как бензольные, нафталиновые, антраценовые и другие аналогичные группировки. Иногда высокой термостойкостью обладают полимеры, содержащие пятичленные циклы.

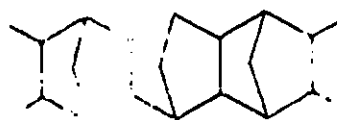
Полициклическая макромолекула может быть построена целиком из циклов, как, например, полифенилены:



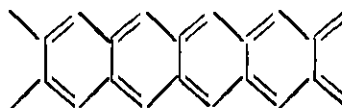
или содержать в основной цепи наряду с циклическими группировками алифатические:



Карбоциклы могут также образовывать поликонденсированные системы, как, например, в случае полициклопентадиена:



или циклизованного полибутадиена:



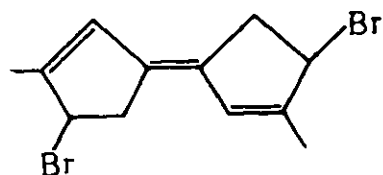
Такие конденсированные полимеры относятся к группе лестничных полимеров и отличаются высокой термостойкостью. Мы рассмотрим сначала полимеры с пятичленными, затем шестичленными циклами.

### Циклоцепные полимеры с пятичленными циклами

При полимеризации циклопентадиена в присутствии катализатора  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$  получается высокомолекулярный полимер, который бромруют раствором брома в  $\text{CCl}_4$  [102]. Полученный полимер — поли-



бромдегидроциклопентадиен имеет строение:



Полибромдегидроциклопентадиен по внешнему виду напоминает сажу. Он не растворяется в обычных растворителях и не плавится до  $300^{\circ}\text{C}$ , однако формуется под давлением. Полимер сравнительно термостоек. На

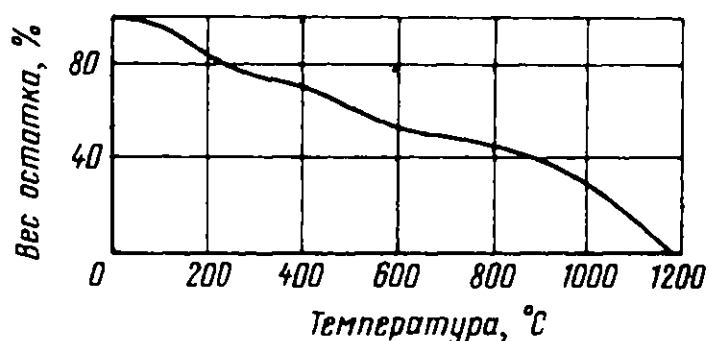


Рис. 70. Динамический термогравиметрический анализ полибромдегидроциклопентадиена в атмосфере азота [102]

рис. 70 приведены данные термогравиметрического анализа. При нагревании до  $900^{\circ}\text{C}$  он теряет только 50% своего веса и лишь около  $1200^{\circ}\text{C}$  полностью улетучивается. Удельное сопротивление полимера  $10^6 \text{ ом} \cdot \text{см}$ , т. е. он является полупроводниковым полимером.

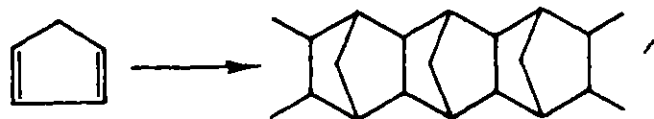
Полибицикло-[2,2,1]-гептен-2 полимеризуется в присутствии катализаторов Циглера [102] с размыканием пятичленного цикла:



### Циклоцепные полимеры с шестичленными гидроароматическими циклами

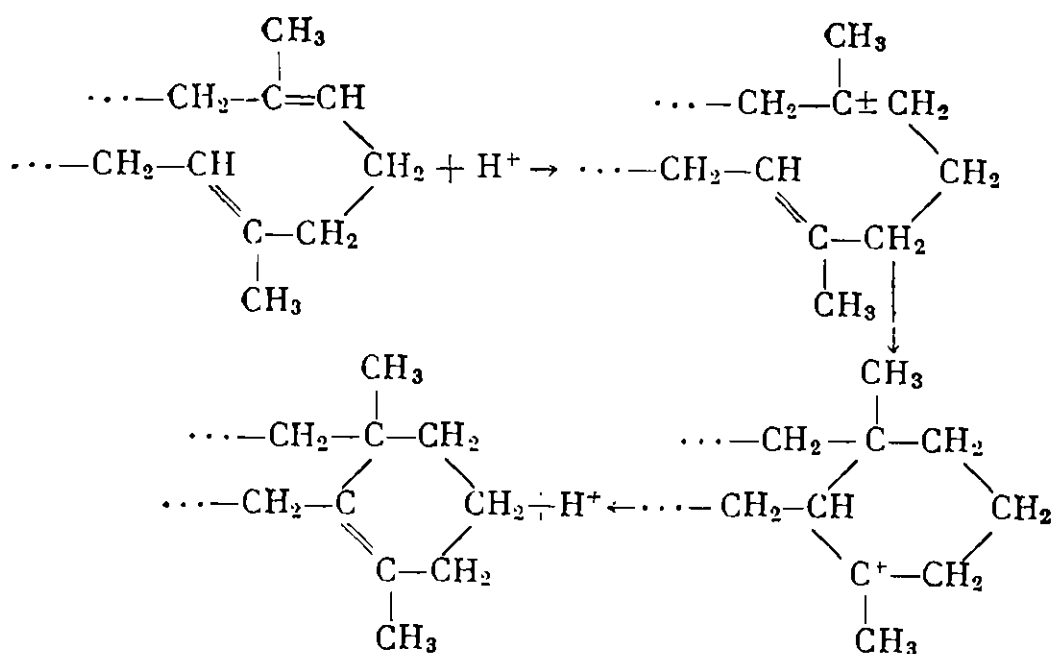
Известен ряд полимеров, содержащих гидроароматические кольца в макромолекуле. Многие из них отличаются высокой теплостойкостью.

Штаудингер и Брусон [103] получили полимеры циклопентадиена. Полимеризация циклопентадиена протекает по реакции Дильса — Альдера при нагревании мономера:

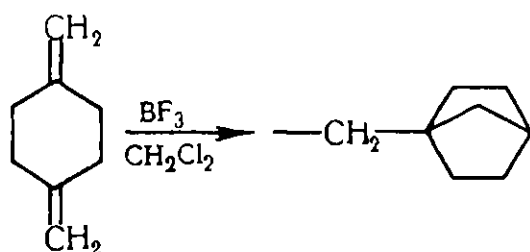


Образующийся полимер имеет лестничную структуру и размягчается при  $373^{\circ}\text{C}$  (разл.) [104].

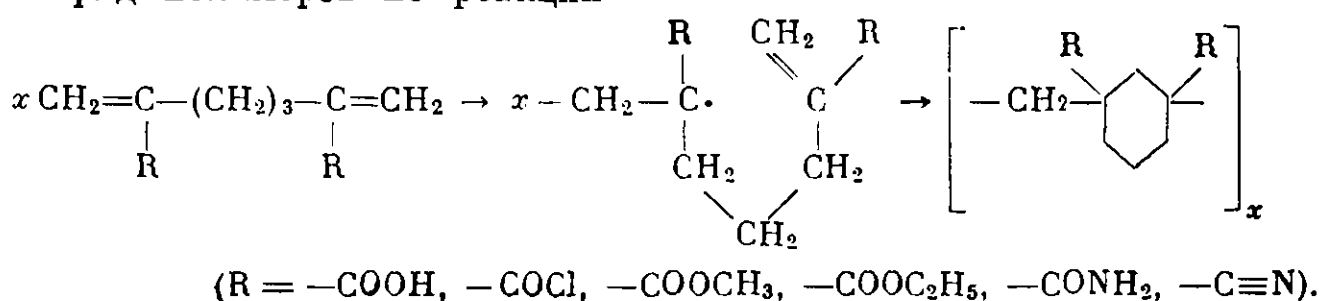
Натуральный каучук циклизуется с образованием термостойких полимеров под влиянием хлоридов олова, фтористого бора, сульфокислот и других агентов по катионному механизму по реакции [105]:



Болл и Хервуд [106] получили полимер 1,4-диметиленциклогексана в присутствии  $\text{BF}_3$  в растворе метиленхлорида при температуре  $-80^\circ \text{C}$ . В этом случае мы встречаемся с интересной реакцией циклополимеризации, в результате которой возникает пятичленный цикл наряду с исходным шестичленным циклом:



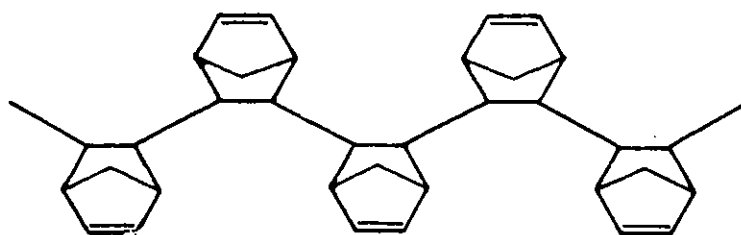
Этот полимер не плавится до  $250^\circ \text{C}$  и хорошо растворяется в бензоле. Марвел и сотр. [107, 108] путем циклополимеризации гептадиенов получили ряд полимеров по реакции



При R =  $-\text{COOH}$  полимер не размягчается до  $460^\circ \text{C}$ ; при R =  $-\text{COOCH}_3$  полимер размягчается при  $300^\circ \text{C}$ ; при R =  $-\text{C}\equiv\text{N}$  полимер стабилен до  $275^\circ \text{C}$  и темнеет при  $300^\circ \text{C}$ .

После дегидрирования циклогексановые кольца превращаются в фенильные, образуя замещенные полибензилы.

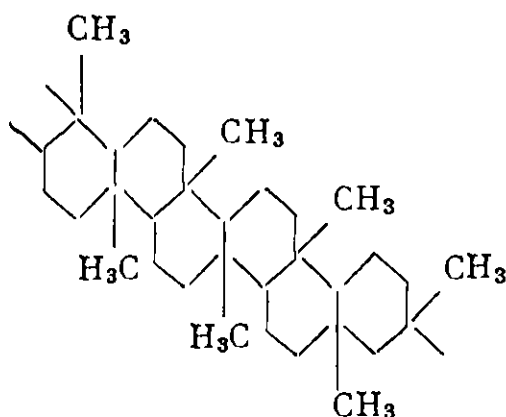
Каргин и сотр. [63] при радикальной полимеризации бицикло-[2,2,1]-гептадиена получили полимер следующего строения:



Он не размягчается при температуре  $350^\circ \text{C}$  и разлагается при  $400^\circ \text{C}$ .

Полученные Долгопловым и сотр. [109] циклополимеры бутадиена и изопрена обладают высокой термостойкостью. Они размягчаются с раз-

ложением при температурах 420 и 370° С соответственно [109]. По-видимому, циклополимеры изопрена являются лестничными полимерами пергидрофенантренового типа [110, 111]:



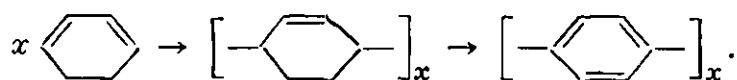
### Циклоцепные полимеры с ароматическими циклами в цепи

Это большая группа термостойких полимеров, которая привлекает большое внимание исследователей.

Большой термостойкостью и устойчивостью к окислению, наряду с высокими температурами плавления, обладают полимеры, содержащие в цепи ароматические кольца. В табл. 28 приведены температуры плавления некоторых полимеров, содержащих в цепи ароматические циклы, связанные различным образом. Наиболее термостойким из них оказался поли-*n*-фенилен, который не плавится и устойчив до температуры 500—900° С. Поли-*m*-фенилен плавится при более низкой температуре [158, 159].

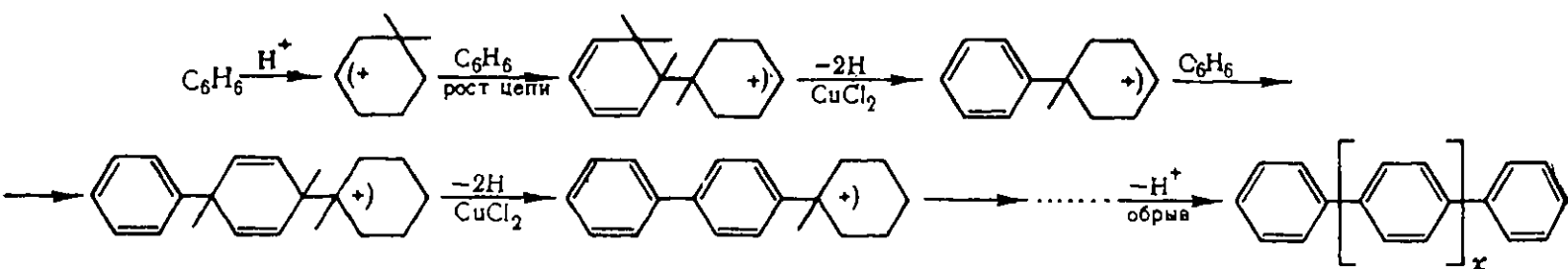
Было предпринято несколько попыток синтезировать полифенилены.

Марвел и др. [113, 117, 119] при полимеризации 1,3-циклогексадиена в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$  получили полициклогексен (т. пл. 170—180° С, мол. вес 5000—10000, растворим в бензоле), дегидрогенизация которого с помощью хлоранила привела к получению поли-*n*-фенилена:



Поли-*n*-фенилен представлял собой неплавкий черный порошок, разлагающийся при 530° С.

Ковачик и сотр. [114—116] получили поли-*n*-фенилен путем окислительной полидегидроконденсации бензола в присутствии хлористого алюминия и хлорной меди по реакции

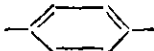
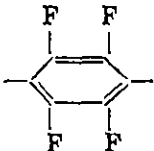
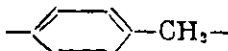
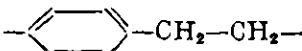
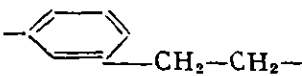
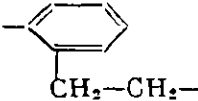
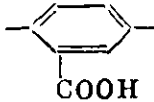
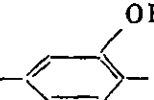
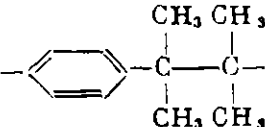
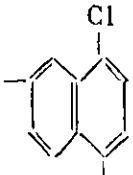
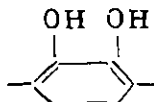
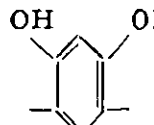
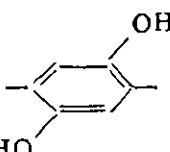


Полимер нерастворим в обычных растворителях и разлагается при 530° С.

Поли-*n*-фенилен был получен также окислением дилитиевых производных бензола и дифенила в присутствии бромата кобальта [120, 160], а также по реакции Вюрца — Фиттига из *n*-дихлорбензола [121] и по Ульману из диодбензола [122].

Разложение солей дифенил-4,4'-бис-дiazония также приводит к получению поли-*n*-фенилена и его производных [123—125, 161]. Однако в таком полимере сохраняется некоторое количество азота.

## Циклоцепные полимеры с ароматическими циклами в цепи

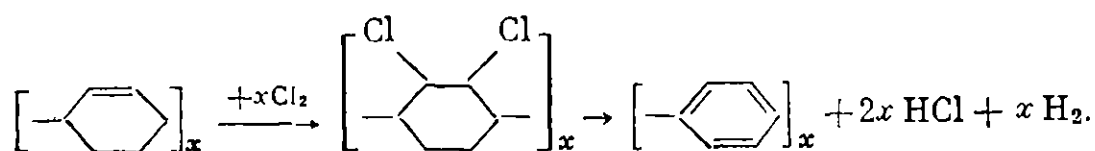
Полимер	Формула звена	Т. пл., °С	Литературная ссылка
Поли- <i>n</i> -фенилен		>530	[112—137]
Поли- <i>n</i> -перфторфенилен		>500	[138—141]
Поли- <i>n</i> -фениленметил		70, 220	[142—144]
Поли- <i>n</i> -фениленэтил (поли- <i>n</i> -ксилилен)		400	[131, 145—150]
Поли- <i>m</i> -фениленэтил (поли- <i>m</i> -ксилилен)		60	[151]
Поли- <i>o</i> -фениленэтил (поли- <i>o</i> -ксилилен)		110	[152]
Поликарбоксифенилен		—	[136]
Полиоксифенилен		Не плав.	[153]
Поли- <i>n</i> -фенилентетраметилэтил (поли- <i>n</i> -диизопропилбензол)		300	[154—156]
Поли- $\alpha$ -хлорнафталин		500 (разл.)	[157]
Полипирокатехин		Не плав.	[153]
Полирезорцин		50—120	[153]
Полигидрохинон		—	[153]

Для получения поли-*n*-фенилена была также использована реакция миграционной полимеризации *n*-диизопропенилбензола [126—128].

Полифенилены образуются при действии калиево-натриевого сплава на *n*-дихлорбензол [129]. Они имели мол. вес от 2700 до 2800 и представляли собой смесь орто- и пара-соединений даже в том случае, когда исходили из *n*-дихлорсоединений.

Марвел и др. [130] разработали удачный метод дегидрирования поли-1,3-циклогексадиена; действием хлора или брома получали дигаловдопро-

изводные, которые при нагревании превращаются в полифенилены (со следами галоида) по реакции:



Авторы полагают, что приблизительный коэффициент полимеризации равен 100 [130]. Эти полимеры неплавки, нерастворимы, имеют хорошую термостойкость, как это видно на рис. 71. Они начинают заметно терять в весе только при температуре выше 400° С и при 900° С сохраняют 80% исходного веса [137].

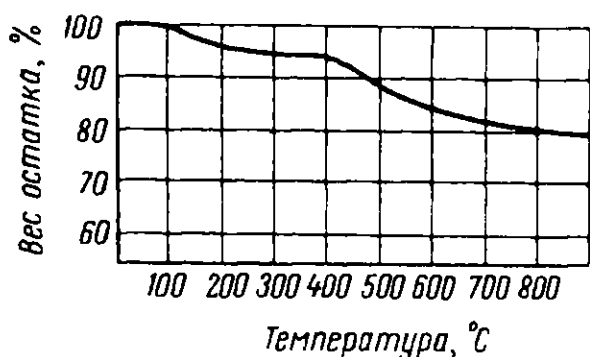
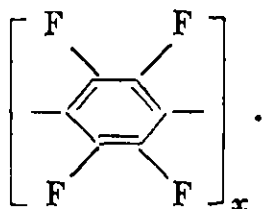


Рис. 71. Динамический термогравиметрический анализ дегидрированного поли-1,3-циклогексадиена [137]

Поликонденсация диодотетрафторбензола по Ульману приводит к образованию политетрафторфенилена, устойчивого до 500° С [138—141]:



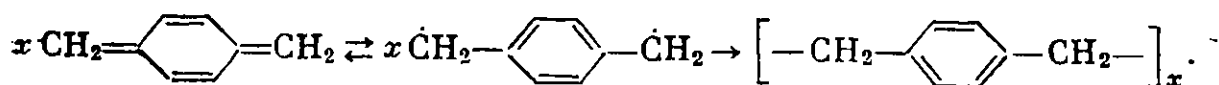
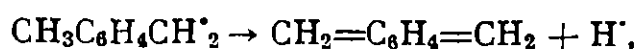
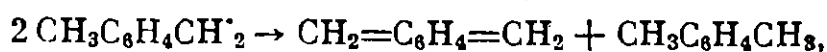
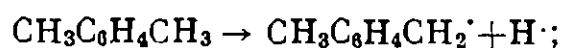
Все эти полученные указанными способами полифенилены с высокой тепло- и термостойкостью, к сожалению, не плавятся и не растворяются, что затрудняет переработку их в изделия. Поэтому было сделано немало попыток устранить этот недостаток, например, введением в цепь одной или нескольких метиленовых групп между ароматическими кольцами. В результате этих исследований было получено много полимеров, которые наряду с достаточно высокой термостойкостью обладают растворимостью и плавкостью.

Важнейшие представители этого типа, а именно фенол-формальдегидные полимеры, будут рассмотрены нами позднее.

В первую очередь мы остановимся на работах Шварца [131, 132] и других исследователей по получению поли-*n*-ксилилена (поли-*n*-фениленэтил).

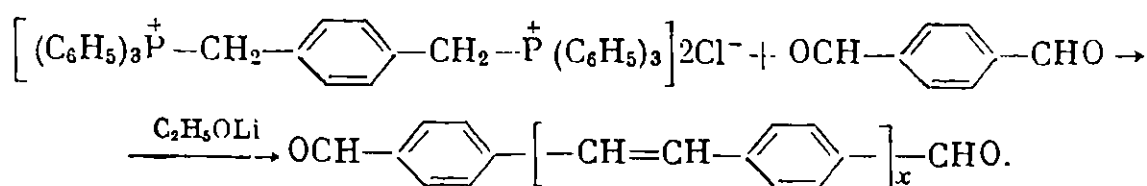
Шварц [131, 132] получил при пиролизе *p*-ксилола в вакууме поли-*n*-ксилилен, плавящийся в вакууме при 400° С [145].

Эрреде и сотр. [146, 163] нашли, что при пиролизе *n*-ксилола при 1000° С образуется *n*-ксилилен, устойчивый при —78° С. При повышении температуры он полимеризуется, образуя поли-*n*-ксилилен:

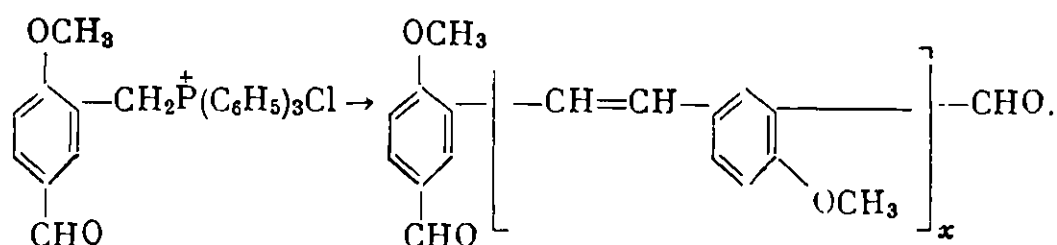


Поли-*n*-ксилилен был получен также Коршаком и др. [162] при пиролизе жидкого *n*-ксилола на раскаленной платиновой спирали.

Мак Дональд и Кэмпбелл [164] по реакции Виттига при взаимодействии *n*-ксилилен-бис-(трифенилфосфоний)хлорида с терефталевым альдегидом в присутствии этилата лития получили поли-*n*-ксилилиден, представляющий собой желтый порошок, плавящийся при температуре выше 400° С:



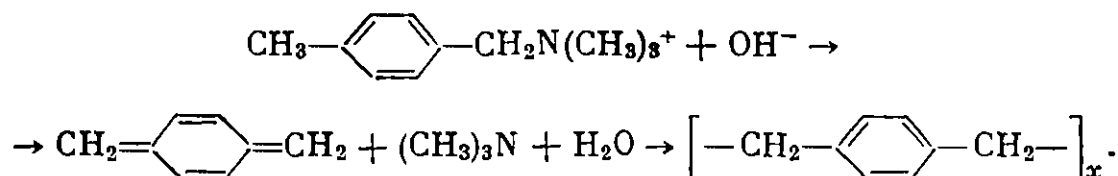
Аналог этого полимера, содержащий метоксильную группу в ядре, был получен, исходя из анисового альдегида по схеме:



Он плавится при температуре 180° С.

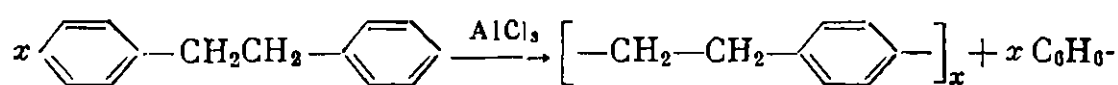
Фартинг [165] и Ваншейдт [166] синтезировали поли-*n*-ксилилен по реакции Вюрца. Полученный полимер плавился при 395—405° С и растворялся в дифениле,  $\alpha$ -бромнафталине и бензилбензоате.

Юнг [133] нашел, что при нагревании бромистого *n*-метилбензилтриметиламмония в водном щелочном растворе также образуется поли-*n*-ксилилен:



Полученный этим путем поли-*n*-ксилилен растворим в хлорированных углеводородах или бензилбензоате.

Аналогичные полимеры получают в результате переарилирования 1,2-дифенилэтана в присутствии хлористого алюминия, протекающего по уравнению [149]:



Полученные этим путем полимеры представляют собой растворимые в бензоле, темно-коричневого цвета вязкие масла. Они выдерживают без изменения длительное нагревание на воздухе при 350° С.

Гильх [99] получил поли-*n*-ксилилен путем электролиза  $\alpha, \alpha'$ -дихлор-*n*-ксилола или  $\alpha, \alpha'$ -дибром-*n*-ксилола при катодном потенциале 1,2 в.

Поли-*m*-ксилилен [151], (т. пл. 60° С) и поли-*o*-ксилилен [167, 168] (т. пл. 110° С) плавятся значительно ниже *n*-изомера [152].

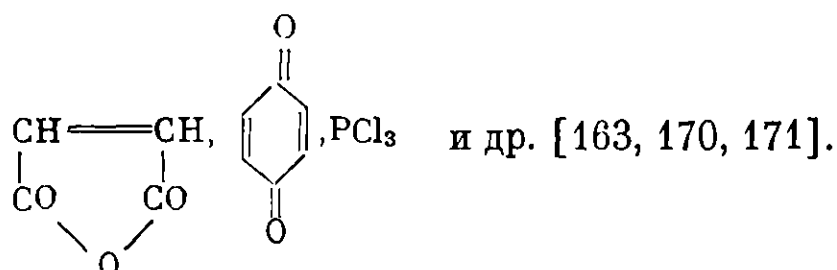
Гомополимеры *n*- и *m*-ксилиленов и их сополимеры можно получать действием хлористого хрома на дибромиды *n*- и *m*-ксилиленов или их смеси (169). В табл. 29 приведены свойства сополимеров.

Термостойкость сополимеров лежит между термостойкостью гомополимеров, как это видно на термограмме, приведенной на рис. 72.

Сополимеры *n*- и *m*-ксилиленов [169]

Коэффициент полимеризации	$\eta$	Т. пл., °C	Т. стекл., °C	Кристалличность
0	0,12	80	9	Слабая
49	0,19	165	30	Средняя
78	0,16	310	48	Сильная
100	—	440	58	То же

Сополимеры *n*-ксилилена легко получают при действии на раствор *n*-ксилилена в гексане при  $-78^{\circ}\text{C}$  таких соединений, как  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ ,



Эти сополимеры являются термопластичными веществами, плавящимися при температурах около  $200^{\circ}\text{C}$ .

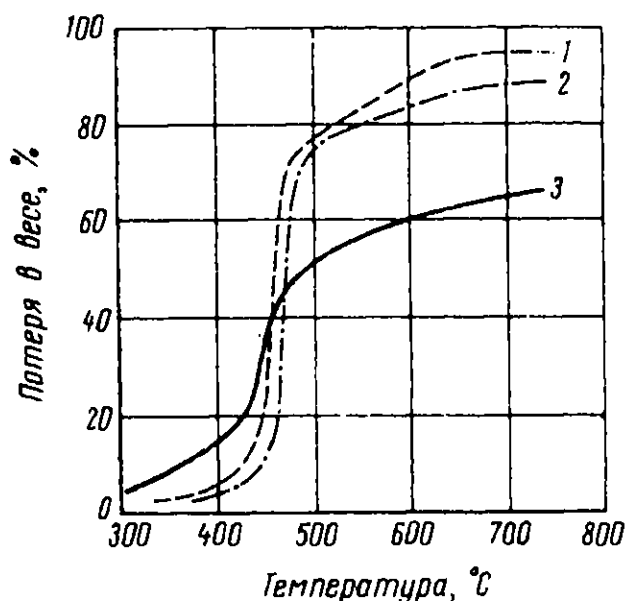
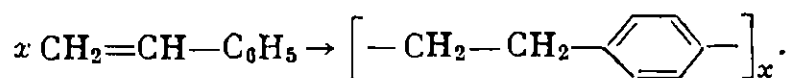


Рис. 72. Динамический термогравиметрический анализ поликсилиленов [169]:

1 — поли-*m*-ксилилен; 2 — сополимер *m*-ксилилена с *n*-ксилиленом; 3 — поли-*n*-ксилилен

Скорость нагревания 2 град/мин

Новым способом получения поли-(*n*-ксилилена) является  $\alpha,\omega$ -полимеризации стирола, протекающая по уравнению [174]:



Высокомолекулярный поли-(*o*-ксилилен) был получен полимеризацией спиро-ди-*o*-ксилилена [175].

Поли-(*n*-ксилилен), полученный Шварцем [131], существует в двух формах, как это показано на рис. 73, которые отличаются взаимным расположением фениленовых групп [172, 173].

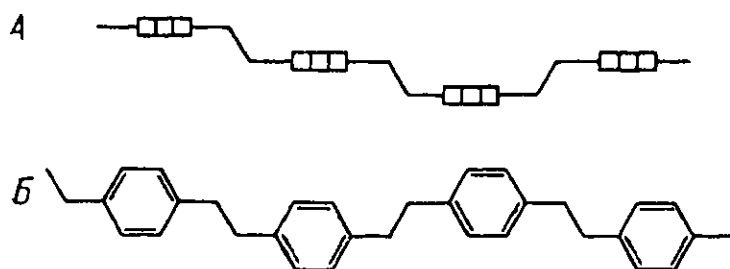


Рис. 73. Две конформации поли-*n*-ксилилена [173]:

А — конформация  $\alpha$ : фенильные кольца параллельны друг и другу и перпендикулярны к оси полимерной цепи, лежащей в плоскости чертежа; Б — конформация  $\beta$ : как фенильные кольца, так и оси полимерных цепей лежат в плоскости чертежа

Аморфный поли-*n*-ксилилен превращается в кристаллическую  $\alpha$ -форму при 50—140° С; кристаллическая  $\alpha$ -форма при 220—260° С переходит в  $\beta$ -форму. При этом полимер размягчается и вновь затвердевает при 220—250° С, а при дальнейшем нагревании в вакууме плавится при 410—420° С. При более высокой температуре начинается разложение полимера. На воздухе поли-*n*-ксилилен менее устойчив и начинает разлагаться уже при температуре 225° С [173].

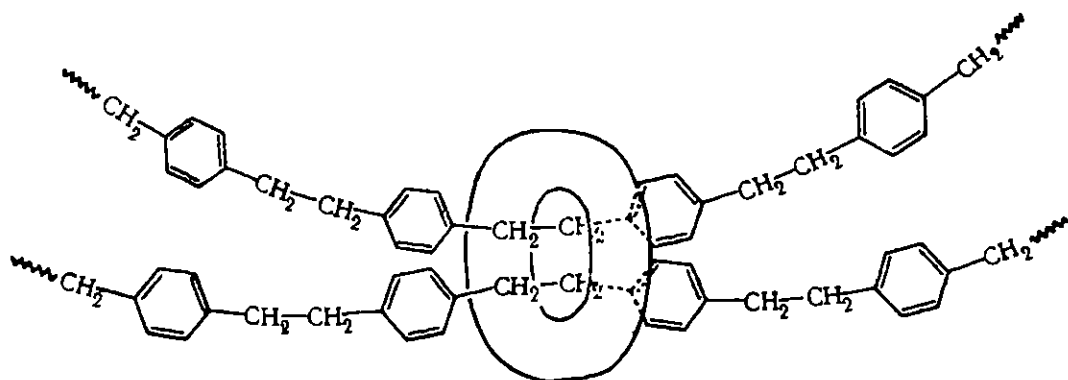
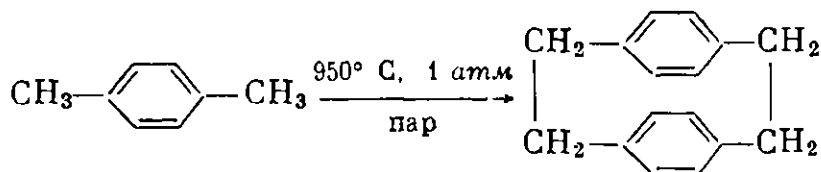


Рис. 74. Схематическое изображение сшивания циклами при перекрещивании цепей поли-*n*-ксилилена [172]

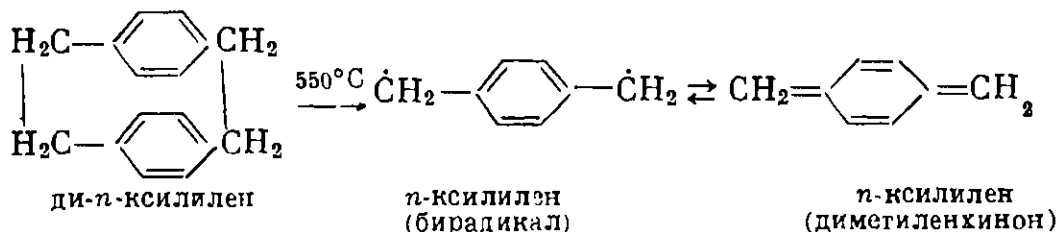
Циклы образуются при перекрещивании двух или более цепей поли-*n*-ксилилена, что вызывает трехмерное межцепное взаимодействие, подобное сшиванию

Нерастворимость поли-(*n*-ксилилена) объясняется образованием трехмера, как это показано на рис. 74, путем перекрещивания цепей полимера [172], однако он растворяется в таких высококипящих растворителях, как метилнафталин, доутерм, дифенил в присутствии кислорода воздуха, очевидно, в результате частичной окислительной деструкции полимера [105].

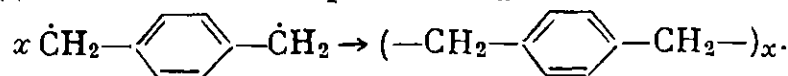
Фирмой «Юнион Карбайд» разработан способ, с помощью которого поли-*n*-ксилилен может быть нанесен на металлы и другие материалы в виде тонкой пленки, известной под названием «парилена» [134, 135]. Исходным продуктом для пленки является димер *n*-ксилилена, получаемый при пиролизе ксилола в присутствии водяного пара. Получаемые ксилоленовые бирадикалы улавливаются бензолом с образованием димера:



Этот циклический димер представляет собой кристаллический порошок, плавящийся при 280° С. При нагревании димера при температуре 550° С он превращается в мономер по реакции



Охлаждение мономера до температуры 50° С приводит к быстрой полимеризации (5—10 сек.) с образованием поли-*n*-ксилилена с мол. весом до 500 000 непосредственно на поверхности фольги по реакции:



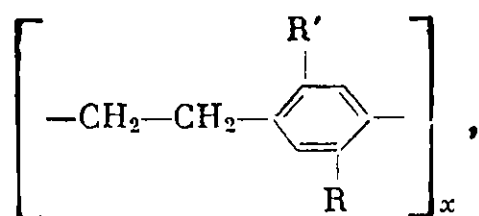
Алюминиевая фольга, покрытая париленом, применяется для изготовления весьма компактных конденсаторов. Толщина пленки от 0,2 до



75 мк. Температура стеклования парилена 60—71° С, а т. пл. 399° С. Эти пленки очень устойчивы к действию низких температур и при 2° К не теряют своей прочности и электроизоляционных свойств.

Термостойкость парилена невысокая. При кратковременной эксплуатации (1000 час.) максимальная рабочая температура парилена N составляет 93° С, а парилена С (содержащего два атома хлора в ядре) 115,5° С. При длительной эксплуатации рабочая температура для парилена N составляет 60° С, а для парилена С 80° С. В инертной атмосфере при кратковременной эксплуатации рабочая температура для парилена N равна 265° С, при длительной — 220° С. Парилены не растворяются в органических растворителях при температурах ниже 150° С (за исключением ароматических углеводородов). Скорость образования пленки составляет 0,025 мм/мин. Этим способом можно получить пленки не толще 100 Å [135].

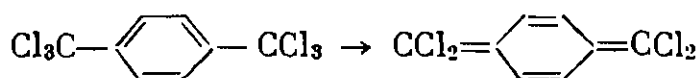
Были синтезированы [176, 177] замещенные поли-*n*-ксилилены общей формулы:



(R=H, CH<sub>3</sub>, Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R'=H, CH<sub>3</sub>),

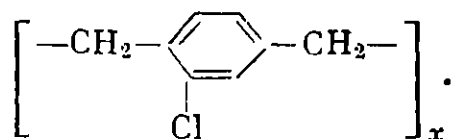
растворяющиеся в обычных органических растворителях.

Получен полимер полимеризацией α,α,α',α'-тетрахлор-*n*-ксилилена, образующегося при нагревании гексахлорсилола с медью:

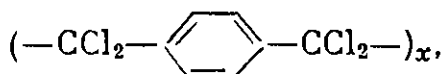


Полученный мономер при нагревании до температуры 190° С полностью полимеризуется с образованием пленки, которая размягчается при 290° С [178].

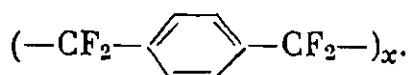
Ряд галоидопроизводных поли-*n*-ксилилена был получен Гильхом [99] путем электролиза соответствующих ксилиленхлоридов или бромидов. Так, из α,α'-2-трихлор-*n*-ксилола или из α,α'-дибром-2-хлор-*n*-ксилола был получен поли-*n*-2-хлорксилилен:



Из α,α,α',α',α'-гексахлор-*n*-ксилола этим путем был получен поли-α,α,α',α'-тетрахлор-*n*-ксилол:

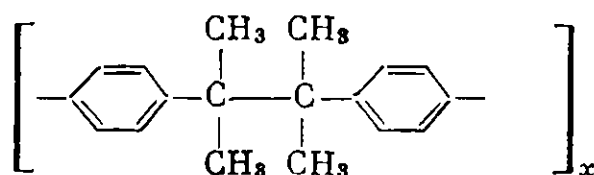


а из α,α'-дибром-α,α,α',α'-тетрафтор-*n*-ксилола получен поли-α,α,α',α'-тетрафтор-*n*-ксилилен:



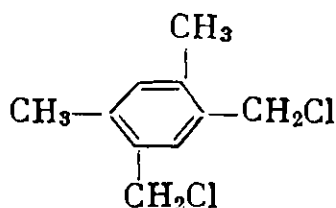
Полиариленметилы были получены Ваншейдтом и сотр. [179] поликонденсацией формальдегида с ароматическими углеводородами. Они имели высокие температуры плавления: с дуролом (350° С), изодуролом (406° С) и антраценом (295° С). Полимеры, полученные из дурола и изодурола, образуют пленки, плавящиеся при 300° С [180].

Путем полирекомбинации *n*-диизопропилбензола получен полимер, плавящийся при 300° С [27, 154—156, 181—184]

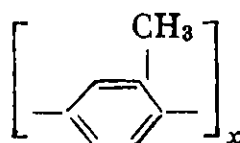


Поли-*n*-ксилилен, образующийся в результате полирекомбинации-*n*-ди-толилэтана-1,2, плавится при температуре 285° С [156, 181, 182].

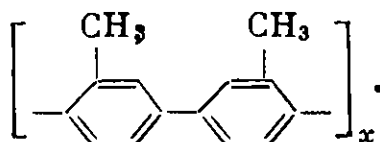
Браун и Фартинг [176] по реакции Вюрца получили полимер из дихлорпроизводного тетраметилбензола



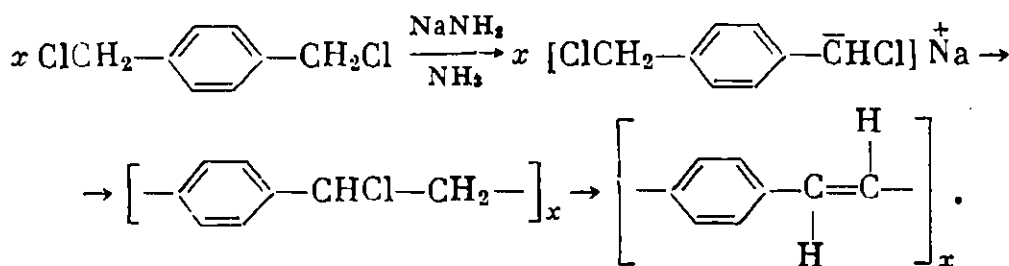
Введение заместителей в фениленовые остатки позволяет получать полимеры, растворимые в органических растворителях, как, например, политолуилен [105, 185, 186]



и поли-3,3'-диметилдифенилен [187],



Хог и др. [188] получили поли-*n*-ксилилиден действием амида натрия на *n*-ксилиленхлорид по реакции

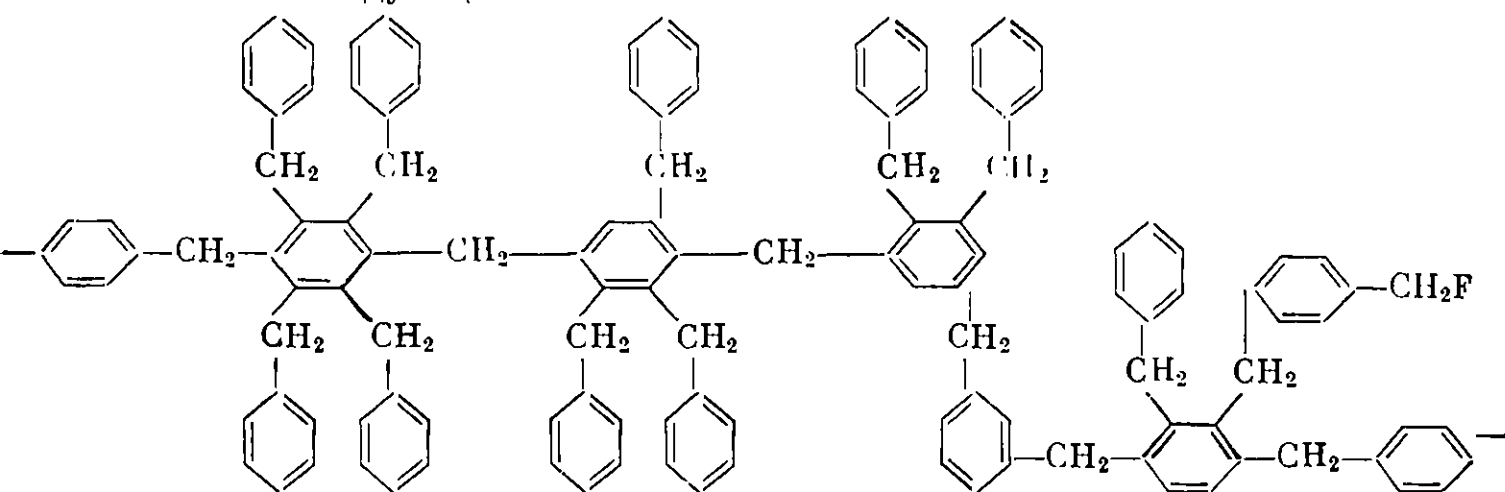


Этот полимер, порошок светло-желтого цвета, при действии УФ-лучей, показывает желто-зеленую флуоресценцию. При нагревании его в атмосфере инертного газа до температуры выше 400° С начинается интенсивное разложение; при 900° С уменьшение веса образцов составляет лишь 50%. Полимер имеет высокую фотопроводимость. При восстановлении алкоголятом натрия в жидком аммиаке он превращается в поли-*n*-ксилилен, плавящийся при 400—410° С и не растворяющийся в бензилбензоате.

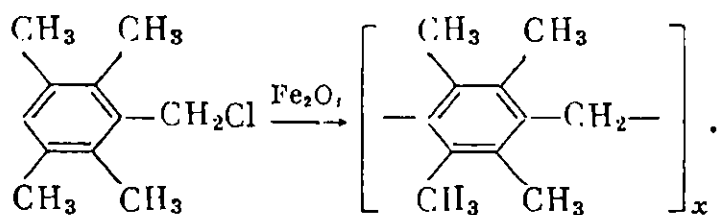
Интересный полимер этого типа получен Юкельсоном и др. [189] поликонденсацией дифенила с дихлорэтаном.

Разветвленность полимерных цепей существенным образом сказывается на свойствах полимеров. Так, поликонденсация хлористого или фтористого бензила в присутствии хлорного железа или хлористого цинка приводит к образованию разветвленных полимеров с т. пл. 70—90° С, хорошо растворимых в бензоле [142, 143]. Авторы полагают, что структура

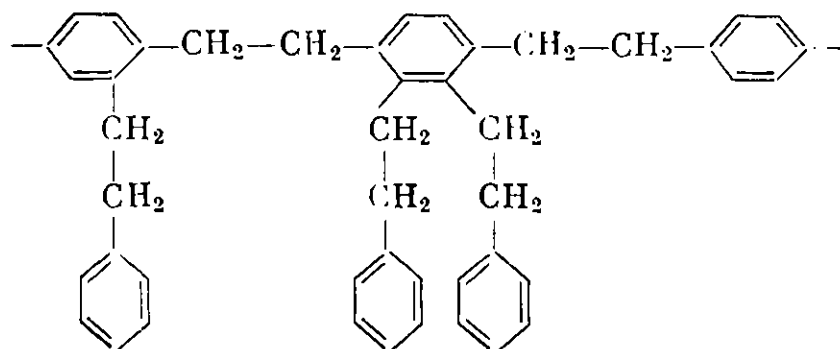
полибензила следующая:



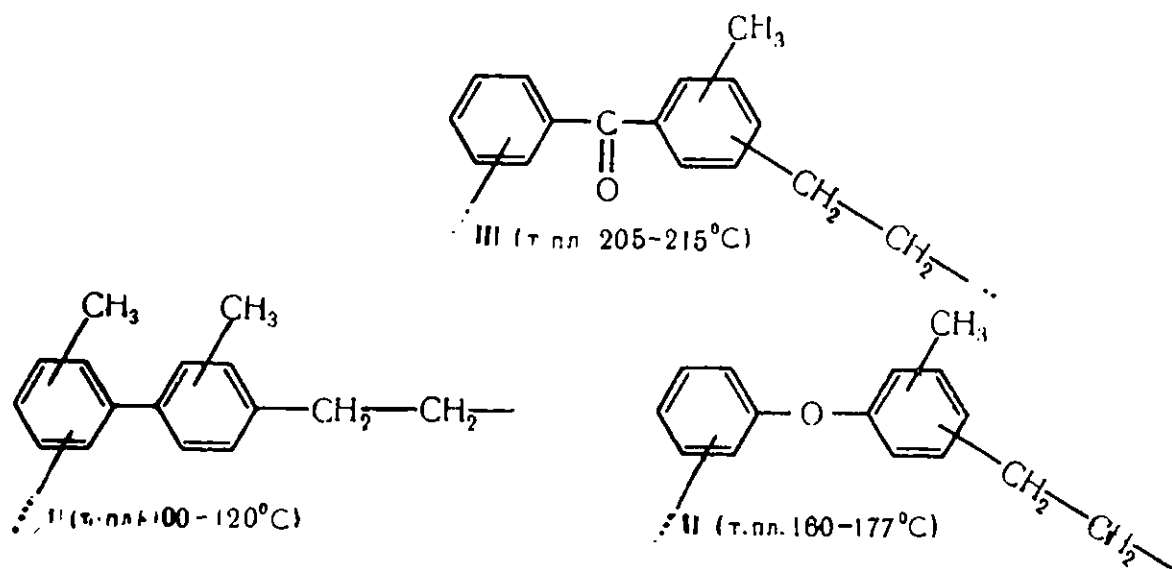
В присутствии хлористого алюминия поликонденсация этих продуктов протекает с образованием неплавких и нерастворимых продуктов, размягчающихся при температуре 220—230° С [142]. Поликонденсация дурил-хлорметилена дает полимер, плавящийся при 260—280° С [105]:



В результате реакции дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия получается сильно разветвленный полифениленэтил [148—150]



Сосин, Коршак и Вальковский [26, 190] получили полимеры с метильными заместителями в цикле полирекомбинацией дифенила (I), дифенилоксида (II) и бензофенона (III) с перекисью *трет*-бутила:



Наличие метильных групп, расположенных беспорядочно, а также разветвленная структура макромолекулы, очевидно, являются причиной более низких температур плавления, чем у аналогичных полимеров регу-

лярного строения, содержащих фенильные группы, связанные в пара-положении.

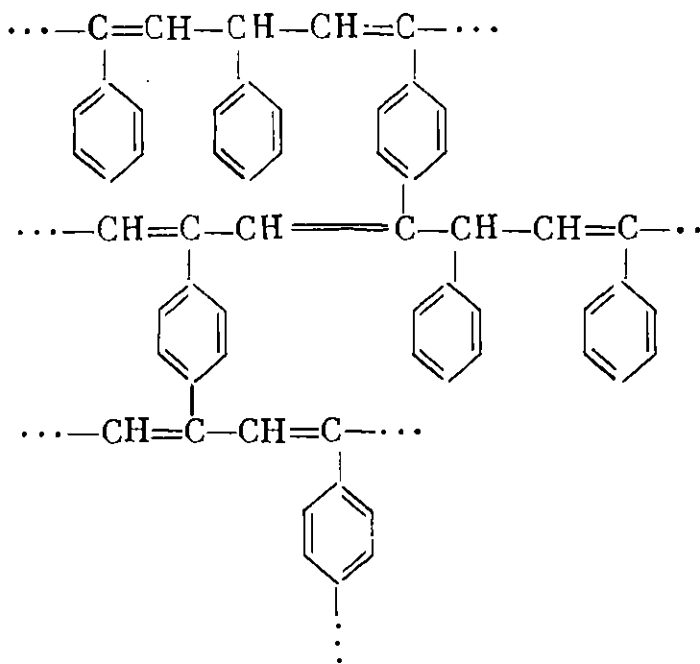
Филипс [144] получил термостойкие полимеры с ароматическими циклами в цепи по Фриделю — Крафтсу в две стадии. На первой стадии получают растворимые полимеры, а на второй стадии проводят сшивание полимера посредством вторичной атаки хлорпроизводных на водород бензольного кольца. В качестве исходных веществ были использованы хлористый бензил, хлорметилнафталин, а также дихлорметильные производные терфенила и *n*-ксилилена и др. При добавлении избытка  $\alpha,\alpha'$ -ксилиленхлорида происходит сшивание этих полимеров. Эти полимеры могут найти применение для изготовления стеклопластиков, асбопластиков, а также композиций с другими наполнителями. Отверждение этих полимеров происходит при 180—200° С в течение 2 час. Период дополнительного отверждения составляет 48 час. при температуре 200—240° С.

В табл. 30 для сравнения приводятся данные о термостойкости этих полимеров. Эти пластики могут работать и при более высоких температурах. Они имеют высокую хемостойкость и хорошие электроизоляционные свойства.

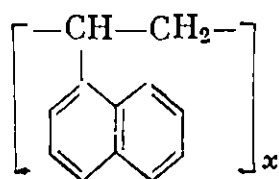
Таблица 30  
Термостойкость асбопластиков на основе различных полимеров [144]

Связующее	Старение при температуре		
	200° С	240° С	300° С
Фенольная смола RA-1 . .	2000 час.	2000 час.	5 час.
Фенольная смола RA-7 . .	3000 час.	1500 час.	20 час.
Полибензильная смола . .	После 4000 час. 1740 кГ/см <sup>2</sup>	2500 час.	100 час.
Терфенильная смола . . .	После 10000 час. 1000 кГ/см <sup>2</sup>	После 2000 час. 1630 кГ/см <sup>2</sup>	150 час.
Силоксановая смола . . .	После 6000 час. 1310 кГ/см <sup>2</sup>	После 6000 час. 730 кГ/см <sup>2</sup>	После 200 час. 980 кГ/см <sup>2</sup>

Берлин [161] термической сополимеризацией фенилацетиленом или толана с *n*-диэтинилбензолом получил неплавкие и нерастворимые черные продукты, выдерживающие нагревание до 400—500° С. Они имеют следующую структуру:

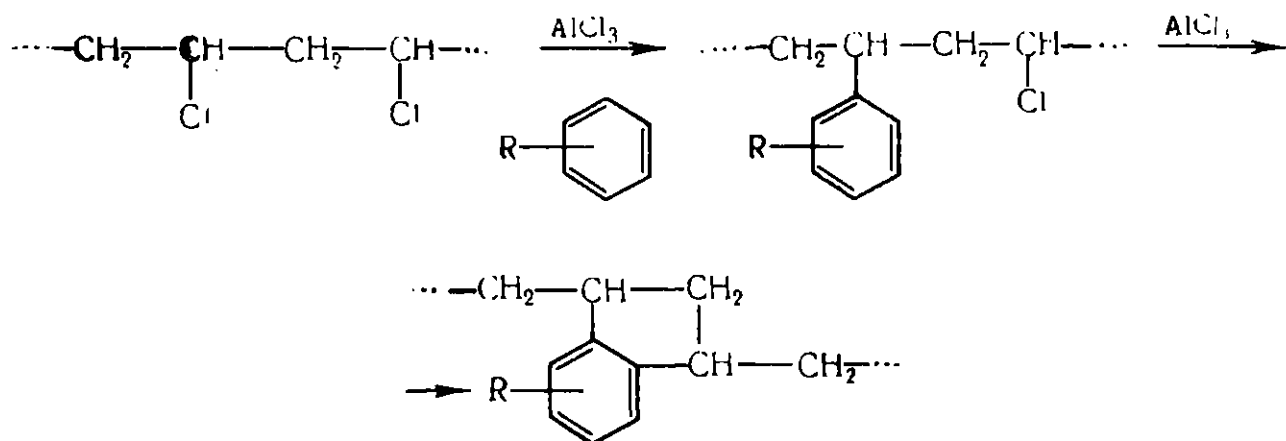


## Полиаценафтилен строения

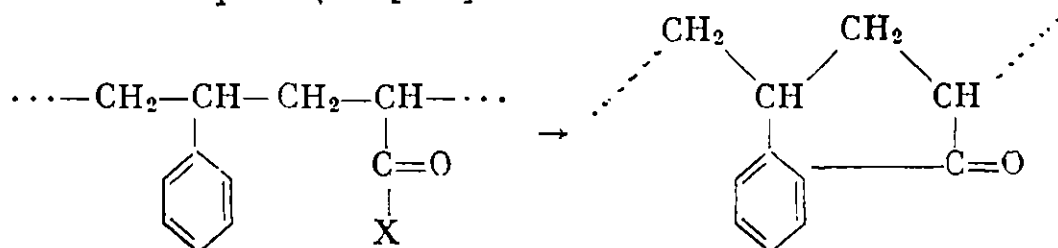


образуется при полимеризации мономера при 125° С. Он имеет высокий молекулярный вес и аморфную структуру. Начинает разлагаться при температуре выше 300° С с образованием исходного мономера.

Полиинданы были получены Тесси и Сметсом [191] в результате реакции поливинилхлорида с ароматическими соединениями (бензол, толуол, *м*-ксилол и др.) в присутствии хлористого алюминия:

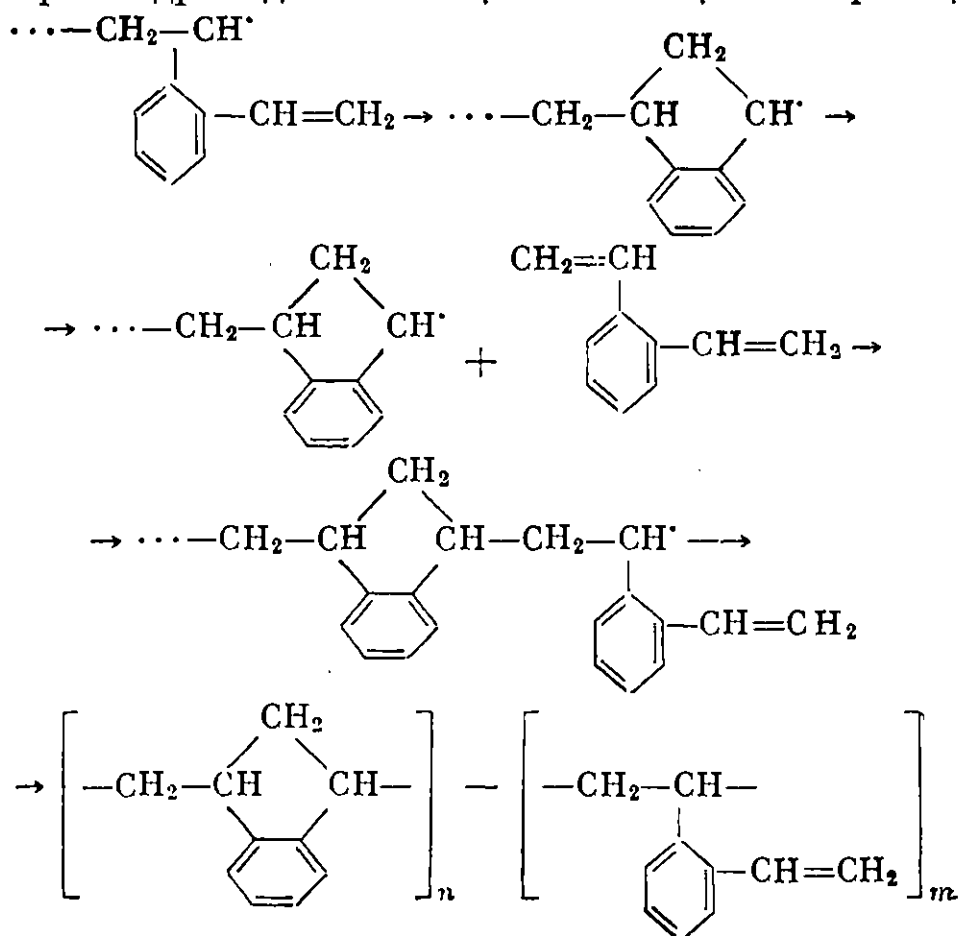


Полиметилентетралоны были получены этими авторами в результате внутримолекулярной циклизации сополимера стирола и производных акриловой кислоты по реакции [192]:



(X = Cl или OCH<sub>3</sub>)

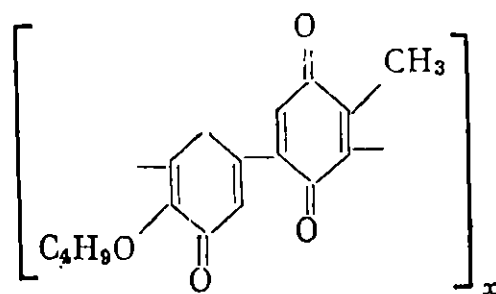
*о*-Дивинилбензол в результате радикальной циклополимеризации образует полимер с гидроинденовыми циклами в цепи по реакции [193].



Полученный полимер представляет собой белый порошок, плавящийся при 400° С, растворимый в ароматических и хлорированных углеводородах [194]. Содержание винильных групп колеблется от 30 до 90% в зависимости от условий полимеризации [184].

Полиариленхиноны были получены Берлиным и др. [195] при действии *n*-бензохинона на различные бис-дiazотированные ароматические диаминны. Полиариленхиноны устойчивы в инертной атмосфере до 700° С, а на воздухе до 350° С.

Из гидрохинона в процессе реакции полирекомбинации получается полимер вероятного строения [196]:

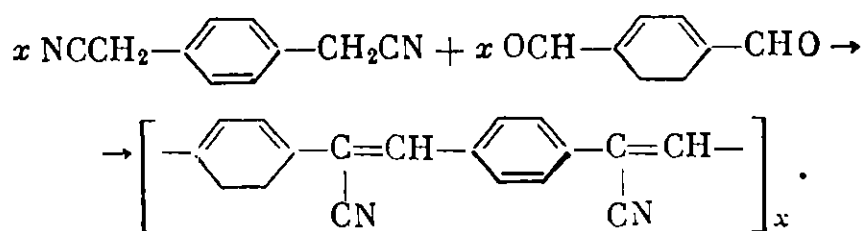


Полимер размягчается при температуре 500° С.

Этим же путем получены сополимеры гидрохинона с *p*-фенилендиаминном (т. размягч. 500° С), дифенилметаном (т. размягч. 540° С), аналином (т. размягч. 140° С) и бензилцианидом (т. размягч. 550° С) [196].

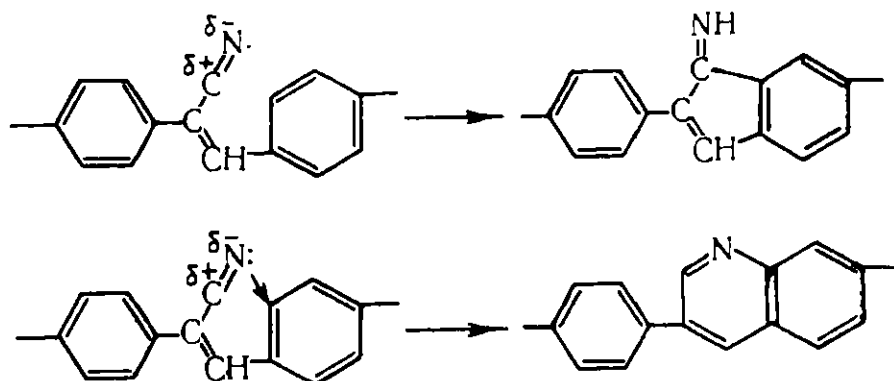
Термостойким полимером является сополимер антрацена и стирола, полученный Имото [197]. При температуре 305° С в течение 4 час. он теряет в весе 5,5%.

Полициантерефталиден получен Ленцем и Хандловичем [198] при действии терефталевого альдегида на динитрил фенилендиуксусной кислоты по реакции:

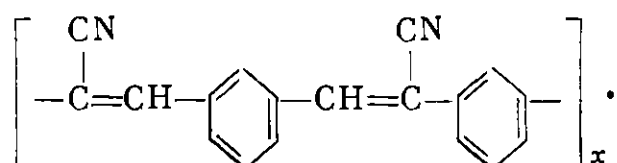


Полициантерефталиден не растворяется, не плавится и при нагревании до 500° С в течение 15 час. теряет в весе 25%.

Этот полимер кирпично-красного цвета после термической обработки при 550° С приобретает высокую термическую стабильность [198, 199]. При дальнейшем прогреве при 550° С за 30 мин. теряет в весе не более 2% [198]. Отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для нитрильных групп и двойных связей, указывает на то, что при термообработке имеет место циклизация с образованием хинолиновой или иминоинденовой группировки в цепи:

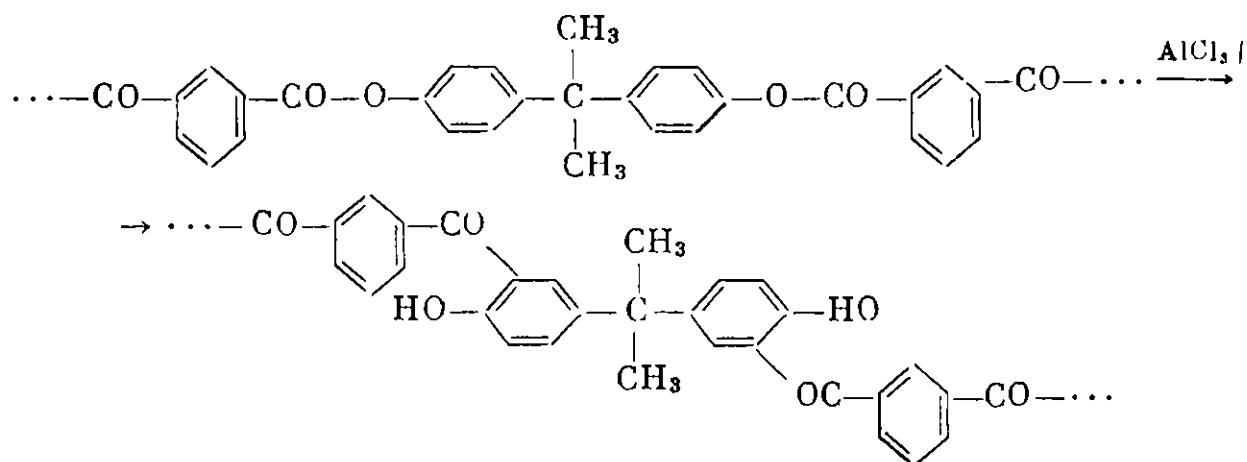


м-Ксилилендицианид с изофталевым альдегидом образует полимер строения:



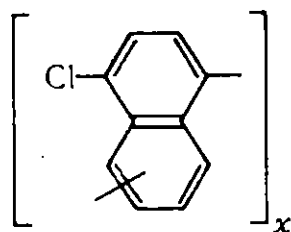
Он плавится при 110° С, окрашен в светло-желтый цвет и хорошо растворим в хлороформе, нитробензоле и диметилформамиде [199].

Как показали Коршак, Виноградова и Силинг [200], поли(оксифенилен)кетоны получают из полиарилатов в результате перегруппировки Фриса, протекающей в присутствии каталитических количеств хлористого алюминия или других катализаторов Фриделя — Крафтса. Реакция протекает по уравнению



Превращение, в зависимости от условий реакции и количества катализатора, может происходить на 35% и более. Однако при больших степенях превращения получают уже нерастворимые продукты. Таким образом, практически образуется блоксополимер полиарилата с полигидроксикетоном. Такие полимеры отличаются от исходных полиарилатов более высокой термостойкостью и способны структурироваться при нагревании.

При поликонденсации нафталина в присутствии расплавленной смеси хлоридов железа, натрия и калия при 150—300° С наряду с низкомолекулярными продуктами образуется поли-α-хлорнафталин строения [157]:



Полимер разлагается при 500° С.

## ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Фенол-формальдегидный полимер был впервые описан Байером [201] в 1872 г. С тех пор эти полимеры привлекают пристальное внимание исследователей. Они интересны тем, что оказались одними из весьма тепло- и термостойких полимеров. Термостойкость фенол-формальдегидных полимеров зависит от продолжительности действия высокой температуры, как это показано в табл. 31.

Фенол-формальдегидные полимеры теряют в весе при нагревании в течение часа при температуре 300° С — 7%, при 430° С — 10% и при 830° С — 50%. Введение заместителей в ядро уменьшает их теплостойкость и термостойкость (потерю в весе при нагревании) [203].

Термогравиметрический анализ отвержденных фенол-формальдегидных полимеров, результаты которого приведены на рис. 75, показывает,

Термостойкость фенол-формальдегидного полимера  
[202]

Температура, °C	Время выдержки
1000—1500	Секунды
500—1000	Минуты
250—500	Часы
200—250	Сутки
<200	Неопределенно долго

что соотношение исходных веществ влияет на термостойкость образующихся полимеров. Наиболее термостойкими оказались полимеры, полученные при соотношении фенола к формальдегиду, равное 0,5 (катализатор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — олигомер 1). Однако с катализатором  $\text{NaOH}$  при этом же соотношении исходных веществ получен олигомер 4, который оказался наименее термостойким.

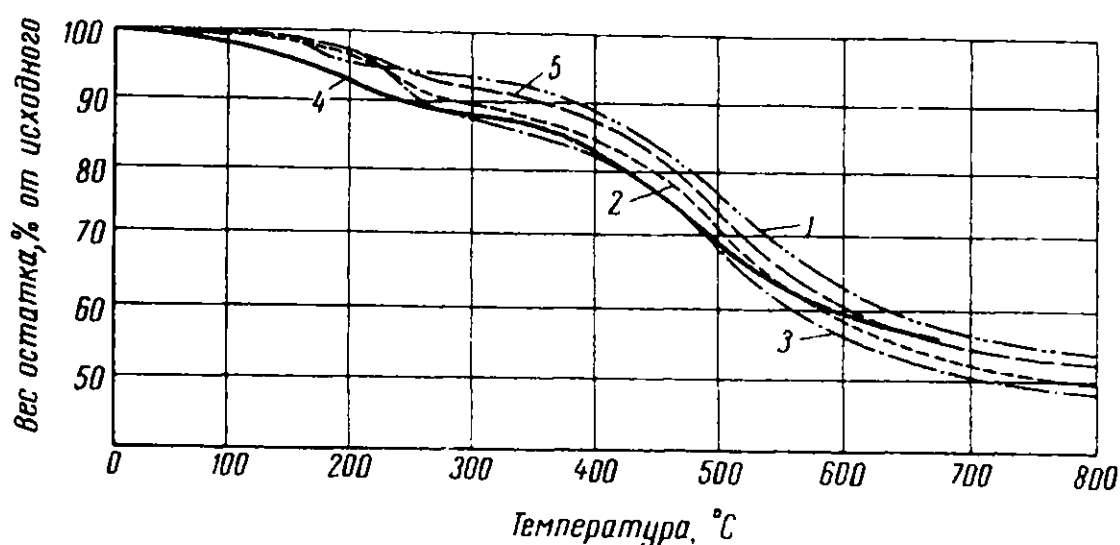


Рис. 75. Динамический термогравиметрический анализ отвержденных фенол-формальдегидных полимеров

Смолы получены при соотношениях фенола и формальдегида: 1 — 0,5 (катализатор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); 2 — 0,42 (катализатор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); 3 — 0,36 (катализатор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); 4 — 0,5 (катализатор  $\text{NaOH}$ ); 5 — 0,5 (катализатор  $\text{NaOH}$ )

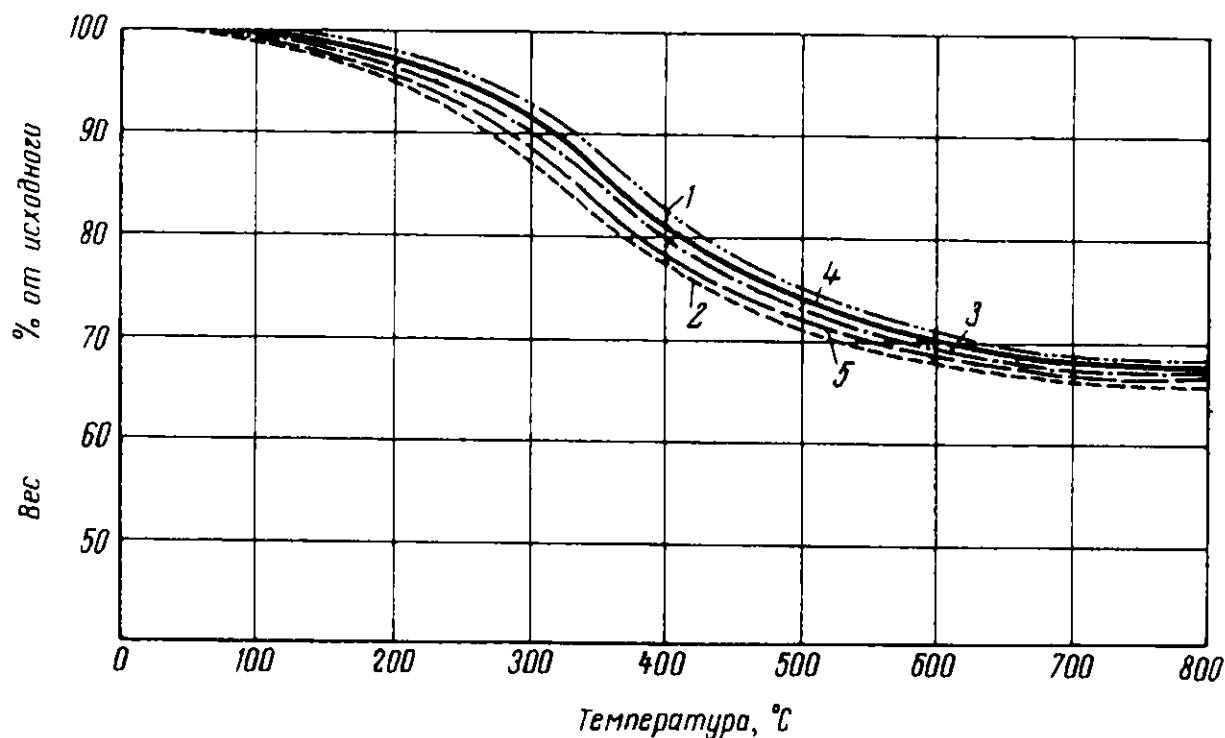
Скорость нагревания 3,3 град/мин, в атмосфере аргона

В температурном интервале 300—400°C потери в весе для таких полимеров были одного порядка. В случае предварительного отверждения (6 час. — 149°C; 8 час. — 177°C; 8 час. — 199°C; 30 мин. — 199—232°C и 30 мин. — при 232°C) термостойкость исследованных полимеров мало различалась во всем интервале температур, как это видно на рис. 76.

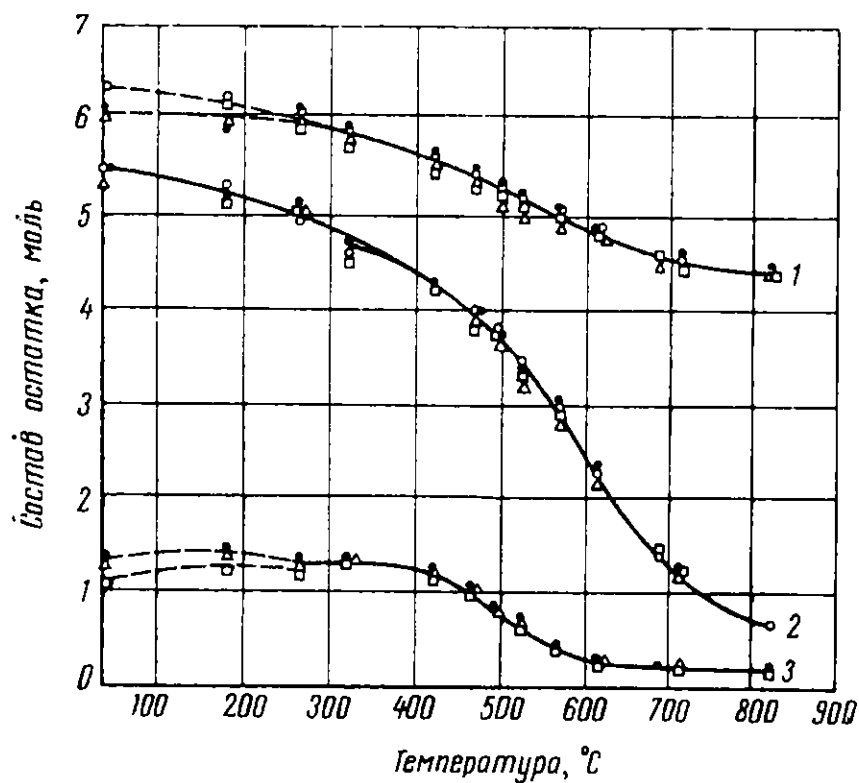
Изменение элементарного состава полимеров, подвергнутых предварительному пост-отверждению, показано на рис. 77, из которого видно, что особенно большое изменение состава полимеров происходит после достижения температуры 300—400°C. До температуры 250°C наблюдается небольшое различие в ходе кривых, что объясняется удалением остатков растворителя и воды.

На рис. 78 показано относительное изменение элементарного состава остатка полимера при различных температурах. Сначала наблюдается увеличение содержания кислорода, что, вероятно, связано с протеканием окислительных процессов. До 400°C изменение состава невелико и лишь при температурах выше 400°C начинается резкое падение содержания



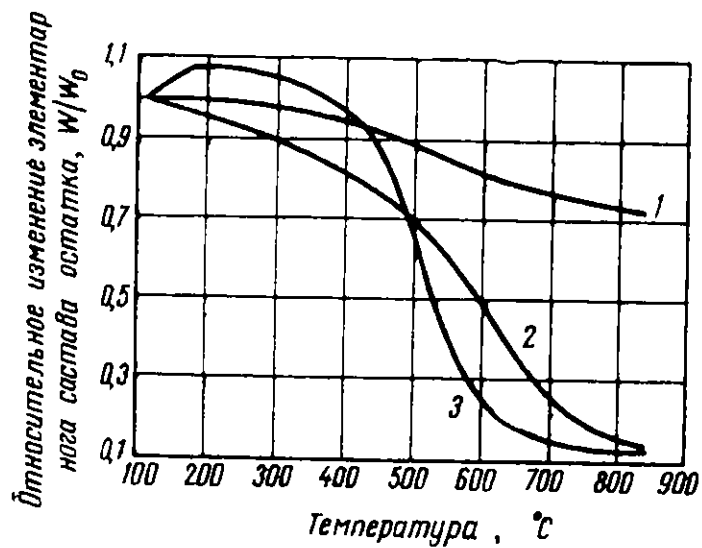


**Рис. 76.** Динамический термогравиметрический анализ фенол-формальдегидных полимеров, подвергнутых пост-отверждению  
Скорость нагрева 3,3 град/мин в атмосфере аргона  
Обозначения те же, что и на рис. 75



**Рис. 77.** Изменение элементарного состава в зависимости от температуры при обугливании фенол-формальдегидных полимеров, подвергнутых пост-отверждению

1 — углерод; 2 — водород; 3 — кислород. Скорость нагрева 3,3 град/мин

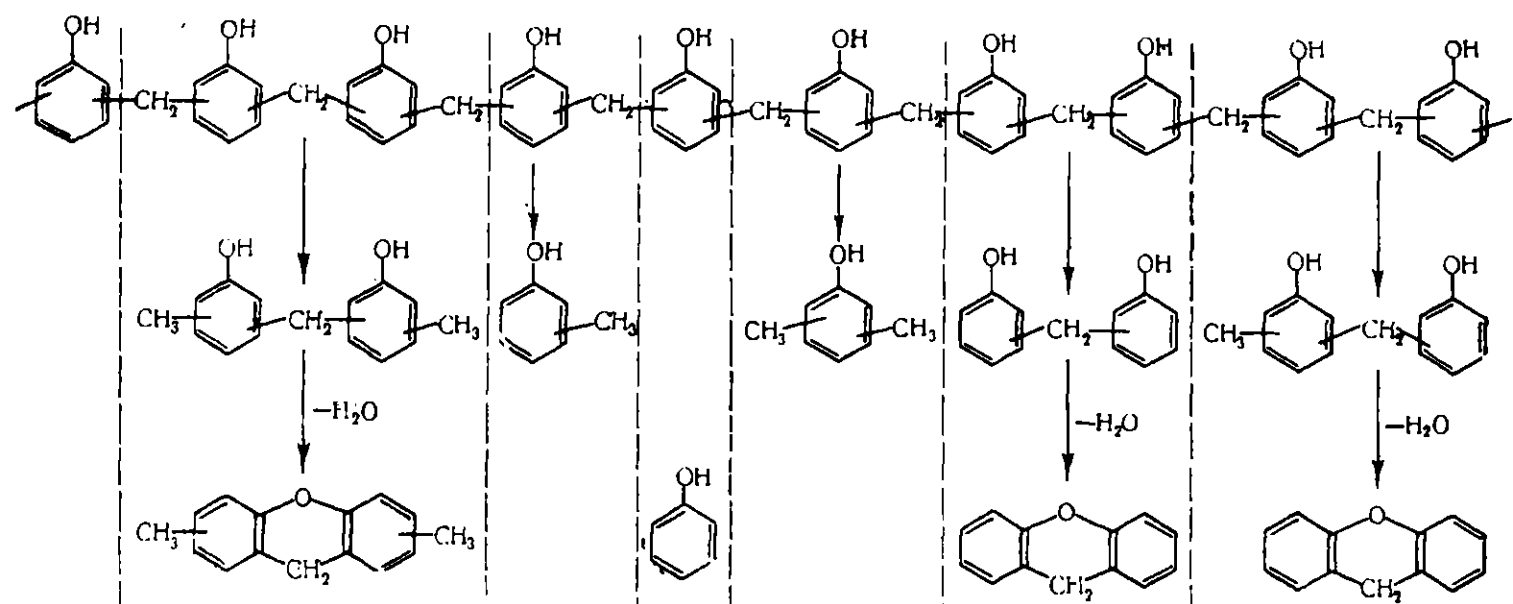


**Рис. 78.** Относительное изменение элементарного состава полимера в зависимости от температуры

1 — углерод; 2 — водород; 3 — кислород. Скорость нагрева 3,3 град/мин, в аргоне

кислорода и водорода и более плавное — углерода. При этом выделяется  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , а также летучие алифатические соединения, подобные  $\text{CH}_4$ .

Термический распад новолака происходит по следующей схеме [204]:



В результате этого получается смесь различных фенолов и небольшого количества ксантенов наряду с углеродистым остатком.

Таблица 32

Результаты испытаний различных полимеров на термостойкость [203]

Полимер	Потери при 300° С после выдержки в течение 1 часа, % (статическое испытание)	Температура разложения, °С		Максимум на кривой потерь	
		на 100%	на 50%	температура, °С	скорость разложения, мг/мин
Фенол-формальдегидный . . . . .	7,0	430	830	≥415	0,7
<i>м</i> -Крезолформальдегидный . . . . .	9,5	395	560	≥530	1,4
<i>м</i> -Изопропилфенол-формальдегидный	12,7	360	610	≥430	3,0
<i>м</i> -трет-Бутилфенол-формальдегидный	26,4	335	490	≥450	2,4
<i>п</i> -трет-Октилфенол-формальдегидный . . . . .	7,15	360	490	≥355	3,2
<i>п</i> -Додecilфенол-формальдегидный . .	19,4	345	460	≥470	3,5
Карданол-формальдегидный . . . . .	19,6	340	485	≥440	5,4
<i>п</i> -Октадecilфенол-формальдегидный	22,05	340	480	≥445	5,4
Фенол-бензальдегидный . . . . .	11,4	360	740	≥470	4,5
Фенол-фурфурольный . . . . .	14,2	320	640	≥550	1,2
<i>м</i> -Изопропилфенол-фурфурольный . .	35,0	290	520	≥410	1,4
<i>м</i> -трет-Бутилфенол-фурфурольный	27,0	270	440	≥300	1,6
<i>п</i> -Додecilфенол-фурфурольный . . .	28,75	350	510	≥330	2,6
<i>п</i> -трет-Октилфенол-фурфурольный	36,0	315	490	≥475	2,9
Карданол-фурфурольный . . . . .	22,2	340	485	≥390	2,0
Фенол-формальдегидный, модифицированный стеариновой кислотой . .	13,0	375	710	≥445	5,0
Фенол-формальдегидный, модифицированный олеиновой кислотой . . .	13,1	390	665	≥455	2,0
Фенол-формальдегидный, модифицированный жирными кислотами льняного масла . . . . .	11,9	380	655	≥455	1,8
					2,4

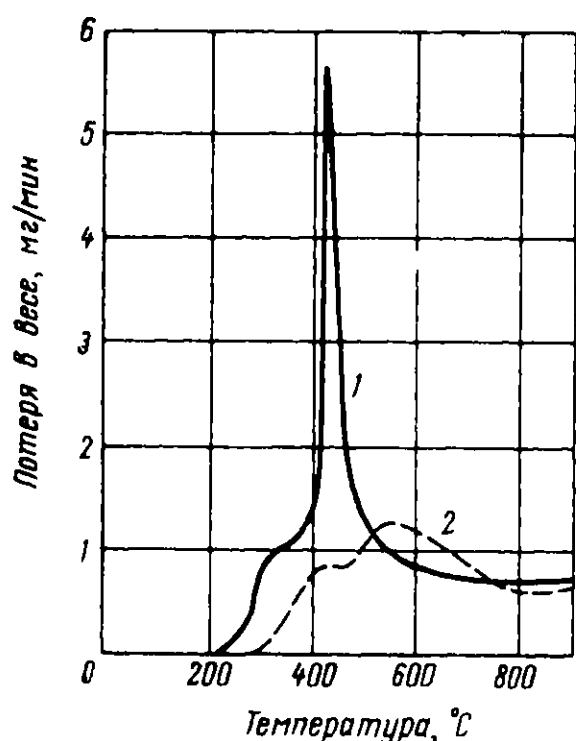


Рис. 79. Зависимость потери в весе от температуры [203]

1 — *n*-додецилфенол-формальдегидный полимер; 2 — фенол-формальдегидный полимер

Джефрейс [203] исследовал некоторые фенол-формальдегидные полимеры и определил их термостойкость; результаты приведены в табл. 32.

Исследование термогравиграмм показало, что все полимеры, за исключением фенол-формальдегидного, начинают разлагаться с заметной скоростью при температуре  $\geq 230^\circ\text{C}$ . Разложение фенол-формальдегидного полимера начинается при  $300^\circ\text{C}$ . Алкилирование фенольного компонента оказывает пластифицирующее действие на полимер и снижает термостойкость. У некоторых полимеров на основе мета-замещенных фенолов термостойкость падает с увеличением длины и объема заместителя, что можно объяснить взаимным влиянием замещающей группы и соседних с ней метиленовых мостиков.

В случае пара-замещенных фенолов образование «сетки» невозможно, что должно снижать термостойкость соответствующих полимеров. При этом дли-

на цепи заместителя и степень его разветвленности, в отличие от мета-замещенных фенолов, не оказывают существенного влияния на термостойкость полимеров вследствие удаленности заместителя от метиленовых групп. Результаты статических испытаний для полимеров на основе пара-замещенных фенолов неточны, так как на поверхности мягких полимеров при нагревании образуется пленка, которая препятствует диффузии воздуха к образцу и предотвращает окислительную деструкцию.

Пластифицирование фенольных полимеров путем этерификации фенольных гидроксильных групп жирными кислотами в количестве 20—30% повышает их термостойкость по сравнению с алкилированными полимерами.

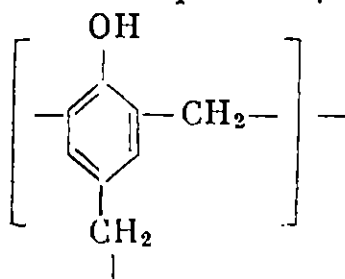
Из термогравиграммы, приведенной на рис. 79 и табл. 32, видно, что полимеры на основе замещенных фенолов и, в меньшей степени, модифицированные полимеры теряют в весе в интервале температур  $430\text{—}470^\circ\text{C}$  тем в большей степени, чем длиннее боковая цепь.

Предполагают, что при этих температурах происходит отрыв боковой цепи от бензольного кольца, за которым следует образование полициклических ароматических систем [204].

При  $430\text{—}470^\circ\text{C}$  допускается также возможность деполимеризации боковых цепей и деструкции полимера по метиленовым мостикам. Сгорание оставшихся полициклических соединений происходит равномерно со скоростью  $0,7\text{—}0,8\text{ мг/мин}$ .

Полимеры на основе бензальдегида и фурфурола оказались менее термостойкими, чем фенол-формальдегидные полимеры; таким образом, метиленовые мостики являются наиболее прочными группировками для связывания фенольных ядер.

Термостойкость фенольных полимеров общей формулы



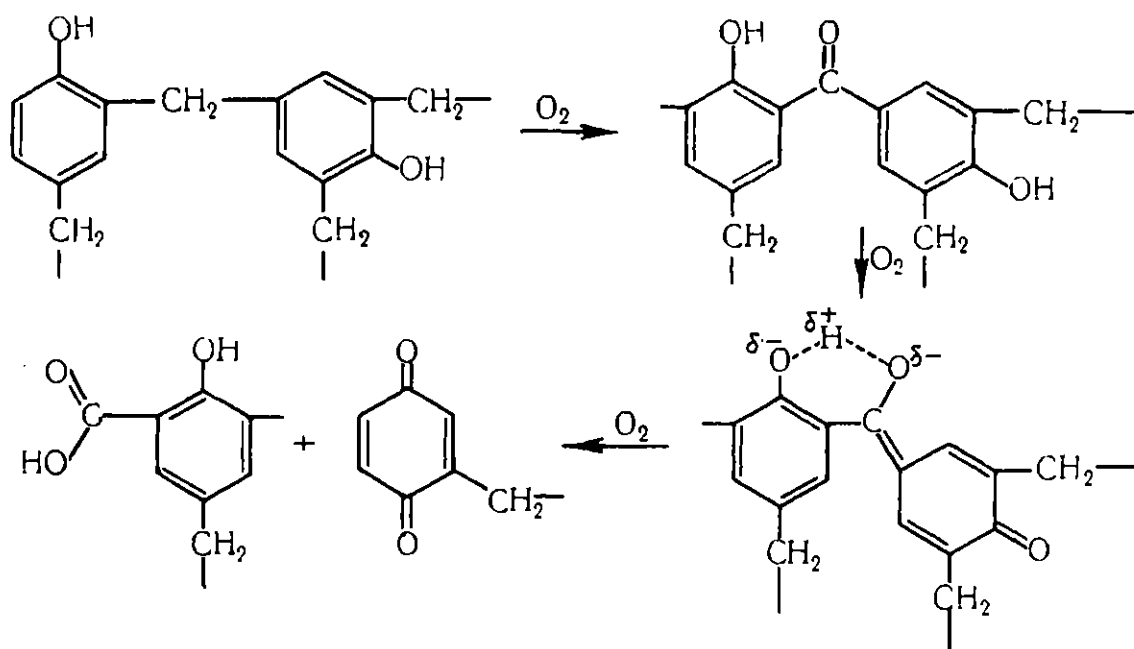
зависит, во-первых, от стабильности метиленовых групп и, во-вторых, от высокой концентрации прочных бензольных колец, образующих сетчатую структуру.

Разложение может происходить при нагревании полимера без доступа воздуха; кислород воздуха снижает температуру разложения. Спектрометрический анализ продуктов пиролиза фенольных полимеров в вакууме при температурах 360, 500, 800 и 1200° С показал, что при более низких температурах летучие содержат CO<sub>2</sub>, ацетон, пропанол, бензол и толуол. При высоких температурах образуются H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ацетилен, этилен и бензол. В остатке получен материал со средним молекулярным весом 340, который, предположительно, состоит из полиядерных соединений. Хроматографическим анализом продуктов пиролиза фенол-формальдегидного конденсата в атмосфере воздуха и аргона при 450° С и в токе аргона при 650° С обнаружено около 30 летучих компонентов (кроме воды): фенол, *o*- и *p*-крезолы, 2,4- и 2,6-ксиленолы, 2,4,6-триметилфенол, бензол, толуол, *o*- и *m*-ксилолы, мезитилен и др.

Моисеев, Нейман и Распопова [206] показали, что при термической деструкции фенол-формальдегидных полимеров, полученных с применением меченого формальдегида (C<sup>14</sup>), большая часть углерода метиленовых групп (76%) участвует в образовании кокса, а не удаляется в виде летучих продуктов. Последние образуются главным образом за счет замыкания фенильных колец (89%).

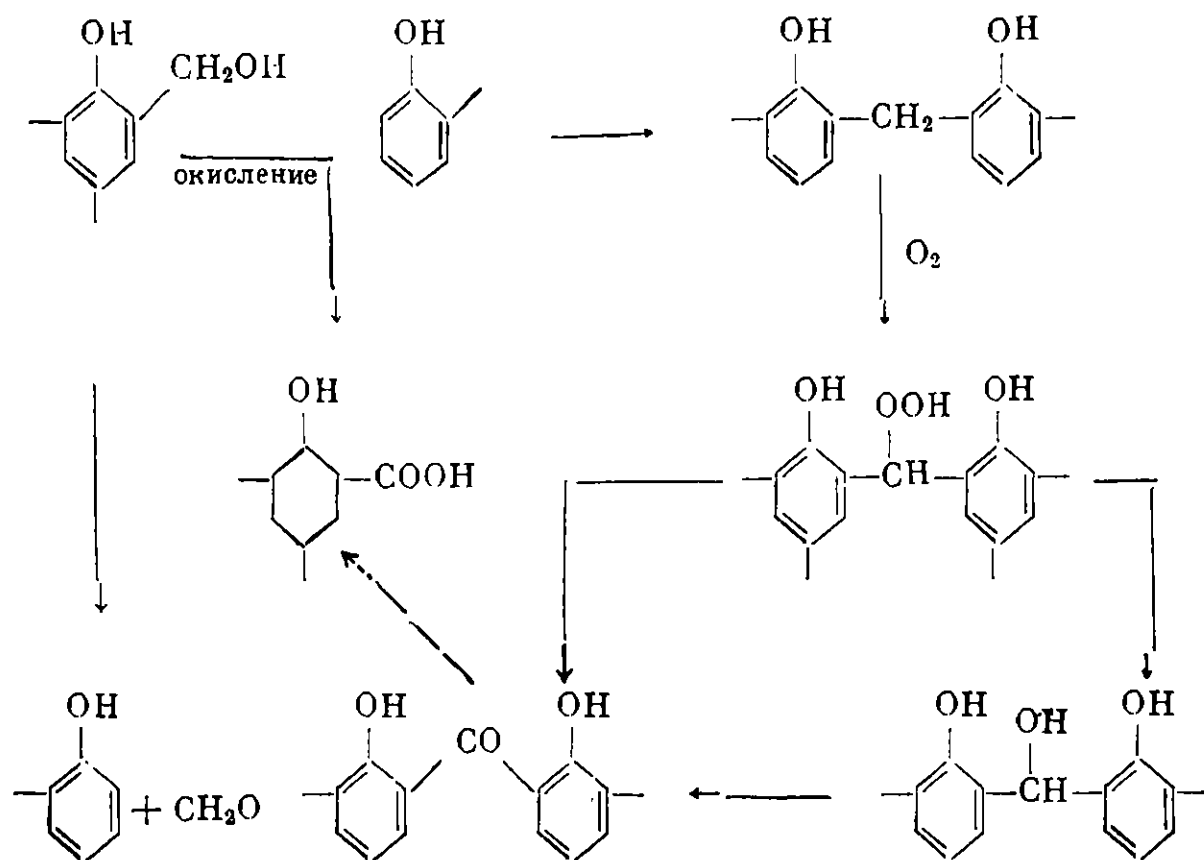
Фенол-формальдегидные полимеры оказались наиболее подходящим материалом для защиты ракет и космических спутников от действия высоких температур, так как они образуют при этом оболочку из кокса, устойчивую к действию высоких температур. Особенно интересны фенопласты, армированные полиамидными волокнами (найлоном) [207], а также фенольные стеклопластики, наполненные кварцевыми нитями (резорцинфенолформальдегидный пластик) [208].

Методом ИК-спектроскопии доказана склонность метиленовых групп к окислению, даже при комнатной температуре, с образованием гидроперекисей и карбонильных групп. При этом показано, что при экспозиции полимера при 100—200° С на воздухе в течение нескольких часов увеличивается количество карбонильных групп. После выдержки в течение 3 час. при 200° С наблюдается образование хиноидной структуры, что можно объяснить окислительными процессами, которые сопровождаются расщеплением цепи, вероятно, по следующему механизму:



Конли [205] предложил механизм через стадию образования гидроперекисей за счет окисления метиленовых групп, которые разлагаются да-

лее с образованием дифенилкетонных и дифенилкарбинольных группировок, как это показано по схеме:



При нагревании фенол-формальдегидных полимеров до 1000° С в отсутствие воздуха происходит разложение и образование пенококса и пенографита. Эти материалы отличаются большой термостойкостью и находят применение в технике в качестве носителей для катализаторов, для изготовления молекулярных сит, насадок, электро- и радиотехнических изделий и т. п.

Слоистые материалы на основе фенольных или меламиновых полимеров пригодны до 130° С. Для температур 140° С используют стеклоткань, проклеенную эпоксидными полимерами. Стеклоткань, пропитанная силиконовой смолой, может работать до 200° С, если считать допустимым уменьшение предела прочности при изгибе на 20 %.

Ароматические углеводород-формальдегидные полимеры получают при действии водного раствора формальдегида на ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол, нафталин, фенантрен) в присутствии большого количества сильной кислоты. Впервые подобные продукты были получены при действии серной кислоты и формальдегида на нефтяные погоны и названы «неоформалит».

Эти продукты отличаются высокой химической радиационной и термической стойкостью и способны отверждаться в присутствии уротропина [209].

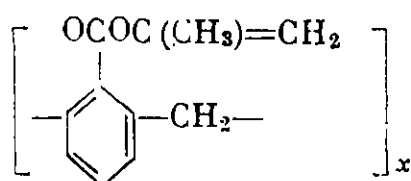
Фенол-формальдегидные полимеры, модифицированные глицидным эфиром 2-фурилакровой кислоты, являются более термостойкими полимерами, чем обычный резит [210]. Так, прочность и термостойкость стеклопластика на обычном резите значительно ниже, чем на модифицированном фенол-формальдегидном полимере, как это видно из данных табл. 33.

При совместной поликонденсации циануровой кислоты и фенола с формальдегидом образуется полимер, отличающийся повышенной термостойкостью (211). Он не изменяется до 200° С и еще при 300° С сохраняет некоторую прочность, в то время как обычный фенол-формальдегидный полимер начинает деформироваться уже при 100° С, а при 300° С полностью разрушается.

Свойства стеклопластиков [210]

Свойства	Стеклопластик на связующем	
	фено-пласт Р-12	модифицированный фено-пласт
Удельная ударная вязкость, $\kappa\Gamma\cdot\text{см}/\text{см}^2$ . . . . .	50	250
Предел прочности при статическом изгибе, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ . . . . .	1800	3000
Термостойкость по Журкову, $^{\circ}\text{C}$ . .	200	360
Потеря прочности после нагревания в течение 50 час. при $200^{\circ}\text{C}$ , % (предел прочности при статическом изгибе) . . . . .	80	1—3

Липатов и др. [212] получили метакриловые эфиры новолака обработкой его хлорангидридом метакриловой кислоты.



Этот эфир способен сополимеризоваться со стиролом и акрилонитрилом. Полученные сополимеры отверждаются при нагревании, превращаясь в неплавкие и нерастворимые продукты.

Фенол-формальдегидные полимеры удовлетворительно выдерживают очень высокие температуры ( $1100^{\circ}\text{C}$ ) в течение короткого промежутка времени, порядка 1 мин., что позволяет применять их в качестве термоизоляционных материалов для ракет [213]. В табл. 34 приведена зависимость термостойкости фенол-формальдегидных полимеров от природы наполнителя и его содержания в течение длительного времени эксплуатации (1000 час.).

Т а б л и ц а 34

Длительная термостойкость (1000 час.)  
фенол-формальдегидных полимеров с различными наполнителями

Наполнитель	Уд. вес, $\kappa\Gamma/\text{см}^3$	Максимальная температура эксплуатации, $^{\circ}\text{C}$
Целлюлоза . . . . .	1,35—1,41	143
Целлюлоза и минеральный . . . . .	1,41—1,61	177
То же . . . . .	1,61—1,69	218
Минеральный . . . . .	1,70—1,85	232

Термореактивный полимер, полученный конденсацией циклопентанона с формальдегидом, образует прочные термостойкие ( $300^{\circ}\text{C}$ ) материалы [214].

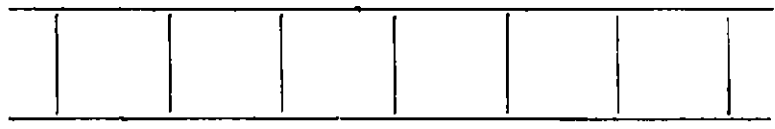
Аллиловый эфир новолака легко сополимеризуется со стиролом, метил-метакрилатом, 2-метил-5-винилпиридином и другими соединениями, образуя продукты, начинающие разлагаться лишь при температуре выше 300° С [178].

Полимеры, получаемые в результате реакции фенолфталеина и формальдегида с добавкой некоторого количества фенола, по своей термостойкости превосходят бакелит [215]. Они пригодны для изготовления стеклопластиков.

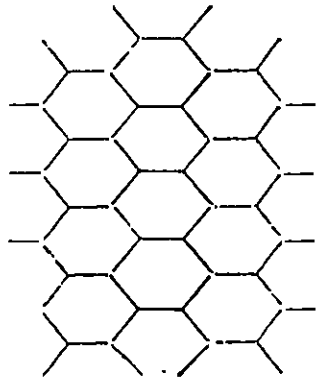
### Циклоцепные полимеры с конденсированными ароматическими циклами

Карбоцепные полимеры этого типа можно разбить по строению их макромолекул на две группы: ленточные и паркетные полимеры.

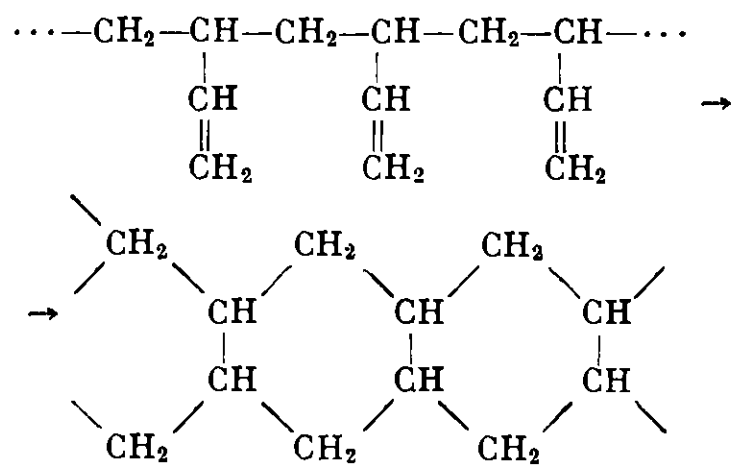
Ленточные карбоциклоцепные полимеры построены в виде лестницы, образованной конденсированными циклами, связанными друг с другом через два общих атома:



Паркетные полимеры содержат циклы, связанные друг с другом таким образом, что каждый из атомов входит в состав трех циклов, лежащих в одной плоскости:

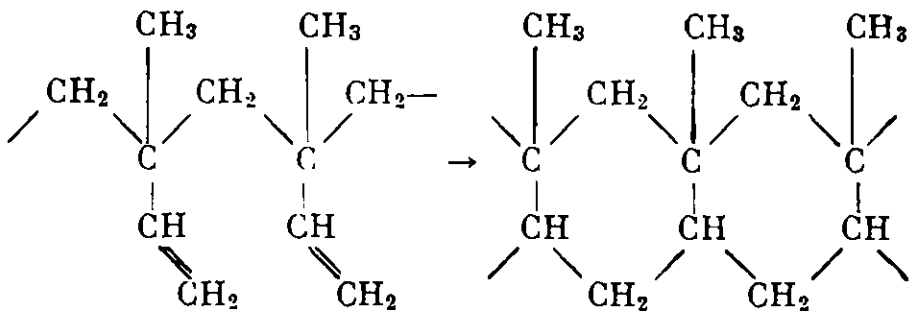


Лестничные полимеры полибутадиена, полиизопрена и хлоропрена получают при полициклизации синдиотактических и изотактических полимеров бутадиена и изопрена [216, 217]. Образование таких полимеров происходит в присутствии металлоорганических катализаторов ( $\text{TiCl}_4 + \text{RMgX}$ ;  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ;  $\text{BF}_3$ ;  $\text{TiCl}_4 + \text{C}_5\text{H}_4\text{Na}$ ) по реакции:

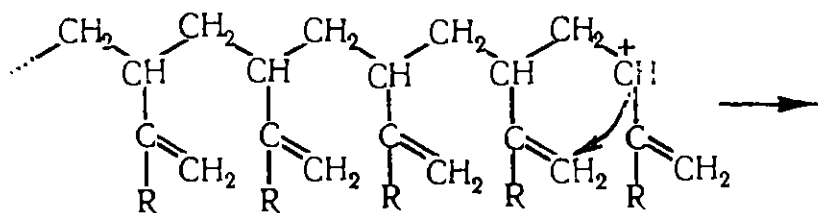


Кропачева, Долгопоск и др. [109, 218] получали циклизированный полиизопрен в присутствии изоамилнатрия и четыреххлористого титана или фтористого бора при низкой температуре. В этом случае полимеризация протекает в положение 3,4 с последующей внутримолекулярной циклиза-

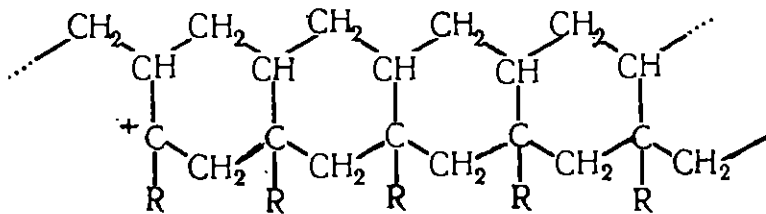
цией винильных групп, находящихся в положении 1, 2 по схеме



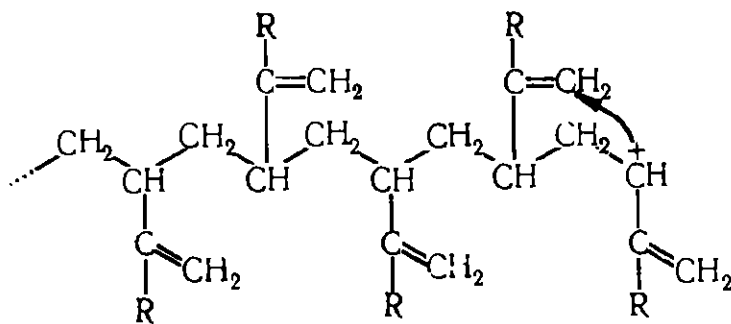
Гейлорд и др. [217] получили циклополимеры бутадиена, изопрена и хлоропрена, используя комплексный катализатор ( $\text{TiCl}_4 + \text{RMgX}$ ), и изобутадиена и хлоропрена с катализатором ( $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ). При этом сначала происходит полимеризация с образованием изотактических или синдиотактических полимеров, которые затем циклизируются, как это показано ниже:



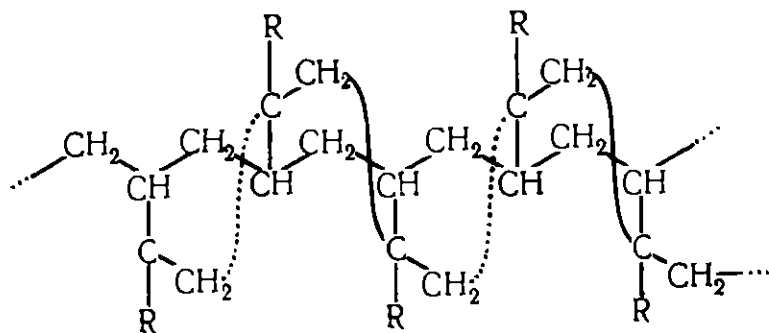
*Изотактический полимер*



*Изотактический циклополимер*

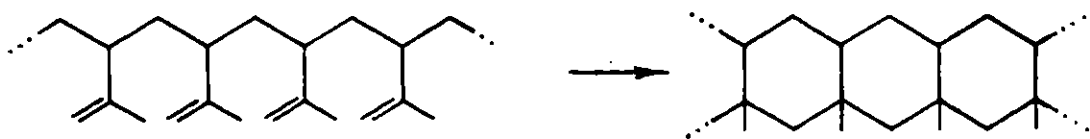


*Синдиотактический полимер*



*Синдиотактический циклополимер*

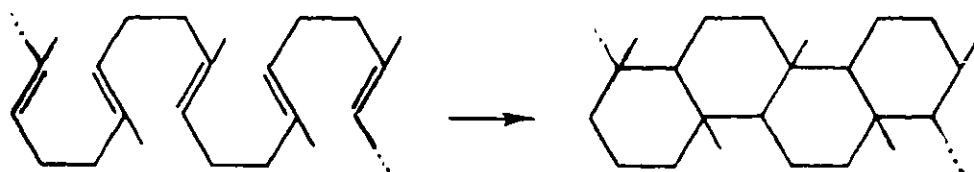
Циклизация изотактического 1,2-полиизопрена приводит к образованию полициклоизопрена [217, 219]:





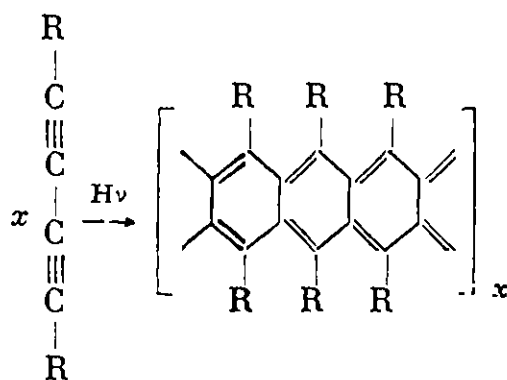
Этот лестничный полимер плавится при  $180^{\circ}\text{C}$ , растворяется в органических растворителях и образует пленки.

1,4-Полиизопрен при циклизации дает ангулярный полициклоизопрен, плавящийся при  $80^{\circ}\text{C}$  [220, 221]:



Циклизованные полимеры диенов отличаются высокой термостойкостью.

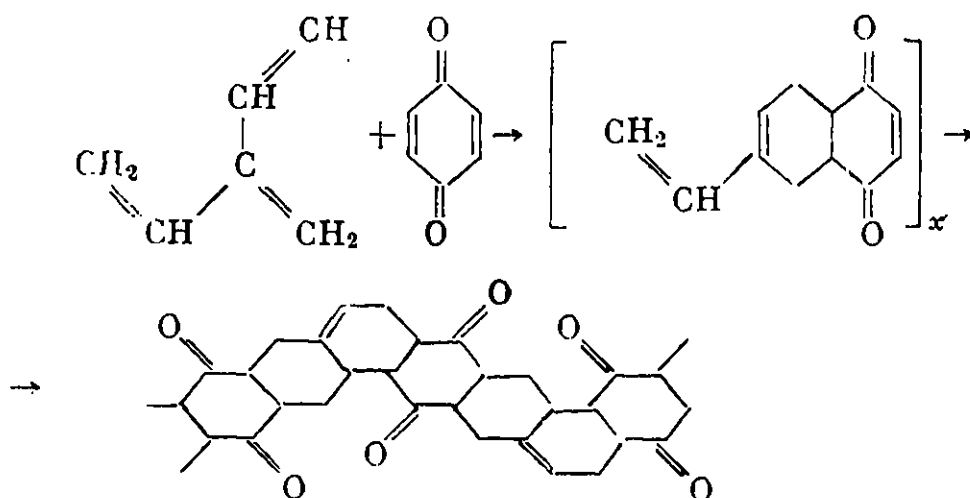
Фотополимеризация диацетиленовых соединений приводит к образованию лестничного полимера, который обладает свойствами, характерными для конденсированных ароматических систем [222]:



Полимер красного цвета, нерастворим в органических растворителях.

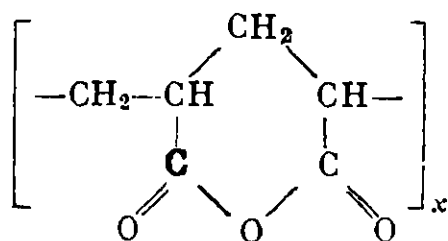
Высокоплавкий (выше  $600^{\circ}\text{C}$ ) продукт получен при полимеризации 1,6-дициано-2,4-гексадина, похожий по внешнему виду на «кирпичную пыль».

Лестничный полимер был получен реакцией 2-винилбутадиена с бензохиноном по схеме [223]



Этот полимер черного цвета, не растворимый на холоду и растворимый при нагревании в органических растворителях, размягчается при температуре  $340\text{--}400^{\circ}\text{C}$ .

При циклополимеризации ангидрида акриловой кислоты происходит образование полиангидрида строения [224]

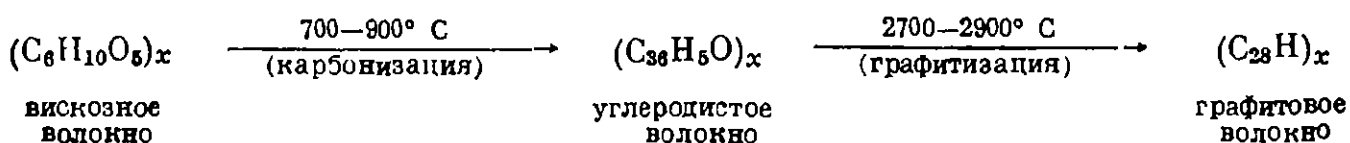




Полимеры, полученные поликонденсацией хинонов, фенолов и др.  
с ангидридами кислот [230]

Исходный ангидрид кислоты	Второй исходный компонент	Исходный ангидрид кислоты	Второй исходный компонент
Ангидрид фталевой кислоты	1-Оксиантрахинон [1, 4, 9, 10]-Тетраоксиантрацен 1,4-Диоксинафталин 6-Бром-2-нафтол 1-Бром-2-нафтол 7-Аценафтол Карбазол Фенолфталеин <i>n</i> -Нафтолбензеин 2-Бром-4-фенилфенол <i>n, n</i> -Дифенол 1,4-Дифенилпиперазеин	Ангидрид 1,8-нафталинди-карбоновой кислоты	1,5-Диоксиантрахинон 1,8-Диоксиантрахинон 1,4-Диоксиантрахинон 1,2-Диоксиантрахинон 1-Оксиантрахинон [1,4,9,10]-Тетраоксиантрацен 1,4-Диоксинафталин 2,3-Диоксинафталин 6-Бром-2-нафтол 1-Бром-2-нафтол 7-Аценафтол 9-Бромфенантрен Карбазол Фенолфталеин 2-Бром-4-фенилфенол 1,4-бис-Антрахинонил-аминоантрахинон
Ангидрид пиромеллитовой кислоты	1,8-Диоксиантрахинон 1,5-Диоксиантрахинон 1,4-Диоксиантрахинон 1-Оксиантрахинон 1,4-Диоксинафталин 2,7-Диоксинафталин 6-Бром-2-нафтол 1-Бром-2-нафтол 7-Аценафтол Фенолфталеин Дибензантрон (виолантрон) 1,4-бис-Антрахинонилам-иноантрахинон	Ангидрид тетрафенил-1,2-диоксифталевой кислоты	1,8-Диоксиантрахинон

Гибкие волокна и ткани, содержащие до 99,9% графита, получают путем карбонизации вискозного волокна по схеме [231—233]



При температуре 704—927° С происходит карбонизация вискозного волокна и получается карбонизированное волокно, содержащее 90—91% углерода. При дальнейшем нагревании сначала образуется углеродистое волокно, содержащее 91—98% углерода, а затем при температуре 2704—2938° С получается графитовое волокно, содержащее свыше 98% углерода. После графитизации расстояние между атомами углерода не изменяется по сравнению с исходным волокном [233]. Карбонизация и графитизация являются довольно сложными процессами, протекающими при постепенном нагревании исходного волокна без доступа воздуха до 2980° С. Для ускорения процесса добавляют небольшие количества

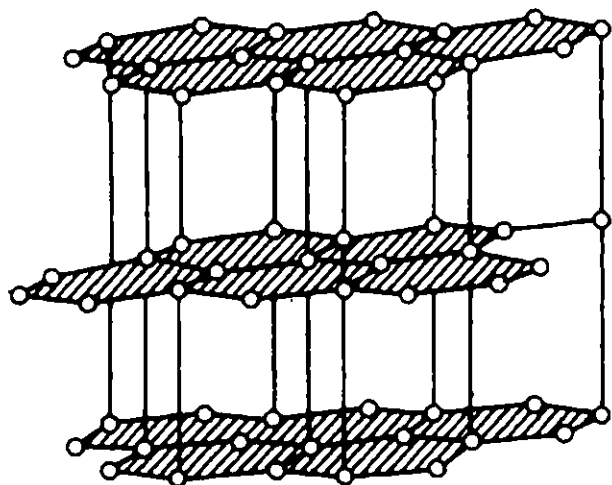


Рис. 80. Структура графита (паркетный полимер)

катализаторов — пары солей железа и других переходных металлов. Для такой переработки может быть использовано любое текстильное волокно, но наилучшие результаты получаются с вискозным волокном.

Карбонизированные и графитизированные волокна используют для армирования пластмасс, применяемых в условиях высоких температур, для изготовления рукавных фильтров для горячих неокисляющих газов, оборудование для транспортировки коррозионно-активных жидкостей, высокотемпературной тепловой изоляции и т. п. Такие волокна, пропитанные фенол-формальдегидным полимером и запрессованные, дают материалы, пригодные для изготовления сопел ракет, особенно в комбинации с тканью из двуокиси кремния [231—234].

## ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФУРФУРОЛА

Фурфурол легко вступает в реакцию с альдегидами, кетонами, фенолами и другими веществами, образуя различные полимеры непосредственно или же через промежуточную стадию олигомеров, способных отверждаться термически или под воздействием различных химических отвердителей с образованием термостойких полимеров.

Так, при действии кислот на фурфурол Каменский и сотр. [235] получили неплавкий и нерастворимый полимер.

При действии гексаметилентетрамина на фурфурол получают олигомеры, способные отверждаться в присутствии хлористого цинка и при нагревании [236, 237].

При конденсации фурфурола с фурфурамидом образуются жидкие олигомеры, которые термически отверждаются, образуя термостойкие полимеры, которые размягчаются при температуре 450—550° С [238]. Прессизделия на его основе с минеральным наполнителем имеют термостойкость по Мартенсу до 330° С.

Весьма интересными являются полимеры на основе продуктов конденсации фурфурола с ацетоном, ацетофеноном, циклогексаноном и другими кетонами [236].

В результате реакции фурфурола с ацетоном образуется олигомер (смола ФА), который при отверждении дает полимер с термостойкостью до 420° С [236, 238, 238].

Полимер, получаемый путем конденсации циклогексанона с фурфуролом, термостоек до 260° С [236].

Отверждение фурфурол-ацетонового олигомера (смола ФА) легко происходит при действии минеральных кислот — серной кислоты или органических сульфокислот [240, 241]. В случае щелочных катализаторов реакция отверждения протекает не столь глубоко и приводит к образованию плавких и растворимых полимеров [237, 242].

Полимеры на основе фурфурола отличаются высокой термостойкостью и устойчивостью к действию кислот. Они применяются как связующее для стеклопластиков, сохраняющих прочность при 300° С [243]. На основе полимеров фурфурол-ацетонового мономера (ФА) были получены бесцементные бетоны и бетоны с песчаным наполнителем, отличающиеся высокой водостойкостью и прочностью [244].

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965, стр. 206.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. Усп. хим., 33, 1409 (1964).
3. F. T. Wallenberger. Angew. Chem., 3, 453 (1964).
4. G. Lefebvre. Rev. Inst. Franc. Petrole, 18, 1192 (1963).
5. М. М. Котон. Усп. хим., 31, 154 (1962).

6. K. Morimoto, I. Hayashi, A. Inami. Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1651 (1963).
7. Я. М. Паушкин. Сб. «Полупроводниковые полимеры с сопряженными связями». М., изд. ЦНИИТЭНефтехим., 1966, стр. 3.
8. Н. Гейлорд, Г. Марк. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., ИЛ, 1962, стр. 75.
9. W. H. McCarty, G. Parravano. J. Polymer Sci., A3, 4029 (1965).
10. W. Marconi, S. Cesca, G. D. Fortuna. J. Polymer Sci., B2, 301 (1964).
11. M. Dole, D. C. Miner, T. F. Williams. J. Am. Chem. Soc., 79, 4809 (1957).
12. Kunststoff-Rdsch., 10, 518 (1963).
13. I. Sakurada W. Tsuji, F. Kimura. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 37, 353, 368 (1959).
14. B. C. Carlson. SPE Journal, 17, 265 (1961).
15. H. Ferch. Kunststoffe, 52, 326 (1962).
16. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов. Высокомол. соед., 3, 1746 (1961).
17. W. L. MacCubin, J. J. Weiss. J. Appl. Polymer Sci., 6, S. 68 (1962).
18. Mod. Plast., 43, N 3, 107 (1965).
19. P. Lebel. Rubber Plast. Age, 45, 297 (1964).
20. C. D. Nenitescu, C. Huch, E. Danciu, E. Alexandrescu, N. Goldenber, T. Boiangiu. Rev. Chim. (Bucuresti), 14, 623 (1963).
21. H. Staudinger, W. Heuer. Ber., 67, 1164 (1934).
22. S. Murahashi, S. Nozakura, K. Emura, K. Yazufuku. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1560 (1965).
23. J. Parrod, G. Meyer. C. r., 269C, 1244 (1966).
24. V. V. Korshak, S. L. Sosin, V. P. Alekseeva. J. Polymer Sci., 52, 213 (1961).
25. Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак, С. А. Павлова. Высокомол. соед., 6, 1848 (1964).
26. Д. Г. Вальковский, С. Л. Сосин, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1321.
27. J. A. Mikes. J. Polymer Sci., 53, 1 (1961).
28. F. Danusso, P. Ferruti, C. Gazzaniga. Chim. e Ind., 47, 493 (1965).
29. G. G. Overberger, S. Ishida. J. Polymer Sci., B3, 789 (1965).
30. D. A. Barr, J. B. Rose. J. Chem. Soc., 1954, 3766.
31. G. Natta, M. Fatina, M. Peralolo, G. Bressan. Chim. e Ind., 43, 161 (1961).
32. G. Natta, M. Farina, P. Corradini, M. Feraldo, M. Donati, P. Ganis. Chim. e Ind., 42, 1361 (1960).
33. А. А. Берлин. Хим. пром. № 5, 23 (1960).
34. Органические полупроводники. М., Изд-во АН СССР, 1963.
35. Органические полупроводники. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 255.
36. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев. ДАН СССР, 136, 1342 (1961).
37. V. V. Korshak, S. L. Sosin, A. M. Sladkov. J. Polymer Sci., C4, 1315 (1964).
38. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев. ДАН СССР, 144, 115 (1962).
39. A. S. Hay. J. Org. Chem., 25, 1275 (1960).
40. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн. Высокомол. соед., 4, 174 (1962).
41. Х. Тани, Х. Toda, К. Мацуда. Химия и технология полимеров, № 1, 96 (1963).
42. Я. М. Паушкин, М. С. Акутин, С. А. Низова. Нефтехимия, 3, 515 (1963).
43. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, В. С. Гаевая. Пласт. массы, № 9, 9 (1963).
44. Я. М. Паушкин, Ю. Я. Марков. Высокомол. соед., 7, 1481 (1965).
45. W. Kern. Chem. Ztg., 82, 71 (1958).
46. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Каляев, Е. Л. Франкевич. ДАН СССР, 144, 1042 (1962).
47. А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Р. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн. Высокомол. соед., 5, 1303 (1963).
48. Я. М. Паушкин, М. С. Акутин, С. А. Низова. Нефтехимия, 3, 515 (1963).
49. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов. ДАН СССР, 1, 140 (1961).
50. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский. Высокомол. соед., 2, 526 (1960).
51. В. В. Коршак, А. М. Полякова, М. Д. Сучкова. Высокомол. соед., 2, 1246 (1960).
52. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini. Atti. Accad. naz. Lincei Rend. Cl. Sci. fis., mat. natur., 25, 3 (1956).
53. С. Камбара, М. Хатано, Н. Сэра, К. Мураи. Химия и технология полимеров. № 1, 91 (1963).
54. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Л. М. Котова, С. С. Кузьмина. Высокомол. соед., 5, 373 (1963).
55. И. М. Варкалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Го Минь-гао. Высокомол. соед., 5, 363 (1963).
56. П. С. Шангарович, И. А. Шляпникова. Высокомол. соед., 3, 1495 (1961).
57. М. И. Пугина, П. С. Шангарович. Высокомол. соед., 4, 1784 (1962).
58. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, И. М. Щербакова. Высокомол. соед., 6, 1773 (1964).
59. А. М. Полякова, В. В. Коршак, М. Д. Сучкова. Высокомол. соед., 4, 486 (1962).

60. A. A. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов. *Высокомол. соед.*, 1, 1817 (1959).
61. А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, В. В. Коршак. *Нефтехимия*, 4, 747 (1964).
62. А. А. Берлин, Э. Ф. Вайнштейн, М. И. Черкашин, Ю. Ш. Мошковский. *Высокомол. соед.*, 5, 1354 (1963).
63. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Л. А. Дудник. *Высокомол. соед.*, 1, 420 (1959).
64. M. Beneš, I. Peška, O. Wichterle. *J. Polymer Sci.*, C4, 1377 (1963).
65. F. Bohlmann, E. Inhoffen. *Chem. Ber.*, 89, 1276 (1956).
66. M. Beneš, I. Peška, O. Wichterle. *Chem. and Ind.*, 38, 562 (1962).
67. M. I. Beneš, I. Peška, O. Wichterle. *International Symposium on Macromolecular Chemistry Prague, 1965*, Preprint: P88.
68. S. M. Lee. *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 1431 (1965).
69. P. Teyssie, A. C. Korn-Girard. *J. Polymer Sci.*, A2, 2849 (1964).
70. L. B. Lyttinger. *Chem. a Ind.*, № 36, 1135 (1960).
71. M. E. Green, M. Nehme, G. Wilkinson. *Chem. a Ind.*, N 36, 1136 (1960).
72. A. R. Blake, W. T. Geles, P. P. Jennings. *Trans. Faraday Soc.*, 60, 691 (1964).
73. C. E. H. Bawn. *Proc. Roy. Soc.*, 282A, 91 (1964).
74. C. A. Barson, C. R. Patrick. *British Pat.*, 36, 70 (1963).
75. W. Postelnek, L. E. Coleman A. M. Lowelace. *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 1, 75 (1958).
76. J. I. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley. *Chem. and Ind.*, 38, 1686 (1962).
77. W. S. Durrell, G. Westmoreland, M. G. Moshonas. *J. Polymer Sci.*, A3, 2975 (1965).
78. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, C. J. Willis. *Proc. Chem. Soc.*, 1959, 230.
79. H. Brown. *J. Polymer Sci.*, 44, 9 (1960).
80. F. S. Ingraham, D. F. Wooley, Jr. *Ind. Engng. Chem.*, 56, 53 (1964).
81. *British. Plast.*, 38, 26 (1965).
82. K. E. Banks, J. M. Birchall, R. N. Haszeldine. *Symposium High Temperature Resistants and Thermal Degradation of Polymers*. London, 1960.
83. E. Tufts. *Rubber Age*, 84, 963 (1959).
84. Т. Г. Дегрева, И. М. Седова, Х. А. Хамидов, А. С. Кузьминский. *Высокомол. соед.*, 7, 1477 (1965).
85. J. F. Smith, J. R. Albin. *Ind. Engng. Chem., Prod. Res. and Developm.*, 2, 284 (1963).
86. R. J. Plunkett. Пат. США 2230654 (1941); *C. A.*, 35, 3365 (1941).
87. L. Reich, H. T. Lee, D. W. Levi. *J. Polymer Sci.*, B1, 535 (1963).
88. H. G. Anderson. *J. Polymer Sci.*, 6C, 175 (1964).
89. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Т. М. Бабчициер. *Высокомол. соед.*, 5, 1451 (1963).
90. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright. *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 2935, 2251 (1964).
91. *Chem. Week*, 97, B12, 31 (1965).
92. J. A. Sedlak, K. Matsuda. *J. Polymer Sci.*, A3, 2329 (1965).
93. W. S. Durrell, E. C. Stump, Jr., G. Westmoreland, C. D. Padgett. *J. Polymer Sci.*, A3, 4065 (1965).
94. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen. *J. Polymer Sci.*, A3, 3275 (1965).
95. W. Postelnek. *Ind. Engng. Chem.*, 50, 1602 (1958).
96. *Rev. Prod. chim.*, 62, 278 (1959).
97. M. Hellman, A. J. Bilbo. *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4590 (1953).
98. B. Gerthing, C. R. Patrick, J. C. Tatlow. *J. Chem. Soc.*, 1961, 1574.
99. H. G. Gilch. *J. Polymer Sci.*, 4A, 1351 (1966).
100. J. K. Still. *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 3, 48 (1961).
101. L. Bonnot. *Rev. Inst. Trans. Petrole*, 18, 83 (1963).
102. J. Stilles. *Chem. Ber.*, 58, 541 (1958).
103. H. Staudinger, H. Bruson. *Ann.*, 447, 97 (1926).
104. K. Adler, G. Stein. *Ann.*, 485, 223 (1931); 496, 204 (1932).
105. G. Lefebvre. *Rev. Inst. Franc. Pétole*, 18, 1193 (1963).
106. L. E. Ball, H. J. Harwood. *Papers presented at the St. Louis Meeting Amer. Chem. Soc.*, March, 1961, vol. 1, N 2, p. 59.
107. C. S. Marvel, R. D. Vest. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5771 (1957); 81, 984 (1959).
108. C. S. Marvel, J. K. Stille. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1740 (1958).
109. B. A. Dolgoplosk, G. P. Belonovskaja, I. I. Boldyreva, E. N. Kropacheva, K. V. Nelson, Ja. M. Rosinoer, J. D. Chernova. *J. Polymer Sci.*, 53, 209 (1961).
110. I. Kössler, J. Vodehnal, M. Stolka. *J. Polymer Sci.*, A3, 2081 (1965).
111. F. T. Wallenberger. *Monatsh. Chem.*, 93, 74 (1962).
112. L. A. Errede, N. Knoll. *J. Polymer Sci.*, 60, 33 (1962).
113. G. Lefebvre, F. Dawans. *J. Polymer Sci.*, A2, 3277 (1964).
114. P. Kovačic, F. W. Koch. *J. Org. Chem.*, 28, 1864 (1963).
115. P. Kovačic, A. Kyriakis. *Tetrahedron Letters*, 1962, 467.
116. P. Kovačic, R. M. Lange. *J. Org. Chem.*, 28, 968 (1963).
117. C. S. Marvel, G. E. Hartzell. *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 448 (1959).
118. L. Bonnot. *Rev. Inst. Franc. Petrole*, 18, 284 (1963).
119. D. A. Frey, M. Hasegawa, C. S. Marvel. *J. Polymer Sci.*, A1, 2057 (1963).
120. M. Jozefowicz, R. Buyet. *C. r.*, 253, 1804 (1961).
121. G. Goldfinger. *J. Polymer Sci.*, 4, 93 (1949); 6, 125 (1951).

122. P. Bradt, F. L. Mohler. J. Res. Nat. Bur. Standards, 55, 323 (1955).
123. В. П. Парини, А. А. Берлин. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1499; 1959, 1674.
124. А. А. Берлин, В. И. Лиогон'кий, В. П. Парини. Высокомол. соед., 2, 689 (1960).
125. A. A. Berlin, V. I. Liogon'kii, V. P. Parini. J. Polymer Sci., 55, 675 (1961).
126. Ю. В. Мутин, Н. А. Глухов. ДАН СССР, 115, 97 (1957).
127. H. Brunner, A. Palluel, D. J. Walbridge. J. Polymer Sci., 28, 629 (1958).
128. H. Brunner, D. J. Walbridge. Австрал. пат. 28803/57 (1956).
129. G. A. Edwards, G. Goldfinger. J. Polymer Sci., 16, 589 (1955).
130. T. Shono, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A1, 2067 (1963).
131. M. Szwarc. J. Polymer Sci., 6, 319 (1951).
132. M. Szwarc. J. Chem. Phys., 16, 128 (1948).
133. T. E. Young. Англ. пат. 807196 (1959); С. А., 53, 8711 (1959).
134. Chem. Eng., 72, N 7, 48 (1965).
135. Mod. Plast., 42, N 7, 113 (1965).
136. В. П. Парини, А. А. Берлин. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1499.
137. C. S. Marvel. SPE Journal, 20, 220 (1964).
138. M. Hellmann, A. Bilbo, W. J. Pummer. Chem. Age, 81, 689 (1959); J. Am. Chem. Soc., 75, 4599 (1953); 77, 3659 (1955).
139. Y. Desirant. Bull. Soc. Chim. Belg., 67, 676 (1958).
140. M. Hellmann, E. Peters, W. Pummer, I. N. Wall. J. Am. Chem. Soc., 79, 5954 (1957).
141. P. Bradt, F. L. Mohler. Anal. Chem., 27, 875 (1955).
142. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн. ЖОХ, 19, 683 (1949).
143. H. C. Haas, D. I. Livingston, M. Saunders. J. Polymer Sci., 15, 503 (1955).
144. L. N. Phillips. Plast. Inst., Trans. and J., 32, N 101, 298 (1964).
145. L. A. Errede, N. Knoll. J. Polymer Sci., 60, 33 (1962).
146. L. A. Errede, J. P. Cassidy. J. Phys. Chem., 67, 73 (1963).
147. L. A. Errede, S. L. Horwood, R. S. Gregorian, J. M. Hoyt. J. Am. Chem. Soc., 79, 4952, 6507 (1957).
148. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова. ДАН СССР, 56, 169 (1947).
149. В. В. Коршак, Г. С. Колесников. ДАН СССР, 70, 625 (1950).
150. А. Л. Клебanskiй, Г. И. Мироненко. ЖПХ, 14, 618 (1941).
151. F. R. Dammont. Polymer Letters, 1, 339 (1963).
152. L. A. Errede. J. Polymer Sci., 49, 253 (1951).
153. П. М. Валсцкий, А. С. Лебедева. Химия и технология полимеров, № 3, 66 (1967).
154. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. Изв. АН СССР. ОХН, 1957, 1271.
155. В. В. Коршак, С. Л. Сосин. Высокомол. соед., 7, 232 (1965).
156. В. В. Коршак, С. Л. Сосин. Высокомол. соед., 6, 180 (1964).
157. D. I. Packham. Chem. Comm., 1965, 207.
158. M. Bennett, N. B. Sunshine, G. F. Woods. J. Am. Chem. Soc., 28, 2514 (1963).
159. N. B. Sunshine, G. F. Woods. J. Am. Chem. Soc., 28, 2517 (1963).
160. M. Rene, С. г., 253, 1801 (1961).
161. А. А. Берлин. Хим. пром., № 5, 23 (1960).
162. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Т. А. Сидоров, Чжоу Жунь-пей, Л. И. Комарова. Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 912.
163. L. Errede, S. Horwood, R. Gregorian, J. Hoyt. Am. Chem. Soc., 82, 5218 (1960).
164. McDonald, T. Campbell. J. Am. Chem. Soc., 82, 4669 (1960).
165. A. C. Farthing. J. Chem. Soc., 1953, 3261.
166. А. А. Ваншейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, М. Г. Краковяк. ЖПХ, 31, 1898 (1958).
167. L. A. Errede. J. Polymer Sci., 69, 253 (1961).
168. D. W. Lee, W. F. Watson, J. Scanlan. Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A273, 345 (1963).
169. H. E. Lunk, E. A. Youngman. J. Polymer Sci., A3, 2983 (1965).
170. L. Errede, I. Hoyt. J. Am. Chem. Soc., 82, 436 (1960).
171. L. Errede, W. Pearson. Rubber Plast. Age, 41, 1545 (1960).
172. L. A. Errede, R. S. Gregorian. J. Polymer Sci., 60, 21 (1962).
173. L. A. Errede, N. Knoll. J. Polymer Sci., 60, 33 (1962).
174. Chem. Engng., 68, № 26, 17, 19 (1961).
175. L. A. Errede. J. Polymer Sci., 49, 253 (1961).
176. C. J. Brown, A. C. Farthing. J. Chem. Soc., 1953, 3270.
177. S. L. Madorsky, S. Straus. J. Res. Nat. Bur. Standads, 53, 361 (1954).
178. М. Моринага, С. Мураяма, Р. Накацука. Кобунси кагаку, 22, 618 (1965).
179. А. А. Ваншейдт, Е. П. Мельникова, Г. А. Гладовский. Высокомол. соед., 4, 1178 (1962).
180. E. W. Lord, L. B. Morgan, J. Meyrick. Англ. пат. 640494 (1951).
181. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. ДАН СССР, 121, 299 (1958).
182. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова. Высокомол. соед., 1, 937 (1959).
183. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева. Высокомол. соед., 3, 1332 (1961).
184. V. V. Korshak, S. L. Sosin, V. P. Alekseeva. J. Polymer Sci., 52, 213 (1961).
185. W. Kern, R. Gehm, M. Seibel. Makromol. Chem., 15, 170 (1955).
186. S. Claesson, R. Gehm, W. Kern. Makromol. Chem., 7, 46 (1951).

187. F. K. Eirich, H. F. Mark, S. C. I. Monograph., № 13, 43 (1961).
188. D. F. Hoeg, D. I. Lusk, E. P. Goldberg. J. Polymer Sci., 2, 697 (1964).
189. И. И. Юкельсон, В. И. Гармонов, А. Б. Назарова, О. Г. Колесникова. Высокомол. соед., 8, 481 (1966).
190. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, Д. Г. Вальковский. ДАН СССР, 158, 915 (1964).
191. Ph. Teyssié, G. Smets. J. Polymer Sci., 20, 351 (1956).
192. Ph. Teyssié, G. Smets. J. Polymer Sci., 27, 440 (1958).
193. C. Aso, T. Nawata, H. Katao. Makromol. Chem., 68, 1 (1963).
194. C. Aso, T. Nawata, H. Katao. Кагаку (Science), 18, 914 (1963).
195. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, В. И. Лиогонький, Г. В. Белова. Высокомол. соед., 8, 540 (1966).
196. С. Л. Сосин, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 347.
197. M. Imoto. J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan, 17, 579 (1959).
198. R. Lenz, C. Handlovits. J. Org. Chem., 25, 813 (1960).
199. W. Funke, E. C. Schütze. Makromol. Chem., 74, 71 (1964).
200. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг. Авт. свид. 171555 (1964); Бюлл. изобр., № 11, 76 (1965).
201. A. Baeyer. Ber., 5, 1094 (1872).
202. J. Techel. Plaste and Kautschuk, 10, 137 (1963).
203. K. D. Jeffreys. British Plast., 36, 188 (1963).
204. Lieng-Huang Lee. J. Appl. Polymer Sci., 9, 1981 (1965).
205. R. T. Conley. J. Appl. Polymer Sci., 9, 1117 (1965).
206. В. Д. Мусеев, М. Б. Нейман, Е. Н. Распопова. Пласт. массы, № 6, 11 (1960).
207. I. J. Gruntfest. Chem. Engng, 66, № 11, 134 (1959).
208. W. R. Lucas, J. E. Kingsbury. Mod. Plast., 38, № 2, 135 (1960).
209. E. J. Greenhow. British Plast., 38, 564 (1965).
210. Г. Д. Крылова, И. В. Каменский, В. В. Коршак, Н. С. Фельдштейн. Пласт. массы, № 1, 16 (1966).
211. В. Кабаиванов, Х. Аламинов. Пласт. массы, № 1, 19 (1966).
212. Ю. С. Липатов, А. Я. Цыбулько, Т. Э. Липатова. Высокомол. соед., 6, 1054 (1964).
213. R. W. Bainbridge. Canad. Plast., 24, № 1, 42 (1966).
214. И. В. Каменский, Г. М. Цейтлин. Пласт. массы, № 8, 12 (1962).
215. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Ф. Бурлуцкий, Ц. Х. Белякова, С. Г. Шелтакова. Авт. свид. 172489 (1964); Бюлл. изобр., № 13, 70 (1965).
216. R. Angelo. Polymer Preprints, 4, № 1, 32 (1963).
217. N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka, J. Vodehnal. J. Am. Chem. Soc., 85, 641 (1963).
218. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск, В. Ф. Оттен, К. Г. Гольдова. ЖОХ, 29, 1853 (1959).
219. F. R. Dammont. Polymer Letters, 1, 339 (1963).
220. L. A. Errede. J. Polymer Sci., 69, 253 (1961).
221. Chem. Week, 1963, 60 (11/V).
222. F. Bohlemann, E. Inhoffen. Chem. Ber., 89, 1276 (1956).
223. W. J. Bailey, J. Economy, M. E. Hermes. J. Org. Chem., 27, 3295 (1962).
224. A. Crawshaw, G. B. Butler. J. Am. Chem. Soc., 80, 5464 (1958).
225. С. Е. Бреслер, М. М. Котон и др. Высокомол. соед., 1, 1070 (1959).
226. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский. Высокомол. соед., 2, 526 (1960).
227. А. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский. ДАН СССР, 135, 609, 1317 (1960).
228. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt. J. Phys. Chem., 66, 2085 (1962).
229. П. М. Валецкий, А. С. Лебедева. Химия и технология полимеров, № 3, 69 (1967).
230. H. A. Pohl, D. A. Orr. J. Phys. Chem., 66, 2121 (1962).
231. Р. М. Асеева. Химия и технология полимеров, № 8, 98 (1963).
232. Chem. Engng., 66, № 9, 76 (1959).
233. D. L. Schmidt, W. C. Jones. Chem. Engng. Progr., 58, № 10, 42 (1962).
234. J. K. Sieron. Rubber World, 148, № 6, 50 (1963).
235. И. В. Каменский, Н. В. Унгуран, В. И. Игинский. Пласт. массы, № 10, 8 (1960).
236. А. Л. Пешехонова, И. В. Каменский, В. В. Коршак, Л. С. Солодкин, Ю. В. Шевченко. Труды МХТИ им Д. И. Менделеева, вып. 42, 137 (1963).
237. А. Л. Пешехонова, И. В. Каменский, В. В. Коршак, Б. М. Коварская, А. А. Белова. Пласт. массы, № 12, 9 (1964).
238. И. В. Каменский, В. А. Лапицкий. Пласт. массы, № 11, 13 (1965).
239. И. В. Каменский, В. И. Игинский, Ю. И. Корзнева. Изв. вузов. Химия и химическая технология, № 1, 89 (1959).
240. И. В. Каменский, Б. П. Воробьев, В. И. Игинский, Н. Н. Остер-Волков. Пласт. массы, № 3, 17 (1963).
241. И. В. Каменский, Н. В. Унгуран, Б. М. Коварская, В. И. Игинский. Пласт. массы, № 12, 9 (1960).
242. И. В. Каменский, Н. В. Унгуран. Пласт. массы, № 8, 17 (1960).
243. А. Л. Пешехонова, И. В. Каменский, В. В. Коршак, Л. А. Томашук. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 13, 146 (1963).
244. В. И. Игинский, И. В. Каменский, Н. Н. Остер-Волков. Пласт. массы, 1960, 19 (1960).



## ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Гетероцепные полимеры представляют собой наиболее многочисленную группу высокомолекулярных соединений, среди которых встречается большое число полимеров с высокой термостойкостью.

Наиболее многочисленными среди гетероцепных полимеров являются полимеры, содержащие кислород, серу и азот. Эти группы полимеров включают такие соединения, как полиэферы, простые и сложные, полисульфиды, полисульфоны и, наконец, полиамины, полиамиды, полигидразиды, полигидразоны и другие азотсодержащие полимеры. Описание перечисленных выше классов полимеров и будет являться содержанием этой главы книги. Гетероцепные полимеры, содержащие в цепи атомы бора, кремния, фосфора и различные металлы, мы сочли целесообразным выделить отдельно и поэтому они будут описаны в главах 4 и 5.

### ПРОСТЫЕ ПОЛИЭФЕРЫ

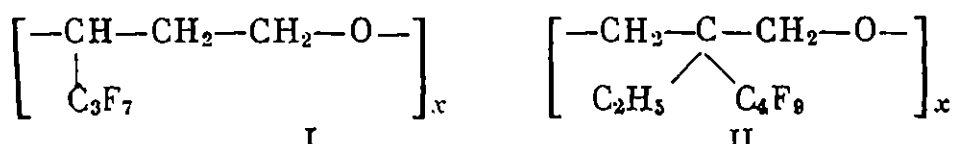
Группа простых полиэфиров включает различные полимеры, у которых отдельные звенья в макромолекуле связаны друг с другом через эфирный кислород.

В зависимости от природы групп к таким полимерам относятся как простые полиэферы строения  $(-R-O-)_x$ , где  $R$  — алкильный бирадикал, так и полиацетали строения  $(-R-O-R'-O-)_x$ , где  $R$  — алкильный бирадикал, а  $R'$  — остаток альдегида. Сюда же относятся полиацетали типа  $(-O-R'-)_x$ , где  $R'$  — остаток молекулы альдегида.

К этой же группе принадлежат продукты конденсации эпихлоргидрина или различных диэпоксидов с двухатомными фенолами, обычно называемые эпоксидными полимерами.

Среди полимерных простых эфиров особенно высокой термостойкостью отличается эфир полициклогексилена, образующийся при ионной полимеризации 7-оксабицикло-(2, 2, 1)-гептана [1]. Он плавится при  $450^\circ\text{C}$ . Полимеры эндо- и экзо-2-метил-7-оксабицикло-(2, 2, 1)-гептана плавятся при  $247$  и  $200^\circ\text{C}$  соответственно [1].

Полимеры 2-гептафторпропилоксэтана (I) и 3-этил-3-нонафторбутилоксэтана (II) образуются при действии на них фтористого бора в растворе метиленхлорида [2]:



Полимеры представляют собой вязкие масла. В виде тонких пленок они выдерживают температуру  $300^\circ\text{C}$ .

Термостойкость спитых полимеров глицидных эфиров фурилакриловой и 2,5-фурандикарбоновой кислот, отвержденных нагреванием в присутствии *n*-толуолсульфокислоты или без нее, достигает 300° С [3].

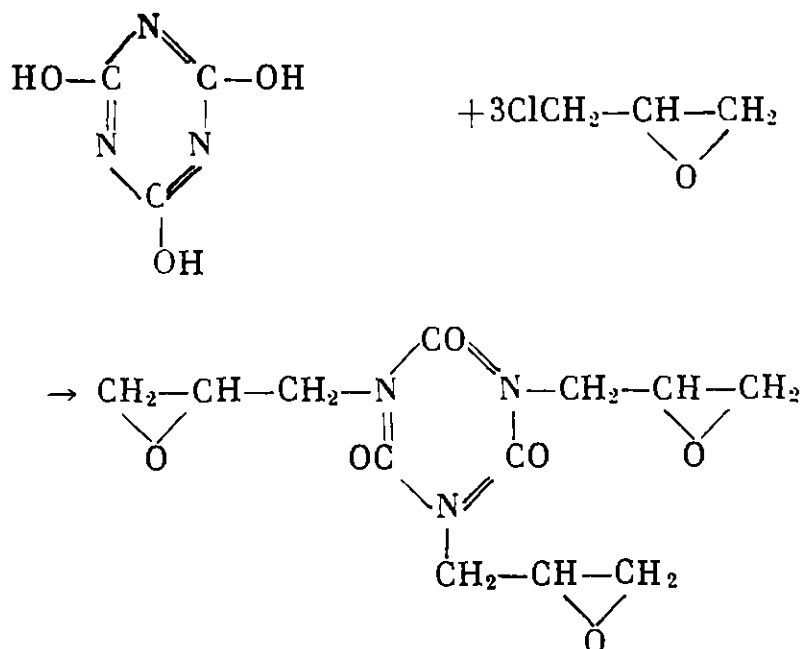
## Эпоксидные полимеры

Эпоксидные полимеры находят все более широкое применение в качестве связующего для стеклопластиков, клеев, импрегнирующих материалов, заливочных компаундов и др.

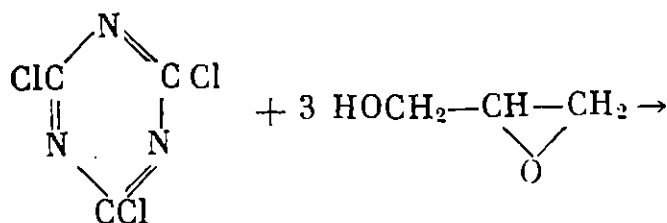
С помощью обычных эпоксидов получают материалы, устойчивые при температурах до 155° С при наличии значительных механических и тепловых нагрузок [4].

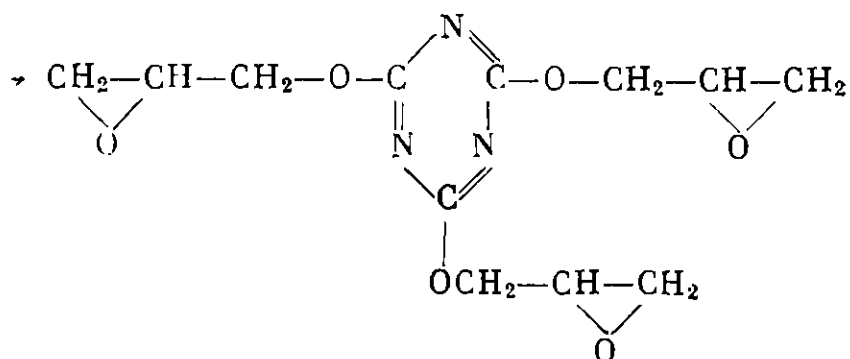
Следовательно, эпоксидные полимеры имеют сравнительно невысокую тепло- и термостойкость. Однако в последнее время было получено много представителей этого класса полимеров, обладающих более высокой температурой размягчения и более устойчивых к действию высоких температур. Это развитие шло по двум направлениям: 1) по пути использования более термостойких фенольных компонентов, которые конденсировали с эпихлоргидрином и 2) по пути замены эпихлоргидрина другими оксидными компонентами, в частности бис-эпоксидами.

Среди исследований первого типа весьма интересным является использование циануровой кислоты. Триглицидиловый эфир изоциануровой кислоты легко получается при действии эпихлоргидрина на циануровую кислоту [5]:



Полученный продукт состоит из двух стереоизомерных рацематов ( $\alpha$  — 75% и  $\beta$  — 25%), отличающихся по своим физическим свойствам. Однако при отверждении они дают полимеры с одинаковыми свойствами, поэтому в их разделении нет необходимости. Триглицидилизоцианурат представляет собой белый кристаллический порошок, плавящийся при 95—115° С, уд. вес 1,33. Он очень устойчив при хранении и не изменяет своих свойств через 2 года. Этим он отличается от изомерного триглицидилового эфира циануровой кислоты, получаемого при действии цианурхлорида на окись пропилового спирта:

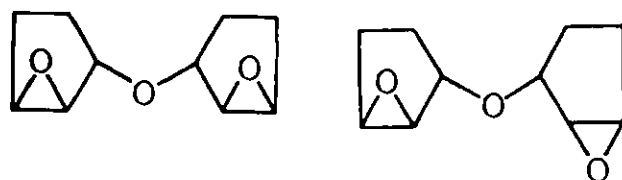




Полученный эфир устойчив в кристаллическом состоянии при 0° С лишь в течение нескольких дней.

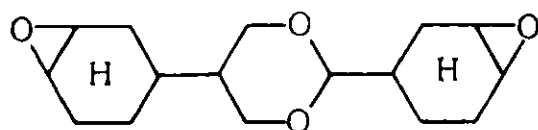
Триаллилизотианурат легко отверждается диаминами и ангидридами кислот [5]. Теплостойкость и термостойкость образующихся полимеров довольно высокая и зависит от природы отвердителя и условий отверждения. Так, при отверждении фталевым ангидридом полимер имеет теплостойкость по Мартенсу, равную 235° С, а при отверждении бензидином свыше 260° С. Потеря в весе в результате старения при 180° С в течение 10 недель составляет около 0,5%.

Маден и др. [6] для получения эпоксидных полимеров предложили два диэпоксида:



Они являются оптическими изомерами и их эпоксидные группы находятся ближе друг к другу, чем в обычном эпоксидном полимере, что и является причиной их более высокой прочности [7]. С помощью этих диэпоксидов, отвержденных *m*-фенилендиамином, получены высококачественные эпоксидные полимеры [6]. Они отличаются большой прочностью и высокой термостойкостью (190—235° С), превосходя обычные эпоксиды на 50—60%. Эти полимеры проявляют высокую прочность и при низких температурах. Для их отверждения применяется добавка каприлата олова (0,25—0,5% по весу).

Фирмой «Циба» (США) выпущен новый циклоалифатический эпоксидный полимер под названием X 8200/103, полученный на основе диэпоксида, строения

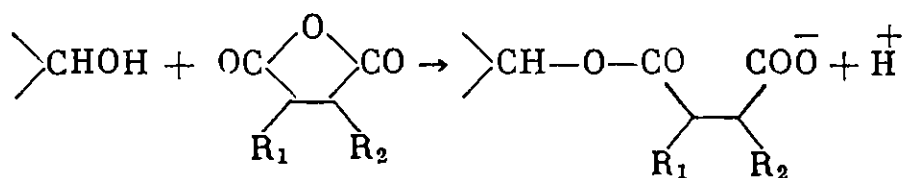


Отверждается ангидридами кислот. Обладает высокой термостойкостью. Диэлектрические свойства сохраняются до 200° С [8].

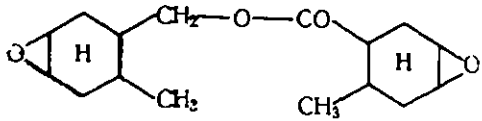
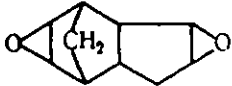
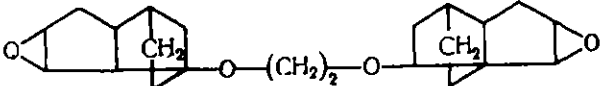
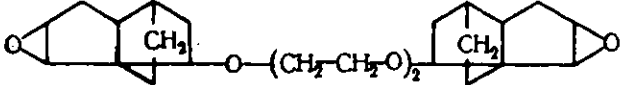
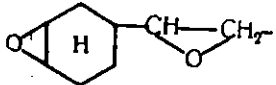
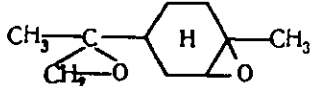
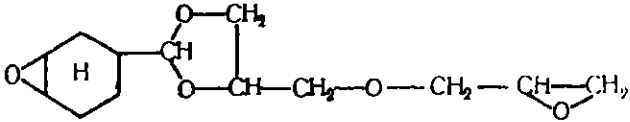
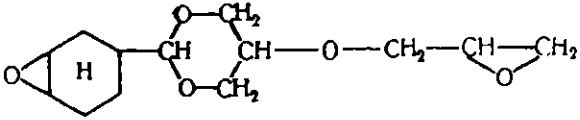
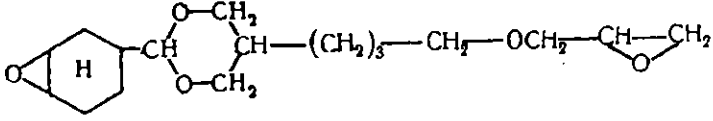
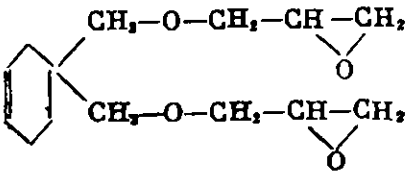
В табл. 36 представлены описанные эпоксидные полимеры, полученные на основе диэпоксидов.

Реакция отверждения эпоксидных олигомеров ангидридами карбоновых кислот зависит от стерических препятствий, вызываемых заместителями у эпоксидных групп и от их индукционного эффекта. Она протекает по следующей схеме [13]:

1. Сначала образуется свободная карбоксильная группа в результате реакции ангидрида с гидроксильной группой эпоксида:



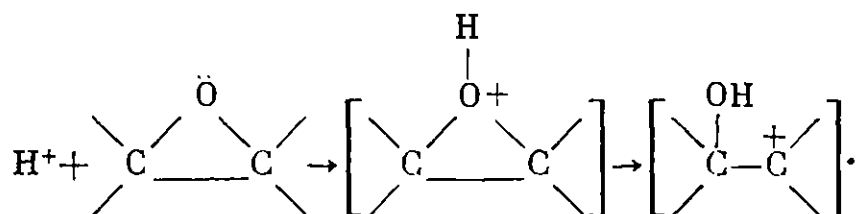
## Эпоксидные полимеры, полученные на основе диэпоксидов

Диэпоксиды	Теплостой- кость, °С	Литературная ссылка
 <p>3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил-3,4'-эпокси-6-метилциклогексан- карбоксилат (эпоксид-201)</p>	130—141*	[9]
 <p>диокись дициклопентадиена (эпоксид-207)</p>	310	[10]
 <p>диокись эфира дициклопентадиена с этиленгликолем</p>	240	[10]
 <p>диокись эфира дициклопентадиена с диэтиленгликолем</p>	220	[10]
 <p>диокись винилциклогексена (эпоксид-206)</p>	—	[11]
 <p>диокись лимонена</p>	—	[12]
	—	[13]
	—	[13]
	—	[13]
	—	[13]

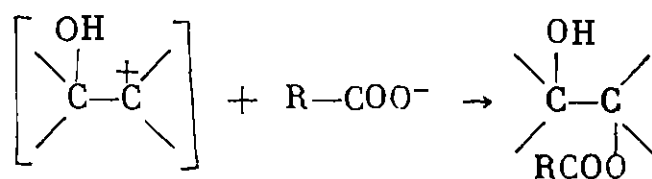
Диэпоксиды	Теплостой- кость, °С	Литературная ссылка
	—	[13]
	72	[13]
	—	[13]
	—	[13]
	—	[13]
	—	[13]
	74	[13, 14]
	173	[13]

\* До 200° С не изменяется.

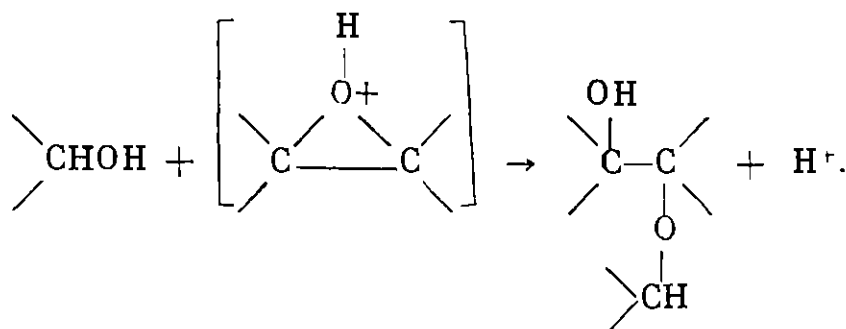
2. Затем протон присоединяется к эпоксидной группе через промежуточную стадию оксониевого, а затем карбониевого соединения:



3. К иону карбония присоединяется анион кислоты:



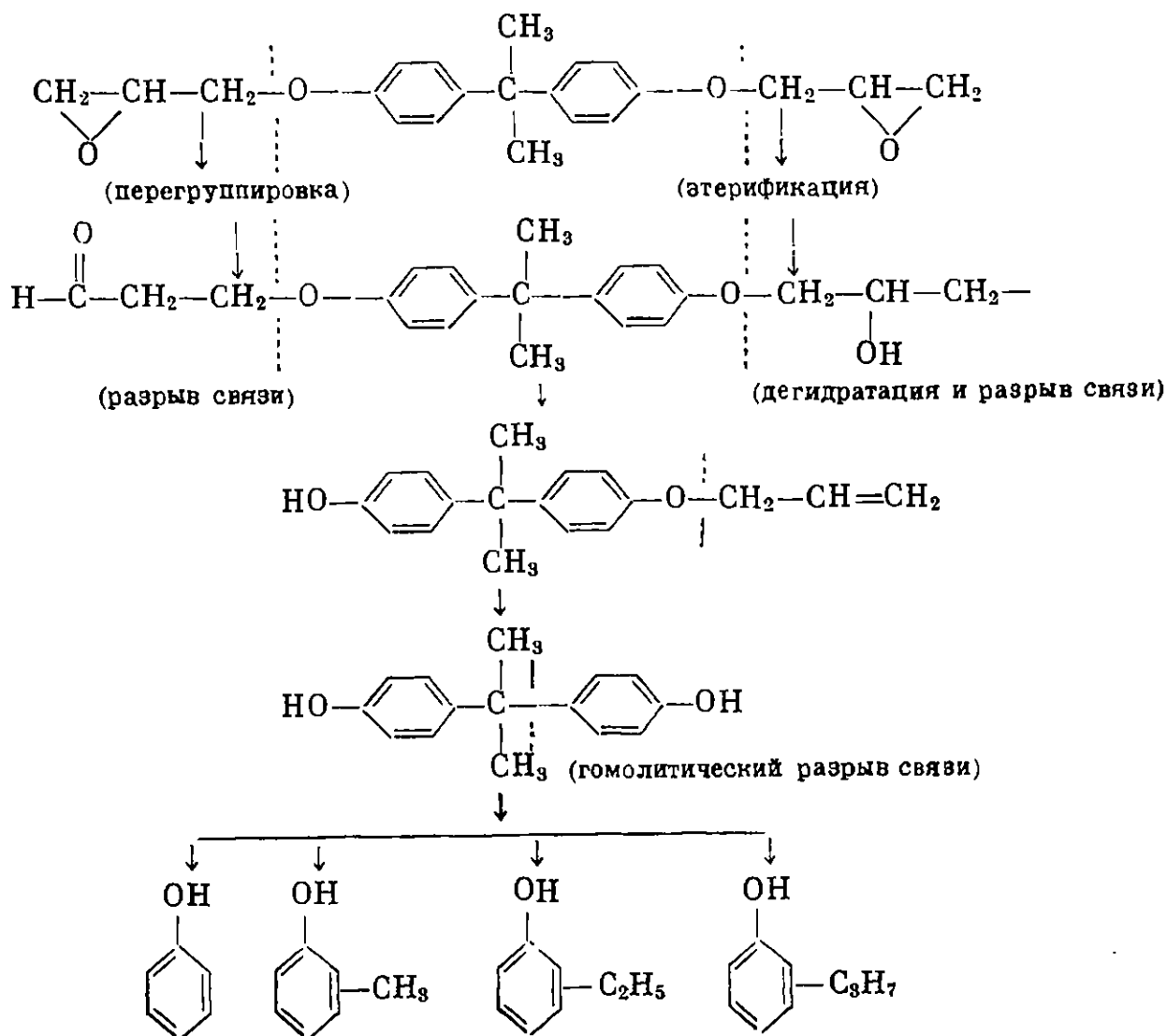
4. Простые эфирные связи возникают в результате реакции оксониевого соединения со свободным гидроксидом эпоксида:

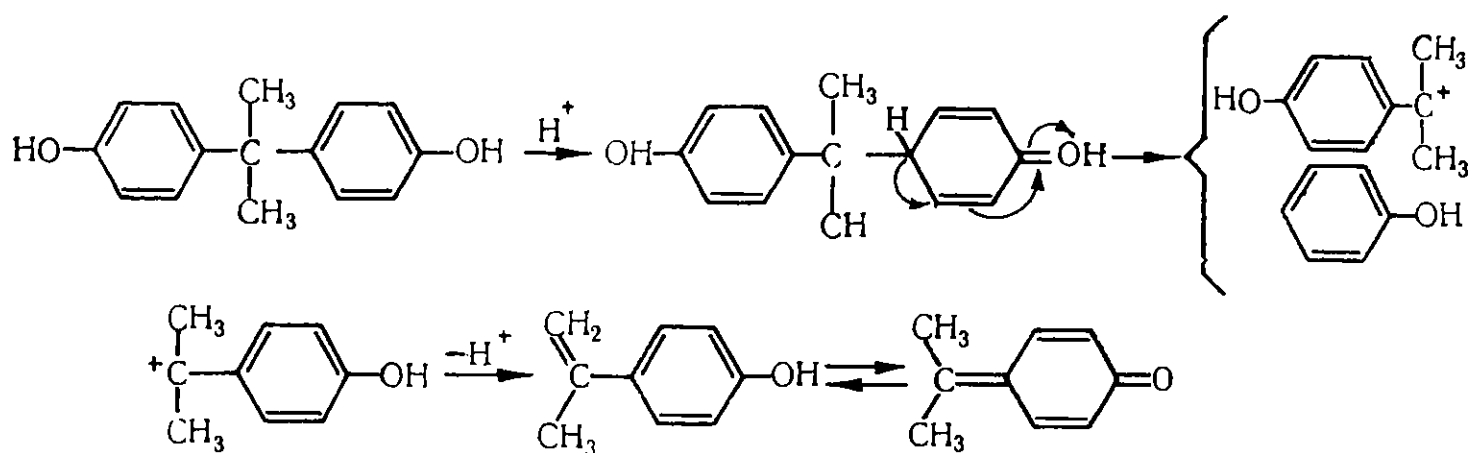


Отверждение эпоксидных полимеров с помощью  $\text{BF}_3$  или его комплексов позволяет получать полимеры, которые содержат меньше гидроксильных групп и отличаются большей прочностью на сдвиг клеевых соединений (свыше  $300 \text{ кг/см}^2$ ) и значительно более высокой устойчивостью к длительному тепловому старению при температуре  $200^\circ \text{C}$  [15].

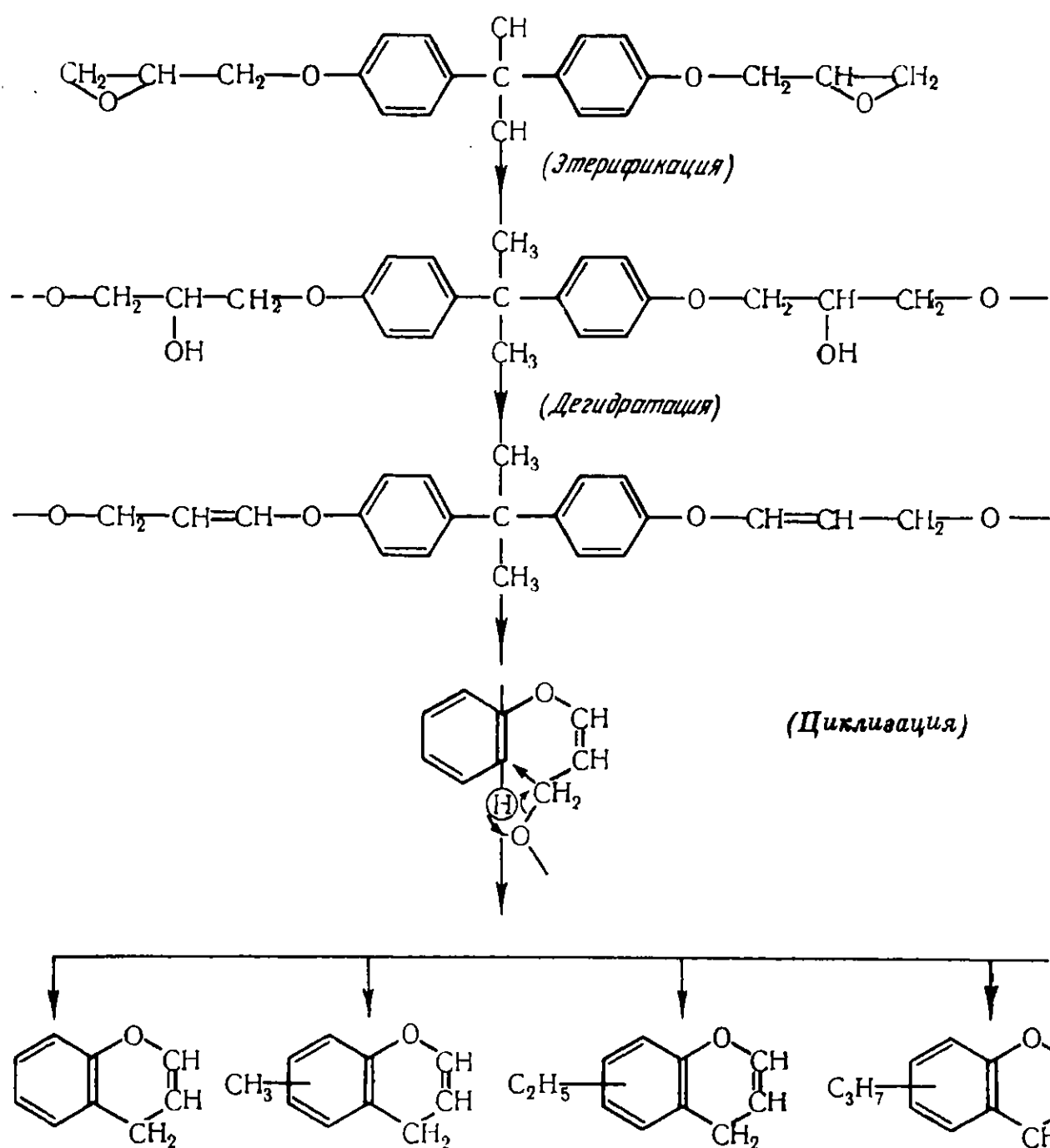
При термическом разложении неотвержденных эпоксидных полимеров в основном образуются фенолы [16]. Это можно объяснить превращениями, протекающими по гомолитическому и гетеролитическому механизмам с расщеплением бис-фенольного звена с образованием изопропилфенола и фенола.

#### Гомолитический разрыв связей в цепи





Возможно также термическое превращение, сопровождающееся циклизацией с образованием бензопирановой структуры, что объясняет получение производных бензопирана и их гомологов. Эта реакция имеет второстепенное значение [16]:



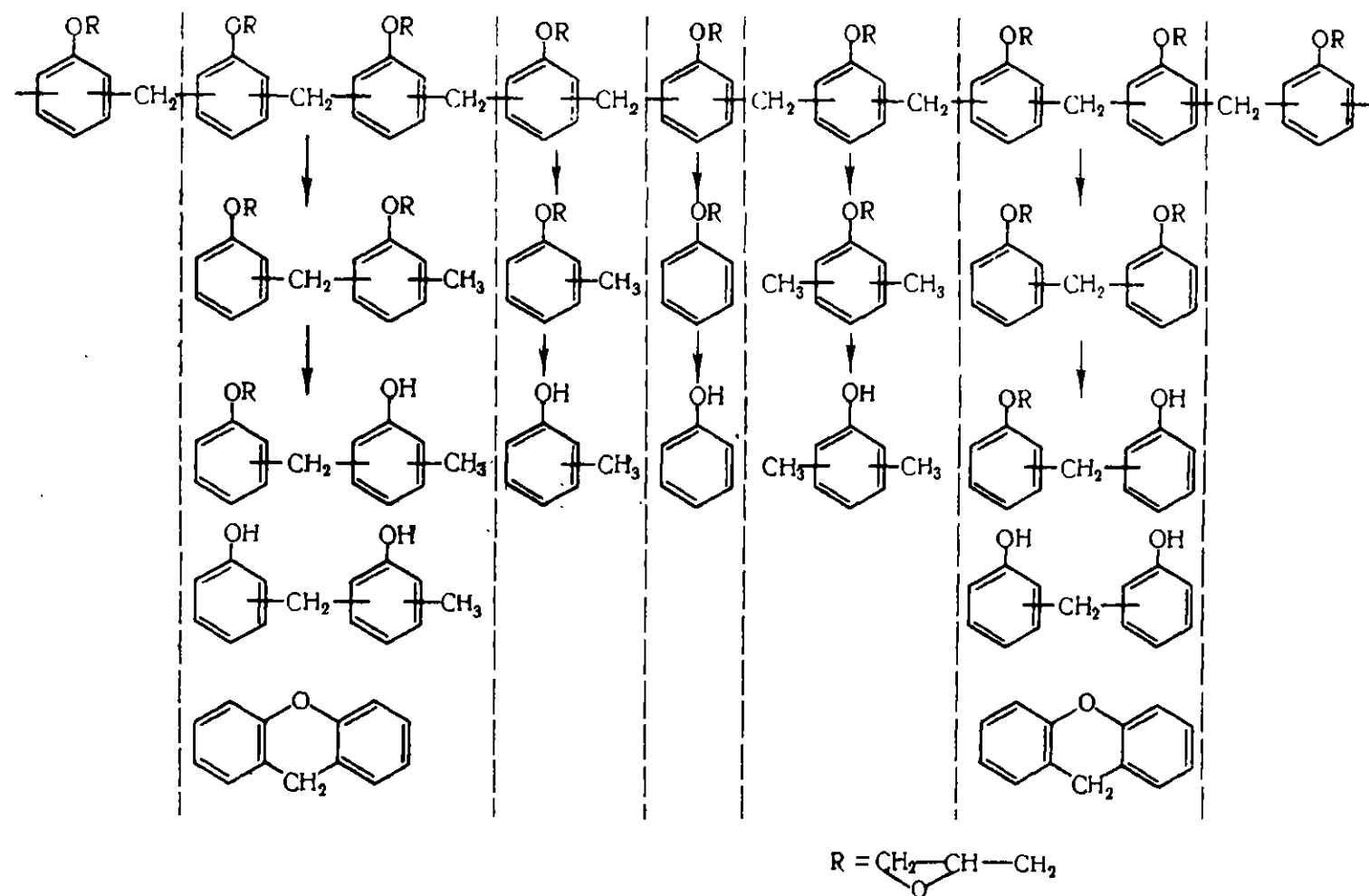
Термостойкость эпоксидных полимеров повышается при введении многоядерных фенолов или бис-эпоксидов. В табл. 37 приведены характеристики ряда эпоксидных полимеров, полученных с многоядерными фенолами.

**Эпоксидные полимеры, полученные на основе эпихлоргидрина  
и многоядерных фенолов**

Многоатомный фенол	Отверди- тель	Т. размягч., °С	Температура потери 10% веса, °С	Литературная ссылка
Диан . . . . .	Малеино- вый ангид- рид	200	220	[17]
Фенолфталеин . . . . .	То же	250	—	[17, 18]
Розоловая кислота . . . . .	»	250	370	[17]
4,4'-Диоксифенил . . . . .	»	240	350	[17]
Эозин . . . . .	—	—	250	[17]
Флуоресцеин . . . . .	—	—	280	[17]
Новолак . . . . .	—	—	—	[16, 19]
Фенолспирты . . . . .	—	—	—	[20]
Циануровая кислота . . . . .	—	—	—	[5]
Изоциануровая кислота . . . . .	—	—	—	[5]

Указанные в табл. 37 эпоксидные полимеры получены из эпихлоргидрина, однако благодаря применению многоядерных фенолов они имеют высокую термостойкость.

Термический распад эпоксидированного новолака происходит по следующей схеме [16]:

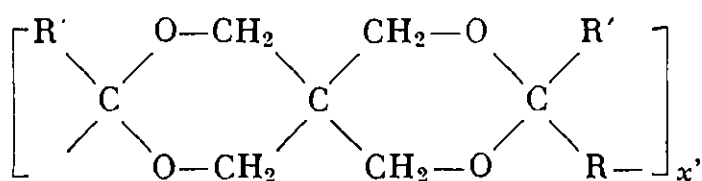


В результате распада наблюдается образование летучих продуктов, из которых выделены фенол, крезол, ксиленол и их высшие гомологи, а также дигидродибензопирин и др. Пути образования их показаны на приведенной выше схеме.



## Полиацетали

Полиспироацетали образуются при реакции пентаэритрита с диальдегидами, диацеталами или дикеталами и имеют следующее строение [21]:



где R' в случае диальдегидов будет H. Реакция протекает в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Полиспироацетали имеют жесткие макромолекулы и являются термостойкими полимерами. Так, полиспироацетали из глиоксала, малонового или терефталевого альдегидов плавятся выше 300° С.

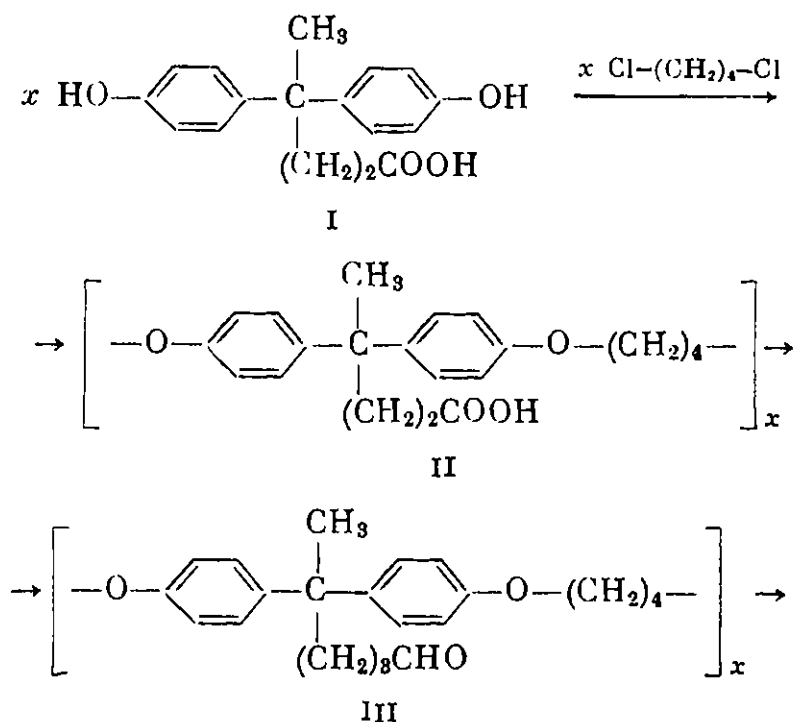
В табл. 38 приведены свойства полученных полимеров.

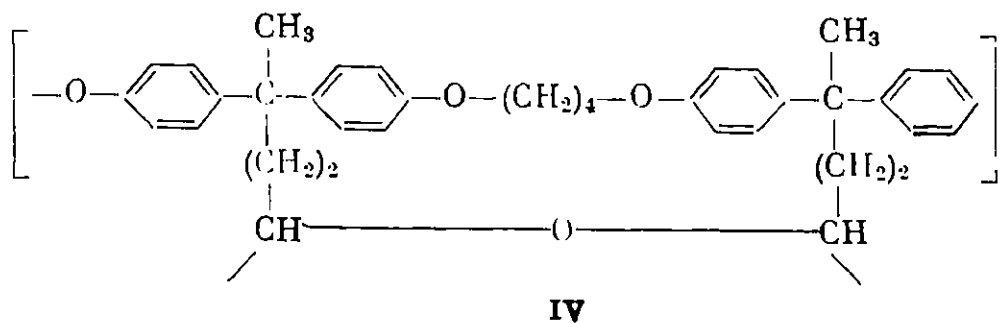
Таблица 38

Свойства полиспироацеталей [21]

Исходный диальдегид или дикетон	Область плавления, °С	
	по Джонсу — Фишеру	по Кофлеру
Глиоксаль . . . . .	>310	191—209
Малоновый диальдегид . . . . .	>300	Разлагается
Глутаровый диальдегид . . . . .	260—270	274—257
3-Метилглутаровый диальдегид . . . . .	205—208	148—160
Терефталевый диальдегид . . . . .	>300	Разлагается
2,5-Гександион . . . . .	225—238	216—221

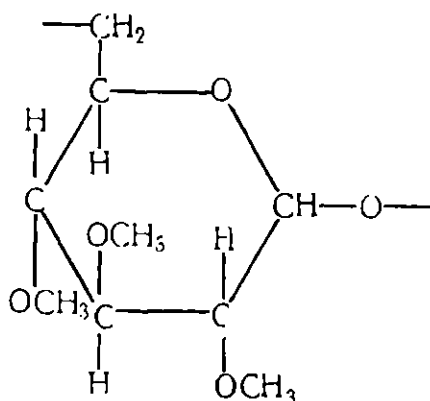
Чоу и Фитч (22) получили лестничный полимер с макроциклами, исходя из 4,4- (ди-*n*-оксифенил) валерьяновой кислоты (I)), дающая при реакции с 1,4-дихлорбутаном в присутствии щелочи полиэфироокислоту (II), которая была восстановлена в полиэфироальдегид (III). Последний в разбавленном растворе с помощью эфирата фтористого бора был превращен в полиэфироацеталь (IV), макроциклический лестничный полимер, по реакции:





Термостойкость этого лестничного полимера не отличалась от термостойкости аналогичного линейного полиэфира.

Путем катионной полимеризации триметиллевоглюкозана получен политриметиллевоглюкозан строения [23]



Полимер размягчается при 200° С.

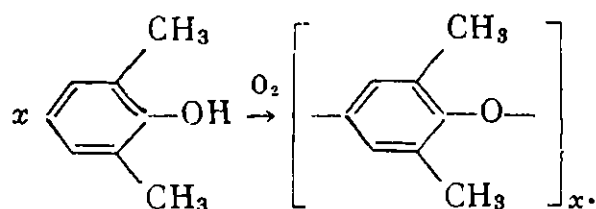
Полифтораль получается при полимеризации фторала в присутствии перекиси бензоила или бутиллития [24]. Он представляет собой твердый материал, не растворимый в спирте, эфире и хлороформе. При 300° С начинается распадаться.

### Простые ароматические полиэфиры (полифениленоксиды)

Новым классом термостойких полимеров являются простые эфиры двухатомных фенолов — полифениленоксиды.

Поли-2,6-диметилфениленоксид был получен Стефеном и Прайсом [25] из 4-бром-2,6-диметилфенола при действии щелочей, а также при окислении 2,6-диметилфенола и подобных ему соединений.

Поли-2,6-диметилфениленоксид, называемый обычно «полифениленоксид» (РРО), представляет собой термопластичный материал. Он был получен также другими авторами путем окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметилфенола [28—31]. Окисление проводили воздухом в присутствии пиридинового комплекса меди:



Термостойкость поли-2,6-диметилфениленоксида при нагрузке 19 кг/см<sup>2</sup> равняется 191° С. Он сохраняет высокое значение модуля вплоть до 120° С, а детали из этого полимера могут нести нагрузку при температурах, достигающих 205° С. Полидиметилфениленоксид — прочный и эластичный конструкционный материал. По усталостной прочности его можно срав-

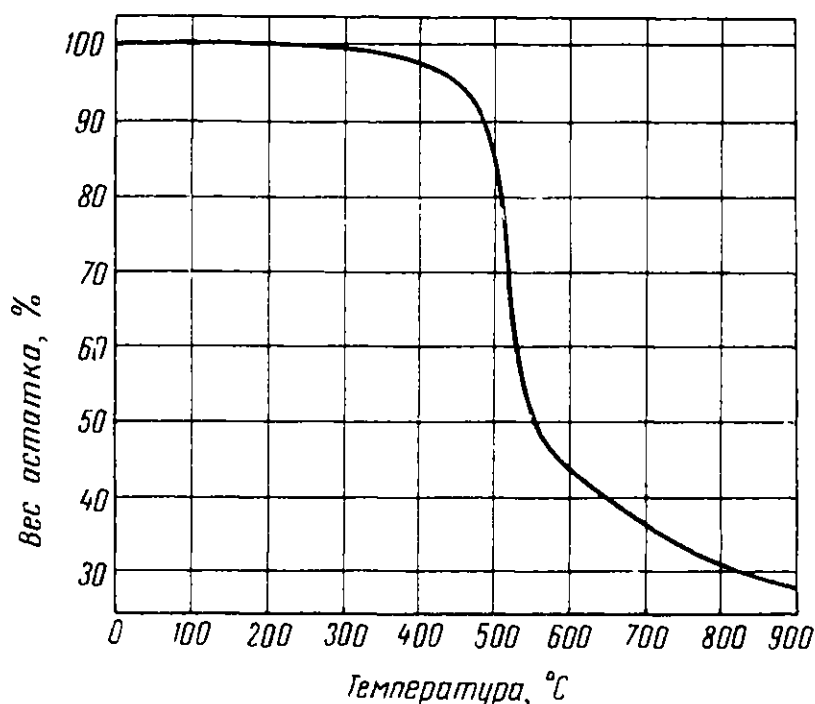
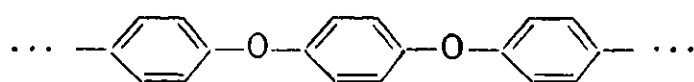


Рис. 81. Динамический термогравиметрический анализ поли-2,6-диметилфениленоксида

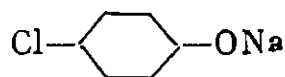
Скорость нагрева 17 град/мин, в атмосфере воздуха

нить с поликарбонатом диана. Он устойчив к кислотам, основаниям, спиртам и воде, растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Его температура стеклования 225° С, плавится при 267° С. При нагревании он начинает разлагаться при 397° С (457° С для более высокомолекулярных образцов) [32, 33] (см. рис. 81)

Ароматические полиэферы строения



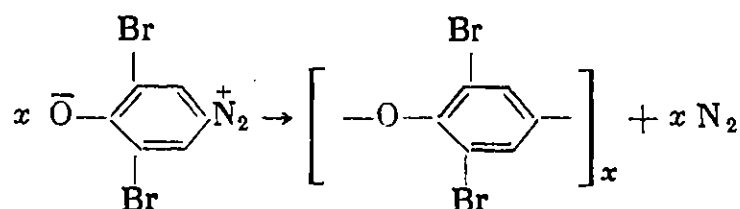
были получены из фенолятов галоидфенолов типа



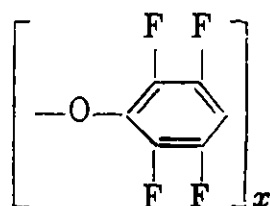
в присутствии иода [26].

Полимер из 2,6-диаллил-4-бромбензола при хранении на воздухе становится неплавким и нерастворимым [27].

Поли-2,6-дибромфениленоксид был получен при распаде 3,5-дибромбензол-1,4-дiazookсида при нагревании до 70° С в растворе хлорстирола:

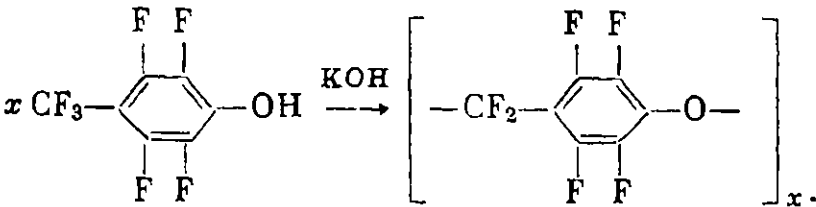


Полимер размягчается при 200—220° С [34]. Его фторированный аналог был получен при разложении тетрафторбензол-1,4-дiazookсида [35]. Он является эластомером и имеет строение:



Было описано получение полифениловых эфиров окислением и конденсацией различных фенолов и их производных [36, 37].

При действии щелочи на водный раствор гептафтор-*n*-крезола образуется поли- (*n*-перфторбензиленоксид) по реакции:



Полимер представляет собой твердое светло-янтарного цвета вещество, плавящееся при 90—100° С [38].

Исследование термической стойкости ряда полифенилоксидов различного строения позволило выяснить их относительную устойчивость [39]. В табл. 39 полифениленоксиды расположены в порядке убывания их термостойкости.

Таблица 39

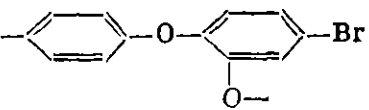
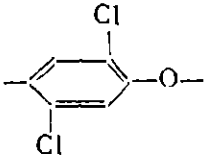
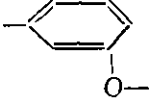
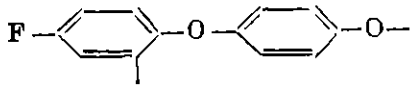
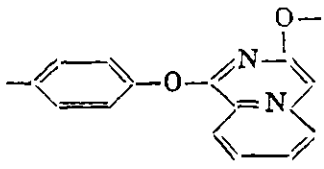
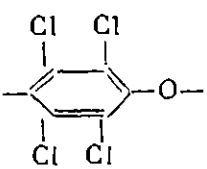
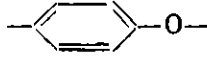
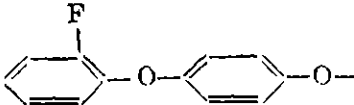
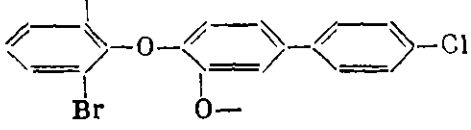
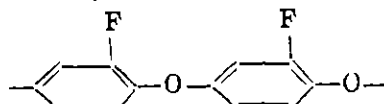
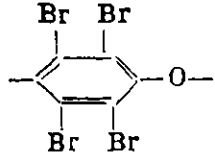
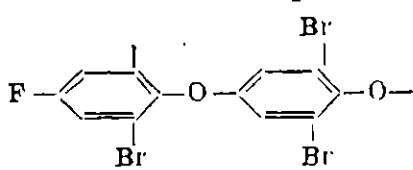
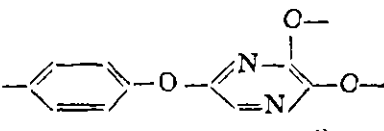
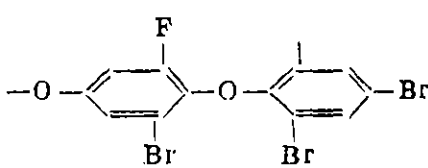
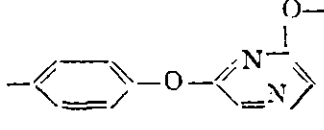
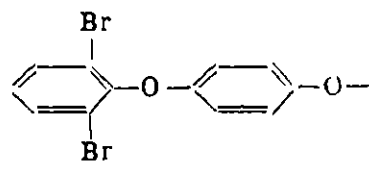
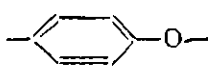
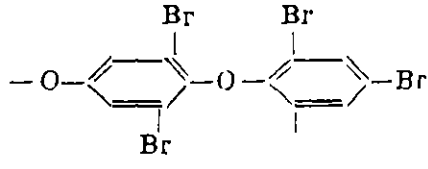
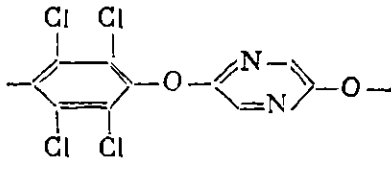
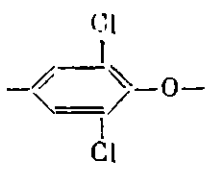
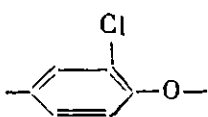
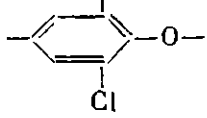
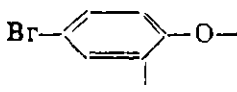
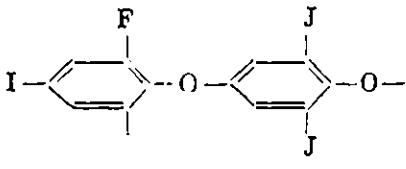
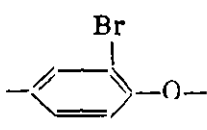
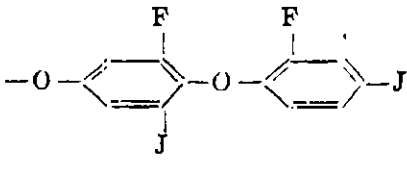
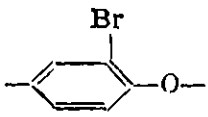
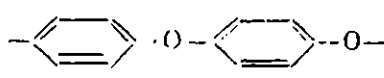
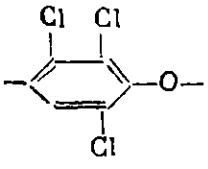
Относительная термостойкость полифениленоксидов [39]

Полифениленоксид	Температура, при которой происходит 50%-ная потеря в весе за 2 часа, °С
Поли-( <i>m</i> -фениленоксид) . . . . .	610 (потеря 40%)
Поли-( <i>n</i> -2-хлорфениленоксид) . . . . .	590
Поли-( <i>n</i> -фениленоксид) . . . . .	515 (потеря 33%)
Поли-( <i>o</i> -4-бромфениленоксид)/( <i>n</i> -фениленоксид) .	550
Поли-( <i>n</i> -2,6-дихлорфениленоксид) . . . . .	480
Поли-( <i>n</i> -фениленоксид) . . . . .	480
Поли-( <i>n</i> -2-бромфениленоксид) . . . . .	510
Поли-( <i>o</i> -6-бром-4- <i>n</i> -хлорфениленоксид) . . . . .	470
Поли-( <i>n</i> -2,6-дихлорфениленоксид) . . . . .	445
Поли-(4,4'-дифениленоксид) . . . . .	470 (потеря 43%)
Поли-[( <i>o</i> -4-фторфениленоксид)/( <i>n</i> -фениленоксид)]	445
Поли-( <i>n</i> -2,3,6-трихлорфениленоксид) . . . . .	425
Поли-( <i>o</i> -6-бром-4-фениленоксид) . . . . .	445
Поли-[( <i>n</i> -2,6-дибромфениленоксид)/( <i>o</i> -4,6-дибромфениленоксид)] . . . . .	425
Поли-( <i>n</i> -2,3,5,6-тетрабромфениленоксид) . . . . .	380
Поли-( <i>n</i> -2,3,5,6-тетрахлорфениленоксид) . . . . .	370
Поли-( <i>n</i> -2,5-дихлорфениленоксид) . . . . .	135

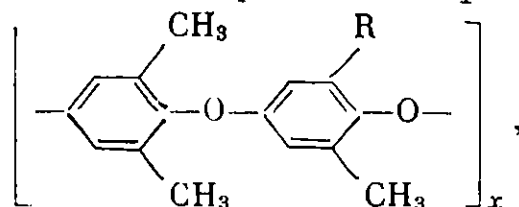
Температуры размягчения полифениленоксидов изменяются в широком интервале — от 155 до 500° С. В табл. 40 приведены формулы звена и температуры размягчения ряда полифениленоксидов.

Тсоу и др. [40] получили смешанные полифениленоксиды путем окислительной дегидрополиконденсации 2,6-диметил-4-бромфенола совместно с 2-метил-6-аллил-4-бромфенолом, 2-метил-6-металлил-4-бромфенолом, 2-метил-4-бромфенолом и 2,2'-метилен-бис-(4-бром-6-метилфенолом). Синтез проводили путем действия феррицианида калия на водный раствор фенолята натрия в смеси с бензолом. Реакция напоминает межфазную поли-

## Температуры размягчения полифениленоксидов [39]

Формула звена	Т. размягч., °C	Формула звена	Т. размягч., °C
	500		215—220
	465		210—220
	400		195—200
	315		200—210
	310		200—210
	300—310		190—210
	300		190—200
	300		190—200
	285—290		210
	300		190—195
	270—273		
	265—270		170—180
	240—245		160—170
	240—245		155
	230—235		

конденсацию. Полученные сополимеры имеют строение



где R — аллил, металлил или метил.

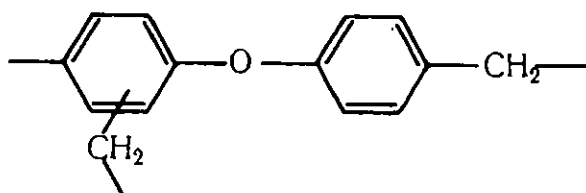
Температура размягчения сополимеров изменялась в пределах от 149 до 298° С. Они способны отверждаться при нагревании до 260° С. Полиэфиры весьма стойки к окислению и гидролизу. Отличаются высокой поверхностной твердостью (98—101 по Роквеллу), превосходя в этом отношении большинство промышленных пластиков, в том числе и фенольные.

На рис. 82 приведены термограммы для поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида, сополимера 2,6-диметилфенола и 2-метил-6-аллилфенола и полимера триазина (мелон) [41]. Как видно из этого рисунка, оба полифениленоксида начинают разлагаться при 400° С, а циклический полимер триазина — мелон — около 600° С. Эти полимеры (кроме мелона) пригодны для изготовления прочных клеев, которые при 316° С имеют прочность склейки 50,9 кГ/см<sup>2</sup> [41].

В табл. 41 приведены результаты термогравиметрического анализа некоторых полифениленоксидов.

Как видно из табл. 41, полифениленоксиды являются весьма термостойкими веществами [39, 41, 42]. Самую высокую температуру начала разложения, равную 430° С, имеет поли-(*n*-2,6-дихлорфениленоксид). Затем следует поли-(*o*-6-бром-4-*n*-хлорфениленоксид), который начинает разлагаться при 360° С, и поли-(*m*-фениленоксид), начинающий разлагаться при 300° С. Эти же полимеры показывают наименьшую потерю в весе при 400 и 500° С.

«Дорил» является продуктом конденсации дифениленоксида с формальдегидом общей формулы [43]:



Он относится к группе термореактивных полимеров. Отверждается при нагревании 2 часа при 200° С и 2 часа при 250° С. Может выдерживать длительное нагревание при 250° С (до 3000 час.), сохраняя до 30% исходной прочности; при 200° С он прочен в течение 10 лет. Устойчив к действию кислот и щелочей, не растворяется в спирте и не набухает в толуоле и трихлорэтилене. По своей термостойкости «дорил» превосходит силиконы. Стеклопластики, изготовленные на его основе, длительное время сохраняют механическую прочность при 300° С. Применяется в виде лаков и пропиток [43, 44].

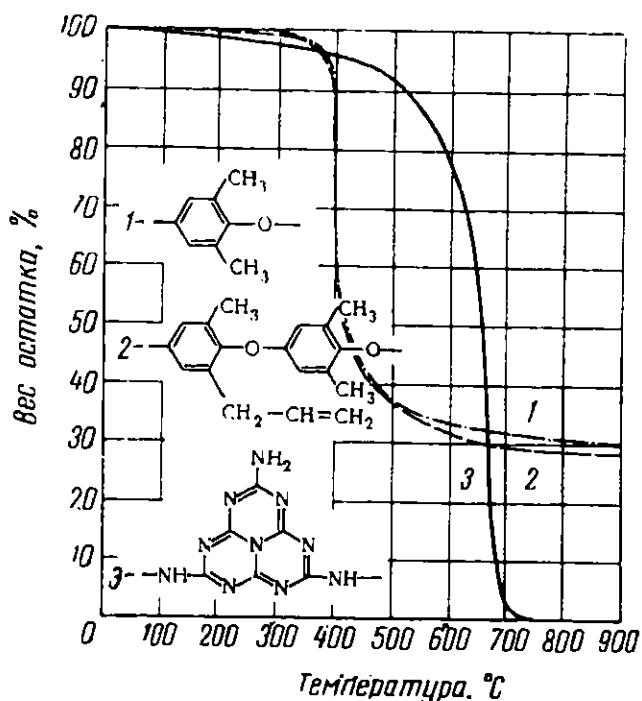


Рис. 82. Динамический термогравиметрический анализ полифениленоксидов

1 — поли-2,6-диметилфениленоксид; 2 — сополимер 2,6-диметилфенола и 2-метил-6-аллилфенола; 3 — мелон

Скорость нагревания 2,5 град/мин, в атмосфере азота

## Термостойкость полифениленоксидов [39]

Полимер	Темпера- тура на- чала раз- ложения, °C	Общая потеря в весе (%) к моменту достижения температуры						
		200° C	300° C	400° C	500° C	600° C	700° C	800° C
Поли-( <i>m</i> -фениленоксид) . . . . .	300	—	—	4	10	23	33	38
Поли-( <i>n</i> -фениленоксид) . . . . .	290	—	3	8	18	24	31	31
Поли-( <i>o</i> -4-бромфениленоксид)/( <i>n</i> -фе- ниленоксид) . . . . .	260	—	4	14	22	50	61	68
Поли-( <i>n</i> -2,6-дихлорфениленоксид) .	430	—	—	—	18	69	76	77
Поли-( <i>o</i> -6-бром-4- <i>n</i> -хлорфенилфени- леноксид) . . . . .	360	—	—	4	29	77	89	93
Поли-(4,4'-дифениленоксид) . . . . .	160	3	13	26	41	52	55	55
Поли-[( <i>o</i> -6-бром-4-фенилфениленоксид)]	280	—	3	28	53	64	70	76
Поли-[( <i>n</i> -2,6-дибромфениленоксид)/ ( <i>o</i> -4,6-дибромфениленоксид) . . . . .	200	—	5	24	51	66	78	81
Поли-( <i>n</i> -2,3,5,6]-тетрахлорфенилен- оксид) . . . . .	280	—	2	22	88	92	98	98
Поли-[( <i>o</i> -4-бромфениленоксид)/( <i>n</i> -фе- ниленоксид)] . . . . .	150	3	9	20	33	42	49	55
Поли-[( <i>o</i> -6-бромфениленоксид)/( <i>n</i> -фе- ниленоксид)] . . . . .	170	2	4	14	25	46	60	70
Поли-[( <i>o</i> -4-фторфениленоксид)/( <i>n</i> -фе- ниленоксид) . . . . .	160	3	6	20	40	43	50	59
Поли-[( <i>o</i> -6-фторфениленоксид)/( <i>n</i> -фе- ниленоксид)] . . . . .	180	2	12	25	37	55	63	67
Поли-(монофтордифторфениленоксид)	150	3	13	30	38	45	54	76
Поли-[(фторбром (2,4 и 2,6)/(4,6-ди- бромфениленоксид)] . . . . .	170	1	6	14	41	61	73	77
Поли-[(фториод (2,4 и 2,6)-/(4,6-ди- иодфениленоксид)] . . . . .	150	2	4	32	51	58	62	65
Поли-[(фторбром (4,6)-/(2,6-дибром- фениленоксид)] . . . . .	180	1	11	29	49	59	66	70
Поли-[(фториод (4,6)-/(2,6-диодфе- ниленоксид)] . . . . .	150	6	16	34	48	57	63	66
Поли-[(4,6-пиримидиленоксид)/( <i>n</i> -2, 3,5,6]-тетрахлорфениленоксид)] . .	270	—	5	14	30	43	49	—
Поли-[(2,4-хиназолиленоксид)/( <i>n</i> -фе- ниленоксид)] . . . . .	240	—	22	36	42	52	53	—
Поли-[(4,6-пир имидиленоксид)/( <i>n</i> -фе- ниленоксид)] . . . . .	270	—	6	23	61	77	83	—
Поли-[(2,5-пиразиленоксид)/( <i>n</i> -фени- леноксид)] . . . . .	210	—	34	60	74	80	85	—

## СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ

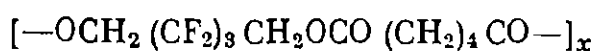
Сложные полиэферы представляют огромную по числу известных представителей группу полимеров. Хотя полиэферы впервые были получены Гей-Люссаком и Пелузе [45] еще в 1833 г., однако и сегодня они привлекают пристальное внимание исследователей всех стран, и число соединений этого типа непрерывно увеличивается. Успехи в этой области полимерной химии нашли свое отражение в обзорах [46, 47] и монографиях [48, 49]. Почти все алифатические полиэферы, полученные из насыщенных кислот и гликолей, являются низкоплавкими веществами [48].

Только полиэфиры ненасыщенных кислот (малеиновой, фумаровой и др.), которые являются трехмерными полимерами, имеют более высокие температуры размягчения.

Полиэфиры ароматических дикарбоновых кислот и алифатических гликолей в большинстве случаев имеют высокие температуры плавления. Поликарбонаты — полиэфиры угольной кислоты и двухатомных фенолов — также не отличаются высокими температурами плавления. В противоположность им полиарилаты, полиэфиры двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот отличаются высокими температурами плавления.

### **Сложные полиэфиры насыщенных алифатических кислот**

Среди сложных полиэфиров этого типа следует отметить эфиры фторированных гликолей и дикарбоновых кислот. Так, полигексафторпентаметиленадипинат



имеет интервал рабочих температур от  $-72$  до  $+150^\circ\text{C}$ ; т. хрупк.  $-72^\circ\text{C}$  и т. стекл.  $-52^\circ\text{C}$  [50, 51]. По своим свойствам этот полиэфир ближе всего к натуральному каучуку по сравнению с другими фторированными эластомерами. Он устойчив к действию растворителей и масел, вулканизуется перекисями в присутствии сажи [51].

### **Сложные полиэфиры ненасыщенных кислот**

Полиэфиры этиленгликоля и малеиновой или фумаровой кислот были получены впервые Карозерсом и Арвином [52] в 1929 г. Авторы обнаружили у этих полиэфиров способность структурироваться при нагревании с переходом в неплавкое и нерастворимое состояние. Впоследствии такие полиэфиры были подробно исследованы и нашли широкое применение в качестве связующего для стеклопластиков. В этом случае чаще всего применяют смесь полиэфира с винильным соединением, сополимеризация которых приводит к образованию трехмерного полимера.

Эти полиэфиры нашли широкое применение в технике [53, 54]. К сожалению, они обладают невысокой термостойкостью; сополимеры полиэфиров со стиролом разрушаются при температуре  $70-110^\circ\text{C}$ . С целью повышения тепло- и термостойкости полиэфиров для сополимеризации с ненасыщенным полиэфиром применяют мономеры, содержащие две и более двойных связи. Образующиеся при этом трехмерные полиэфиры обладают более высокими тепловыми характеристиками. В табл. 42 приведены такие мономеры и даны характеристики образующихся из них гомополимеров.

Полиэфирные системы, содержащие диаллилфталат и ненасыщенный полиэфир этиленгликоля (или других гликолей) и малеиновой или фумаровой кислот (а также изофталевую или другую кислоту), отличаются высокой термостойкостью [57]. В табл. 43 показано, как изменяется предел прочности стеклопластиков на основе такого спитого полиэфира при различных температурах и различном содержании диаллилфталата.

Из табл. 43 видно, что с увеличением содержания диаллилфталата, приводящего к повышению частоты сетки, увеличивается термостойкость стеклопластика.

Полиэфиры, полученные поликонденсацией [2,2,5,5]-тетра(оксиметил)-циклопентанона с малеиновым ангидридом отличаются более высокой термостойкостью, чем полиэфиры на основе алифатических гликолей [58].



## Полимеры на основе насыщенных эфиров

Мономер	Потеря в весе при 300° С, %			Литературная ссылка
	1 час	3 часа	6 час	
Диметакрилат этиленгликоля	39	54	59	[55,56]
Диакрилат диана . . . . .	—	—	—	[55,56]
Диметакрилат диана . . . . .	—	—	—	[55,56]
Диаллилфталат . . . . .	35	45	50	[55,56]
Диаллилизофталат . . . . .	18	19	22	[55,56]
Диаллилтерефталат . . . . .	13	17	21	[55,56]
Триаллилцианурат . . . . .	—	—	—	[63]
Метакрилат 2-аллилфенола . .	20	22	22	[56]
Аллилметакрилат . . . . .	24	29	32	[56]
Диметакрилат-бис-диэтилен- гликольфталата . . . . .	28	36	38	[56]
Диметакрилат-бис-этиленгли- кольфталата . . . . .	33	39	43	[56]
Метилметакрилат . . . . .	86	100	100	[56]
Стирол . . . . .	22	37	48	[56]

Отвержденные полиэферы на основе [2,2,5,5]-тетра(оксиметил)циклопентанона начинают размягчаться при 200° С и теряют в весе 20% при нагревании при 300° С.

Получено большое количество аллиловых эфиров различных поликарбоновых кислот, которые также нашли применение при изготовлении стеклопластиков [59—63]. Наиболее интересными среди них являются аллиловые эфиры фталевой, изофталевой, малеиновой и хлорэндиковой кислот

Таблица 43

Предел прочности на изгиб стеклопластиков  
(кг/см<sup>2</sup>) при различных температурах [57]

Температура, °С	Содержание диаллилфталата, %			
	25	30	36	50
25	4,99	4,78	5,13	5,70
149	2,25	2,39	2,53	3,23
260	0,63	0,63	1,08	1,34

[59—64]. Полимеры этих эфиров обладают термостойкостью до 260° С и выше и применяются в авиационной и ракетной технике для изготовления обтекателей больших размеров, химического оборудования, аблятивных элементов, для производства декоративных слоистых пластиков [59—61] и термостойкого (250° С) органического стекла [64]. Частично полимеризованный диаллилфталат, известный под названием «дэпон», представляет собой сухой легкий порошок, размягчающийся при 90—95° С и способный отверждаться в присутствии перекисей [64]. Отвержденный полимер имеет термостойкость 240—270° С.

Большой термостойкостью обладают полиэферы на основе триаллилцианурата. Так, смола «вибрин-136А», являющаяся сополимером триаллилцианурата с ненасыщенным полиэфиром, обладает термостойкостью 315° С при длительном и 540° С при кратковременном воздействии высокой температуры [63].

Полимер метакрилата 2-аллилфенола, благодаря наличию в его молекуле двух ненасыщенных групп разной реакционной способности, обладает способностью полимеризоваться в две стадии [65]. Сначала происходит образование плавких, растворимых полимеров, а затем на второй стадии происходит полимеризация по аллильным группам, приводящая к образованию нерастворимых спитых полимеров. Термостойкость образующихся полимеров достигает 350° С.

Коршак и др. [3, 66] получили термостойкие (до 320° С) полиэферы при полимеризации 2-фурилакриловой кислоты с гликолями.

## Полиэферы ароматических дикарбоновых кислот

Полиэферы ароматических дикарбоновых кислот отличаются высокими температурами плавления. Они привлекли внимание исследователей после того, как Уинфилд и Диксон [67] получили в 1941 г. полиэтилентерефталат и установили, что он отличается высокой температурой плавления и способен образовывать прочные волокна. После этого было получено большое количество полиэфиров различных ароматических кислот и исследованы их свойства.

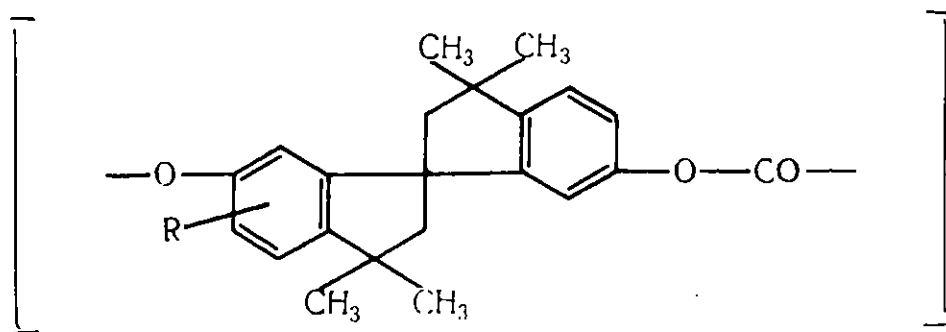
В табл. 44 приведены температуры размягчения теплостойких ароматических полиэфиров.

## Поликарбонаты

Поликарбонаты, полиэферы угольной кислоты и двухатомных фенолов в большинстве случаев имеют не очень высокие температуры размягчения. Так, теплостойкость [77] поликарбоната из диана (4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана) равна 153° С при нагрузке 4,65 кг/см<sup>2</sup> и 137° С при нагрузке 18,5 кг/см<sup>2</sup>. Только некоторые из них плавятся выше 300° С.

В табл. 45 приведены температуры плавления некоторых поликарбонатов.

Стьюбен [81] для получения поликарбонатов предложил новый бис-фенол — 6,6'-диокси-(3,3,3',3')-тетраметил-1',1'-спиробиндан, с помощью которого методом межфазной поликонденсации были получены новые поликарбонаты строения



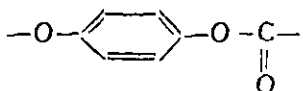
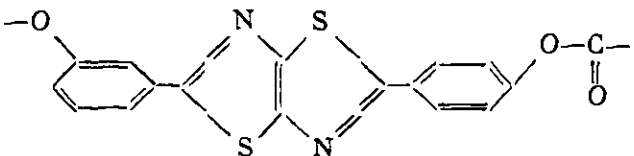
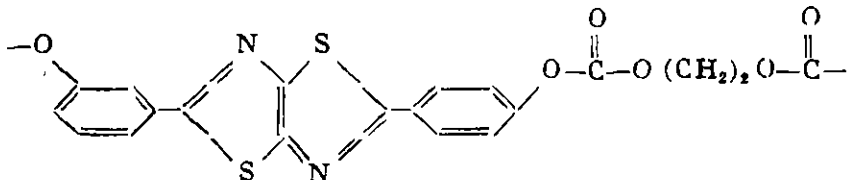
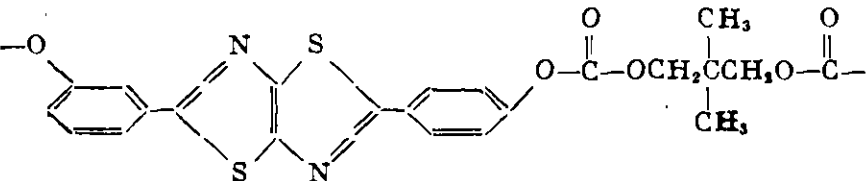
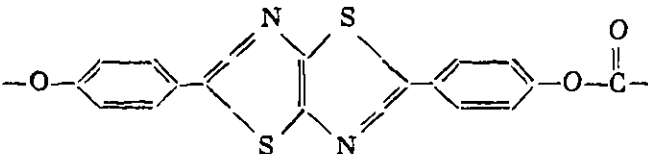
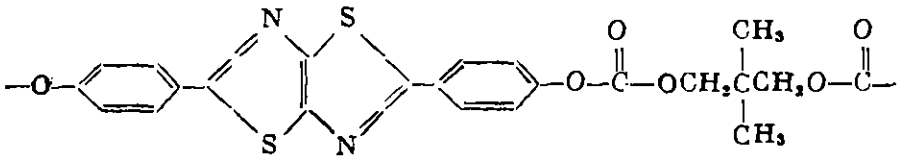
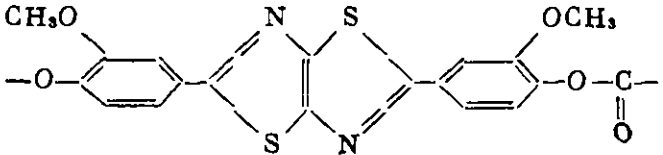
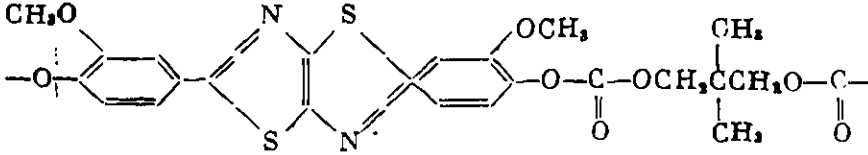
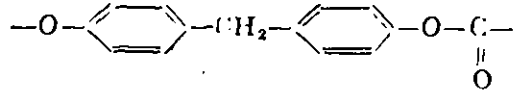
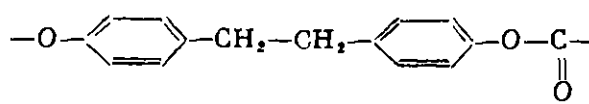
(R = H или CH<sub>3</sub>). Эти поликарбонаты имеют температуры стеклования более высокие, чем поликарбонаты диана [81]. Температуры стеклования поликарбонатов и других полиэфиров, полученных на основе спироиндана и диана, приведены в табл. 46.

## Термостойкие ароматические полиэфир

Полиэфир	Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
Полиэтилтерефталат		265	[67]
Полиэтилен-4,4'-дифенилдикарбонат		346	[68]
Полиэтилен-4,4'-дифенилметандикарбонат		320	[68]
Полиэтилендитиотерефталат		335	[69]
Полигексагидроксиполиэтилтерефталат		290	[70]
Полиимидоэфир моноэтанолamina и три-меллитовой кислоты		350	[71]
Полиимидоэфир моноэтанолamina и трихлор-тримеллитовой кислоты		350	[71]
Полиэтилен-4,4'-дифенилстандикарбонат		320	[68]

Полиэфир	Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
Полиэтиленстильбендикарбонат		420	[72]
Полиэтилен-4,4'-бензофенондикарбонат		318	[73]
Полиэтилен-4,4'-азобензолдикарбонат		365	[74]
Полиэфир транс-хинита и павелевой кислоты		300	[75]
Полиэфир транс-хинита и транс-гексагидротерефталевой кислоты		300	[75]
Полиэфир 1,4-диметиллолциклогексана и терефталевой кислоты		293	[76]

## Температура плавления поликарбонатов

Формула звена	Т. пл., °C	Литературная ссылка
	—	[78]
	350—360	[79]
	267—275	[79]
	149—156	[79]
	317—332	[79]
	182—213	[75]
	287—295	[79]
	180—226	[79]
	300	[80]
	290	[80]

## Полиарилаты

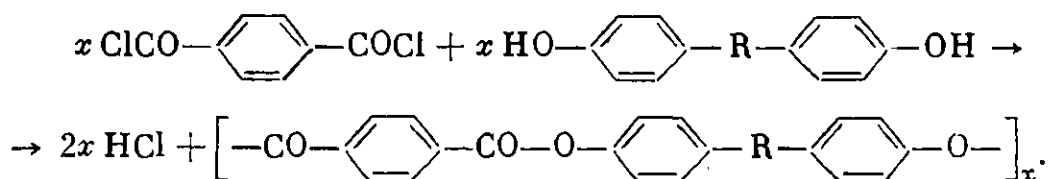
Очень интересными новыми термостойкими полиэфирами являются полиарилаты, представляющие собой полиэфиры различных дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов. Методы их получения и свойства освещены в обзорах и монографиях [82—87].

Коршак, Виноградова и др. [82, 86, 88—92] получили большое число различных полиарилатов и показали, что наиболее удачным способом их

Температуры стеклования полиэфиров [81]

Первый компонент	Полиэфир	Температура стеклования полиэфира (°C), полученного из	
		6,6-диокси-спиробиндана	диана
$\text{COCl}_2$ (хлорангидрид угольной кислоты)	$\left[ \text{—бис-фенол—O—C(=O)—} \right]_x$	240	150
$\text{ClOC}(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$ (хлорангидрид адипиновой кислоты)	$\left[ \text{—бис-фенол—O—C(=O)—(CH}_2)_4\text{—C(=O)—O—} \right]_x$	140	145
$\text{ClCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOSCl}$ (гексаметилен-бис-хлоркарбамид)	$\left[ \text{—бис-фенол—O—C(=O)—NH—(CH}_2)_6\text{—NH—C(=O)—O—} \right]_x$	240	—
$\text{ClCH}_2\text{—CH—CH}_2$ $\diagup$ $\diagdown$ O (Эпихлоргидрин)	$\left[ \text{—бис-фенол—O—C(=O)—CH—CH}_2\text{—} \right]_x$ $\diagup$ OH	140	100
$\text{ClCO—C}_6\text{H}_4\text{—COCl}$ (хлорангидрид изофталевой кислоты)	$\left[ \text{—бис-фенол—O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—O—} \right]_x$	260	125
$\text{Cl—C(=O)—N—C}_6\text{H}_{10}\text{—N—C(=O)—Cl}$ (пиперазин бис-хлоркарбамид)	$\left[ \text{—бис-фенол—O—C(=O)—N—C}_6\text{H}_{10}\text{—N—C(=O)—O—} \right]_x$	295	205
$\text{Cl—CO—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CO—Cl}$ (бис-хлорформат диана)	$\left[ \text{—бис-фенол—O—CO—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CO—O—} \right]_x$	195	150

получения является взаимодействие хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами, протекающее по уравнению



Эта реакция может быть осуществлена как в расплаве, так и при нагревании в высококипящем растворителе ( $\alpha$ -хлорнафталин, совол, динил, дитолилметан и др.) [93, 94], а также при более низких температурах в растворе [95], или же с помощью межфазной поликонденсации [83, 86, 96].

Полиарилаты растворяются в тетрахлорэтано и других хлорированных углеводородах и нерастворимы в воде и неполярных органических растворителях [61, 83, 86, 95]. Они способны образовывать волокна и пленки, обладающие высокой термостойкостью и хорошими электроизоляционными свойствами [61, 82, 83, 86].

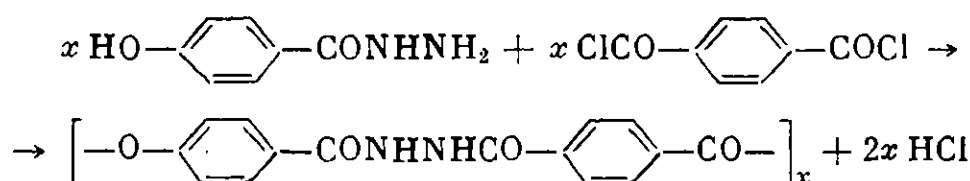
Получен ряд смешанных полиарилатов, свойства которых могут изменяться в широком диапазоне [61, 83, 86, 97, 98]. Среди сополимеров очень интересными являются смешанные полиарилаты терефталевой кислоты, диана и таких многоатомных спиртов, как глицерин, триметилпропан или пентаэритрит. Эти полимеры способны при дальнейшей термической обработке переходить в неплавкое и нерастворимое состояние [61, 83, 86, 99].

Полиарилаты на основе диаллилдиана способны полимеризоваться и сополимеризоваться с винильными мономерами [56, 61, 83, 100].

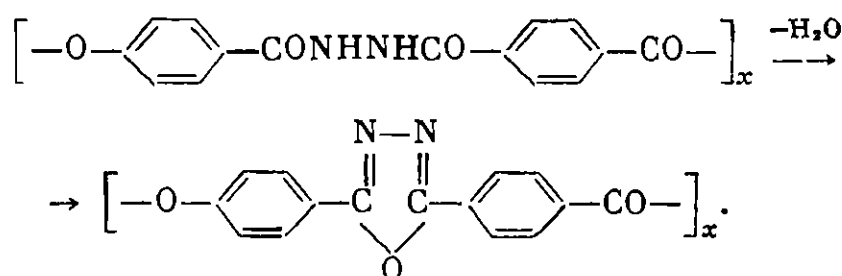
В табл. 47 указаны исходные вещества и температуры размягчения (или плавления) полученных из них полиарилатов. Как видно из данных таблицы, для большинства полиарилатов характерна высокая температура размягчения и плавления.

Применение фенолтетрахлорфталейна, а также хлорангидрида метилфосфиновой кислоты или хлорангидрида окиси *бис*-(*n*-карбоксифенил)метилфосфина позволяет получать негорючие или самозатухающие полиарилаты, пригодные для изготовления самозатухающих пенопластов, пластмасс, покрытий и т. п. [106, 124, 140].

При поликонденсации гидразида *n*-оксибензойной кислоты с дихлорангидридом терефталевой кислоты по реакции



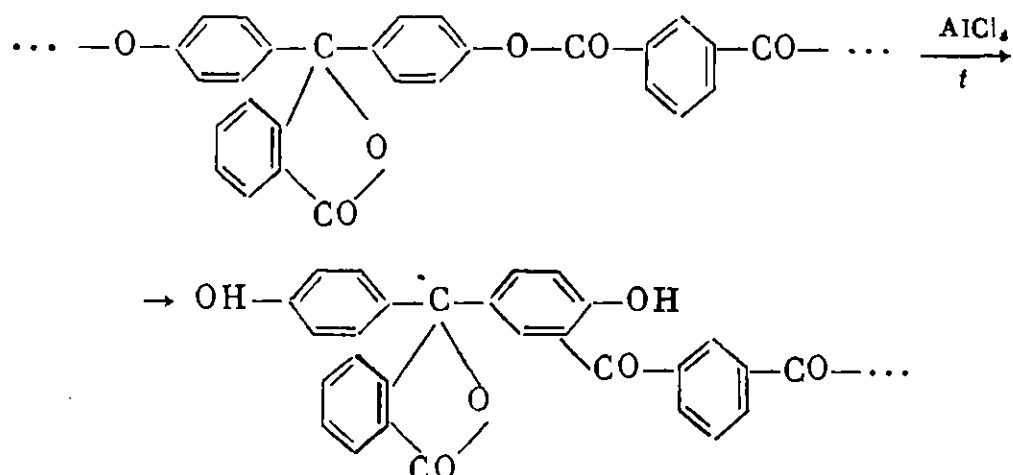
образуются полиэфирогидразиды, хорошо растворимые в диметилсульфоксиде и обладающие способностью при нагревании отщеплять воду. При этом получают полиэфирооксадиазолы [138]:



Полиэфирооксадиазол не растворим в органических растворителях и термически устойчив до 420° С.

Термореактивные полиарилаты были получены при совместной поликонденсации *бис*-фенолов и многоатомных спиртов (глицерина, триметилпропана и др.) с хлорангидридами кислот [124]. В макромолекуле таких полиарилатов имеются свободные гидроксильные группы, благодаря которым можно производить их отверждение. Для отверждения нагревают термореактивные полиарилаты с такими веществами, как гексаметилендиизоцианат, малеиновый ангидрид, тетрабутоксититан, а также без всяких добавок. При этом получают твердые нерастворимые полимеры, которые не размягчаются при температурах 560—650° С [124].

Как показали Коршак, Виноградова и Силинг [141, 142], а также другие авторы [143, 144], при нагревании полиарилатов с хлористым алюминием происходит перегруппировка Фриса и образуется карбоцепной гидроксилсодержащий поликетон по реакции



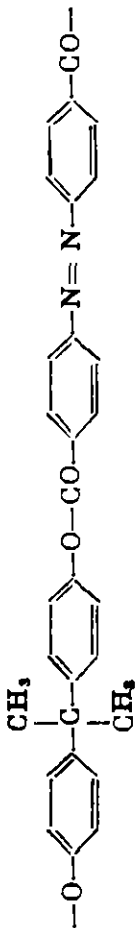
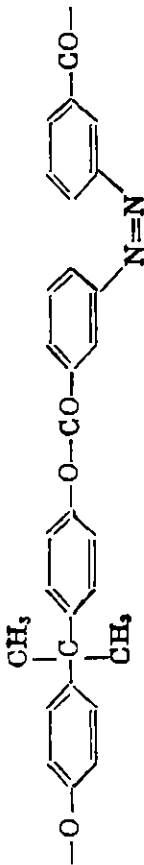
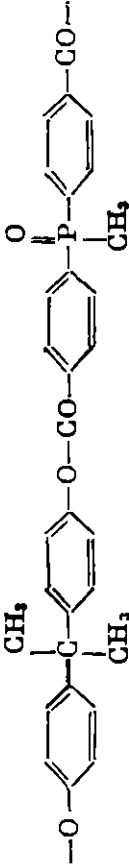
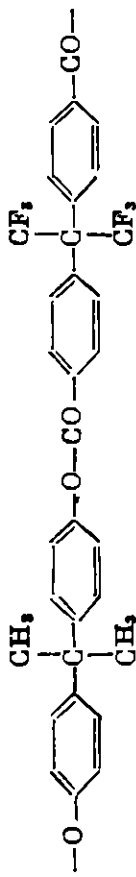
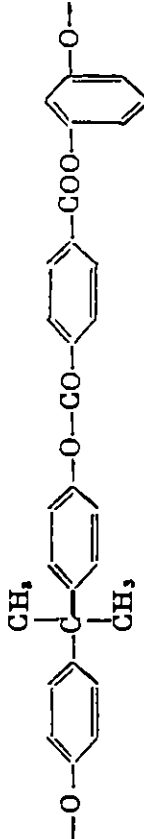
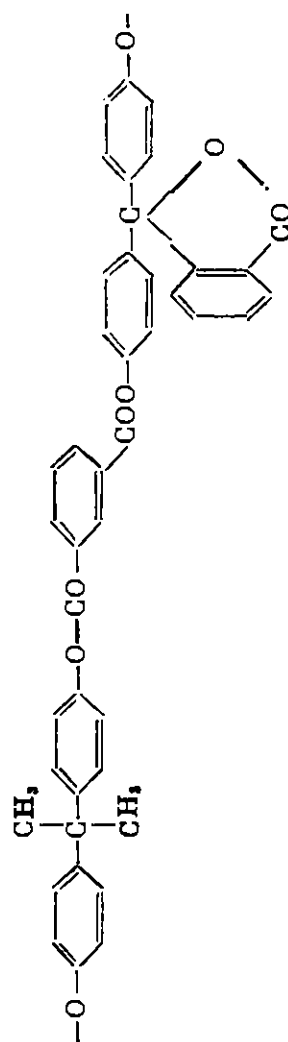
## Полиарилаты

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мягч., °С	Литератур- ная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Резорцин	терефталевой		280	[102]
То же	изофталевой		240	[102]
»	4,4'-дифенил- фталиддикарбо- новой		270	[101, 103]
»	4,4'-азодибен- зойной		240—255	[104]
»	3,3'-азодибен- зойной		232—250	[105]
»	4,4'-дифенилме- тилфосфинок- сиддикарбоно- вой		213	[106]
Гидрохинон	терефталевой		>500	[102, 107, 108]



Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- меч., °C	Литератур- ная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Гидрохинон	изофталевой		>450	[102, 107, 108]
»	4,4'-дифенил- фталиддикарбо- новой		340	[101]
»	4,4'-азодибен- зойной		400	[104]
»	3,3'-азодибен- зойной		400	[105]
2,2'-Диоксиди- фенил	терефталевой		172	[102]
2,2'-Диоксидифе- нил	изофталевой		158	[102]
4,4'-Диоксидифе- нил	4,4'-дифенил- фталиддикарбо- новой		345	[101, 103]
4,4'-Диоксидифе- нилметан	терефталевой		360	[88, 109]

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мягч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
4,4'-Диоксидифе- нилметан	изофталевой		300	[88]
То же	4,4'-дифенилди- карбоновой		440	[110]
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан (диан)	терефталевой		350	[88, 93, 102, 109]
То же	изофталевой		280	[88, 93, 102]
»	4,4'-дифенил- дикарбоновой		440	[99, 105]
»	2,2'-дифенилди- карбоновой		157	[111]
»	4,4'-дифенил- фталиддикарбо- новой		270	[101, 112]

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- матч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан	4,4'-азодибен- зойной		400	[104]
То же	3,3'-азодибен- зойной		350—380	[105]
»	4,4'-дифенилме- тилфосфинок- сиддикарбоно- вой		225	[106]
»	4,4'-дифенил- 2,2-гексафтор- пропандикарбо- новой		290	[113]
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан + резорцин (0,8:0,2)	терефталевой		350	[114]
Фенолфталеин + 4,4'-диоксидифе- нил-2,2-пропан (0,5:0,5)	изофталевой		250	[115]

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мязч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан	изофталевой + акриловой (0,6 : 0,4)		270	[116]
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан + глицерин	терефталевой		—	[117]
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан + триметилпро- пан	терефталевой		—	[117]
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан	изофталевой + терефталевой (0,5 : 0,5) (0,25 : 0,75) (0,75 : 0,25)		235 290 240	[117] [117] [117]
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан + резорцин (0,8 : 0,2)	изофталевой		280	[117]

Таблица 47 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мьгч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан + пентаэритрит	терефталевой		—	[117]
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан	изофталевой + фумаровой		220	[116]
4,4'-Диоксидифе- нил-2,2-пропан трифторэтан	терефталевой		310, 290	[88, 109]
То же	изофталевой		260, 300	[88, 118]
2,7-Диоксинафта- лин	терефталевой		>500	[119]
2,3-Диоксинафта- лин	изофталевой		25	[119]

Т а б л и ц а 47 (продолжение)

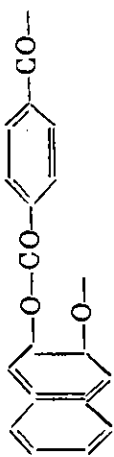
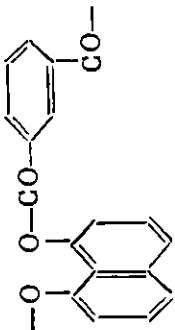
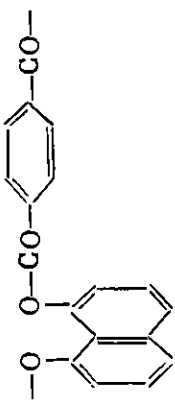
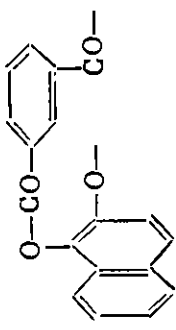
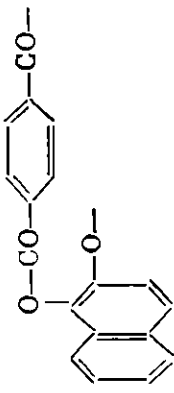

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мягч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
2,3-Диксинафта- лин	терефталевой		160	[119]
1,8-Диксинафта- лин	изофталевой		40	[119]
То же	терефталевой		200	[119]
1,2-Диксинафта- лин	изофталевой		160	[119]
То же	терефталевой		200	[119]
4,4'-Азодифенол	»		400	[120]

Таблица 47 (продолжение)

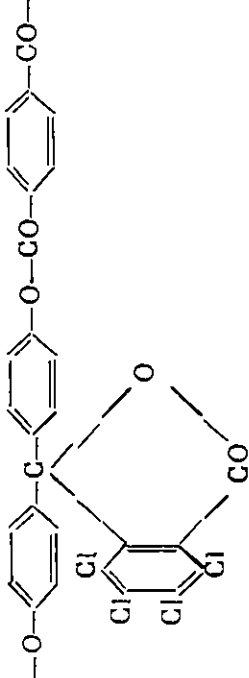
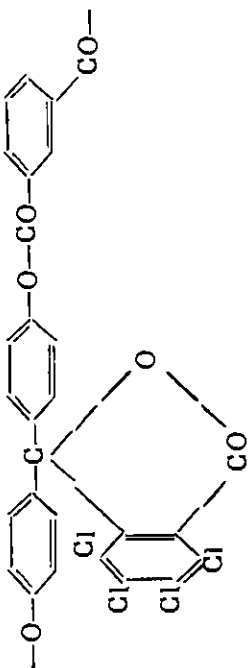
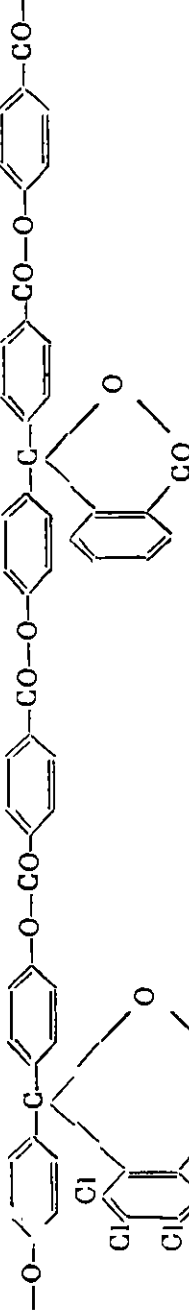
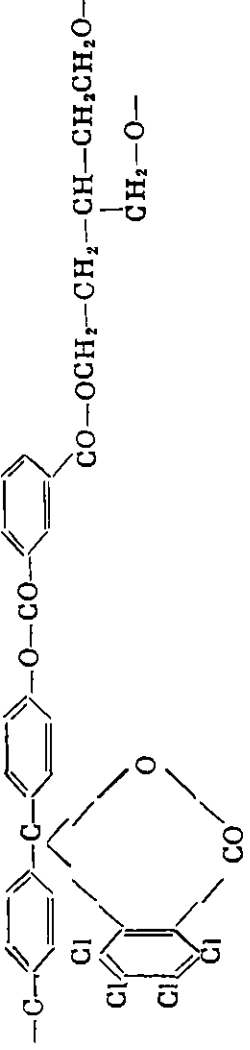
Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- меч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
4,4'-Азодифе- нол	изофталевой		350	[120]
Фенолфталеин	терефталевой		330	[88, 115, 121]
То же	изофталевой		265	[88, 115, 121—123]
»	4,4'-дифенилфта- лиддикарбоновой		340	[101, 103]
»	4,4'-дифенилдикар- боновой		350, 400	[103, 111]

Таблица 47 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мягч., °C	Литературная осылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Фенолфталеин	2,2'-дикарбокси- дифенила		227	[97]
»	4,4'-азодибензой- ной		328	[104]
»	3,3'-азодибензой- пой		320	[105]
»	терефталевой + себациновой		210	[115]
Фенолфталеин + диан	терефталевой		310	[115]



Т а б л и ц а 47 (продолжение)

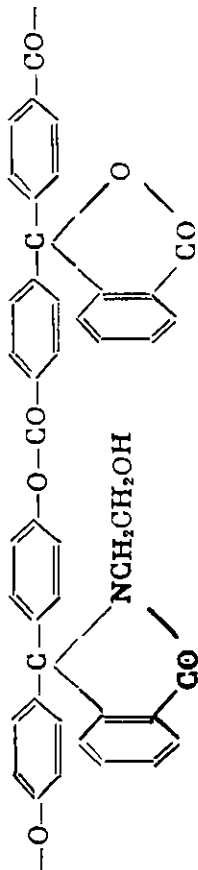
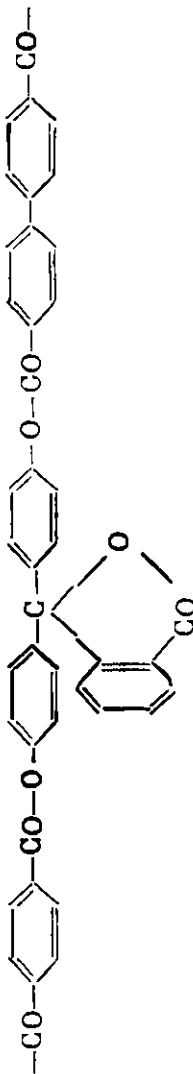
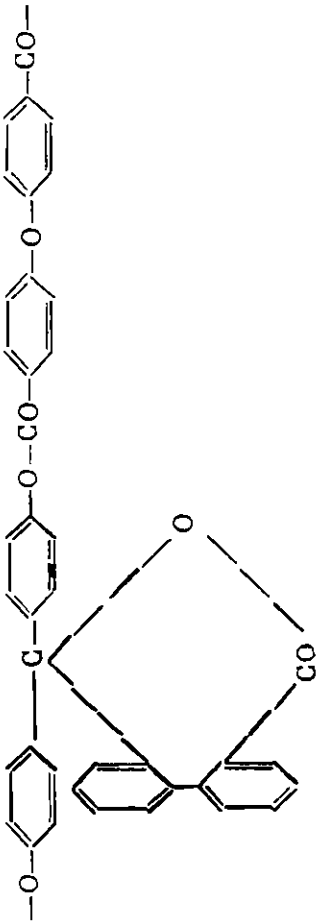
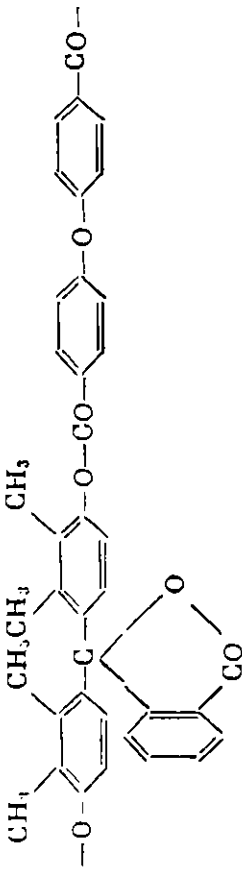
Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- меч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Фенолтетра- хлорфтаlein	терефталевой		360	[124]
То же	изофталевой		300	[124]
Фенолтетра- хлорфтаlein + фенолфтаlein	терефталевой		240	[124]
Фенолтетра- хлорфтаlein + триметиллол- пропан	изофталевой		200	[124]

Т а б л и ц а 47 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мгч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Фенолфталеин	фумаровой		210	[125]
То же	фумаровой + +изофталевой		220	[125]
»	фумаровой + +терефталевой		230	[125]
Сульфолфталеин	терефталевой		270	[126]

Т а б л и ц а 47 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- меч., °C	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорагидрид дикарбоновой кислоты			
Сульфоталенин	изофталевой		259	[126]
Сульфоталенин + фенолфталеин	терефталевой		290	[126]
Фенолфталеин + 4,4'-диоксиди- фенилсульфон	изофталевой		263	[126]
Фенолфталеин + 4,4'-диоксиди- фенилсульфон	терефталевой		300	[126]
4,4'-Диоксидифе- нилсульфон + англид фенол- фталеина	терефталевой		406	[126]

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мягч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
2-β-Оксиэтил-3,3- бис-(4-оксифенил)- фталимидин	4,4-дифенилфта- лиддикарбоно- вой		300	[103]
Фенолфталеин	4,4'-дифенилди- карбоновой + терефталевой		310	[111]
«Фенолдифенин» [2,2'-бис-(4-окси- бензоил)дифенил]	4,4'-дифенилокси- дидикарбоно- вой		200	[111]
Ксиленолфталеин	то же		268	[111]

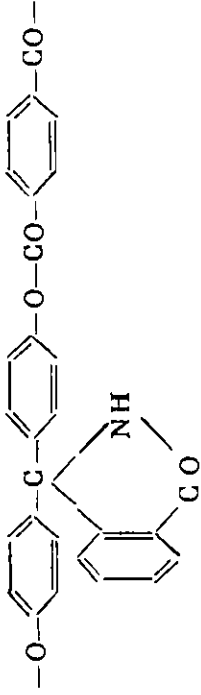
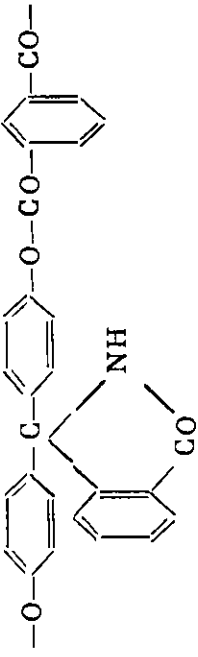
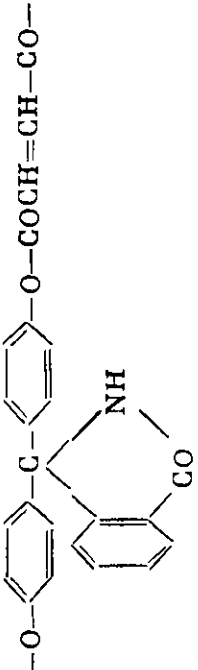
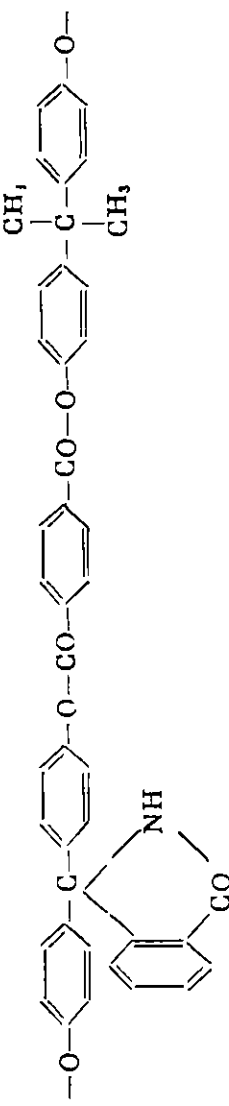
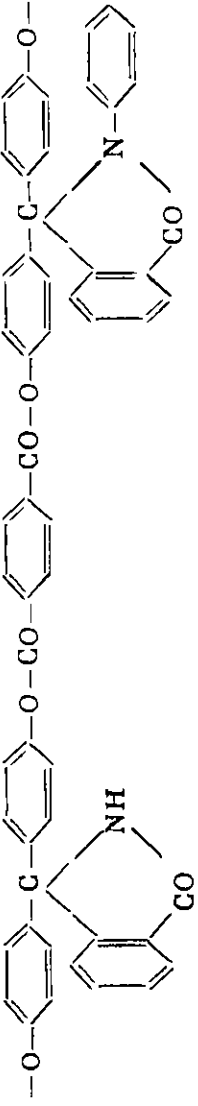
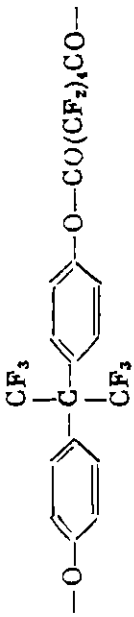
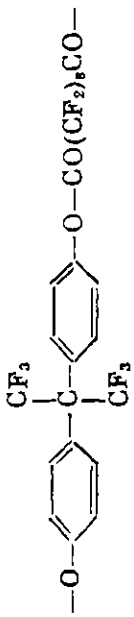
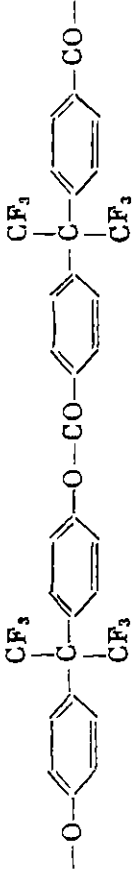
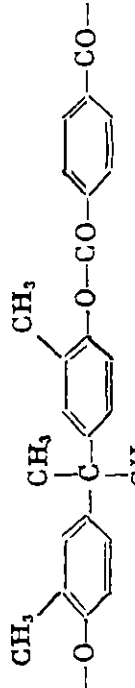
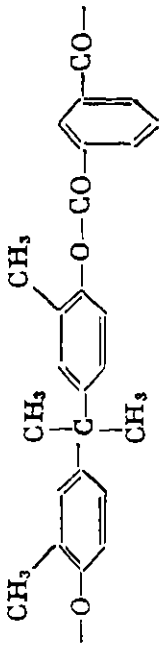
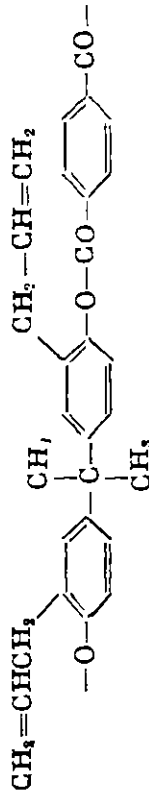
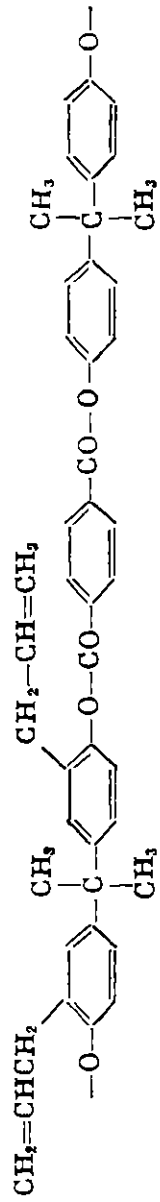
Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мьч., °C	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Имид фенолфтале- ина [3,3-бис-(4-ок- сифенил)фталими- дин]	терефталевой		340	[127]
То же	изофталевой		280	[127]
»	фумаровой		230	[127]
Имид фенолфта- леина + диан	терефталевой		290	[127]
Имид фенолфта- леина + анилин фенолфталеина	терефталевой		290	[127]

Таблица 47 (продолжение)

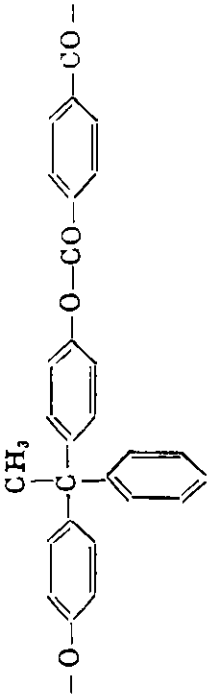
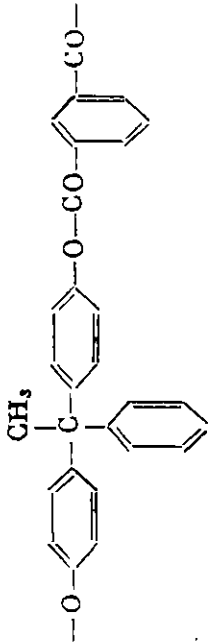
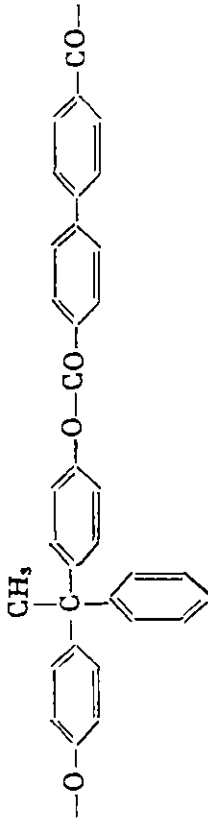
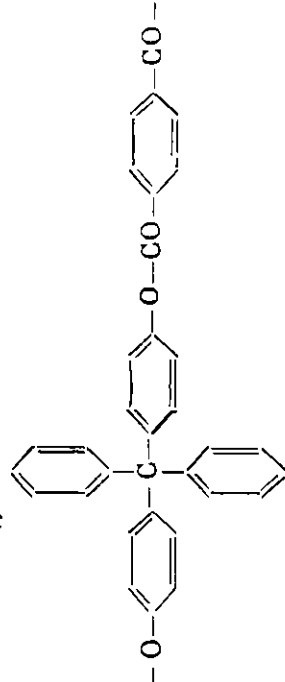
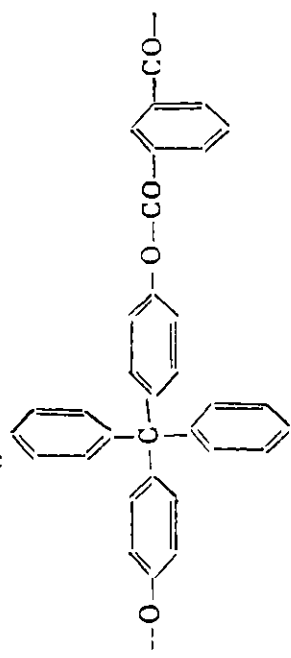
Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- меч., °C	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Анилид фенолфта- леина [2-фенил- 3,3-бис-(4-оксифе- нил)фталимидин]	терефталевой		310	[88, 128, 129]
То же	изофталевой		275	[88, 128, 129]
»	4,4'-дифенилди- карбоновой		350	[111, 129]
»	2,2'-дифенилди- карбоновой		235	[129]
»	фумаровой		215	[129]

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- меч., °С	Литературная осылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Ксиленолфталейн	2,2'-дифенилок- сиддикарбоно- вой		235	[111]
бис-(4-Оксифенил)- трифторметилфе- нилметан То же	4,4'-дифенилди- карбоновой		320	[110]
То же	4,4'-дифенил- 2,2-гексафтор- пропандикар- боновой		300	[113]
2,2-бис-(4-Оксифе- нил)гексафтор- пропан(гекса- фтордиан)	изофталевой		350; 261	[88, 109, 130]
То же	изофталевой		240; 290	[88, 118]
2,2-бис-(4-Оксифе- нил)гексафторпро- пан (гексафторди- ан)	4,4'-дифенилди- карбоновой		400	[110]

Исходные вещества		Формула эвпа	Т. раз- меч., °C	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
2,2-бис-(4-Оксифе- нил)гексафторпро- пан (гексафторди- ан)	перфторадили- новой		120	[118]
То же	перфторсебацй- новой		80	[118]
»	4,4'-дифенил- 2,2-гексафтор- пропандикарбо- новой		280	[109, 113, 131]
2,2-бис-(4-Окси-3- метилфенил)про- пан (3,3'-диметил- диан)	терефталевой		180	[132]
То же	изофталевой		160	[132]
2,2-бис-(4-Окси-3- аллилфенил)про- пан (диаллилдиан)	терефталевой		130	[133]
Диаллилдиан + диан	терефталевой		240	[133]



Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мягч., °C	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Диаллидиан + фенолфталеин	терефталевой		300	[133]
Диаллидиан + резорцин	изофталевой		130	[133]
бис-(4-Оксифенил)- фенилметан	терефталевой		220; 280	[88, 109]
То же	изофталевой		190; 240	[88, 134]
бис-(4-Оксифенил)- фенилметан	4,4-дифенил- дикарбоновой		240	[110]

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- меч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
бис-(4-Оксифенил)- фенил-1,1,1-этан	терефталевой		290, 270	[88, 109]
То же	изофталевой		265	[88]
»	4,4'-дифенилди- карбоновой		290	[110]
бис-(4-Оксифенил)- дифенилметан	терефталевой		280, 300	[88, 109]
То же	изофталевой		240	[88]

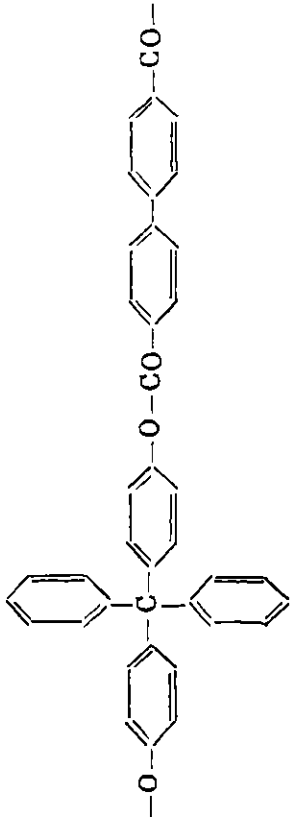
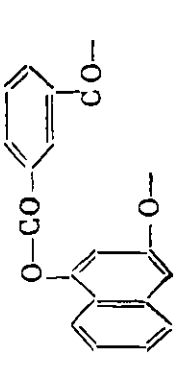
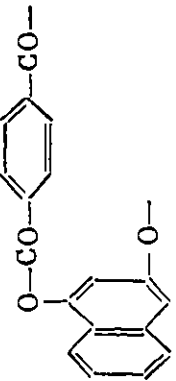
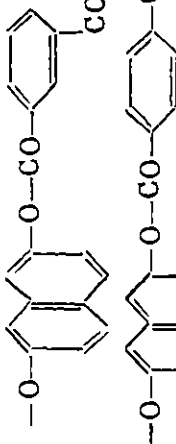
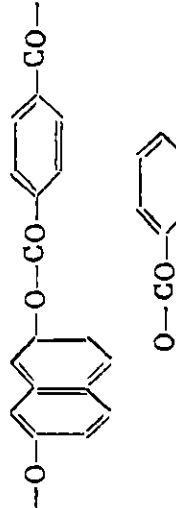
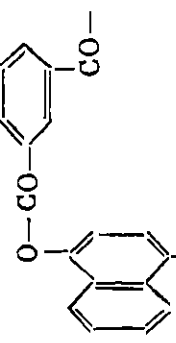
Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- меч., °С	Интературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновых кислоты			
бис-(4-Оксифенил)- дифенилметан	4,4'-дифенилдипропановой		295	[110]
1,3-Диксиафта- лин	пзофталево		350	[119]
То же	терефталево		>500	[119]
2,7-Диксиафта- лин	изофталево		240	[119]
То же	терефталево		300	[119]
1,4-Диксиафта- лин	изофталево		70	[119]

Таблица 47 (продолжение)

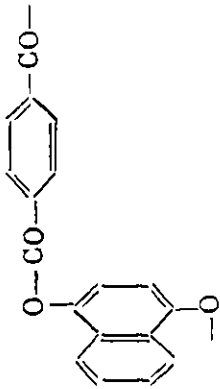
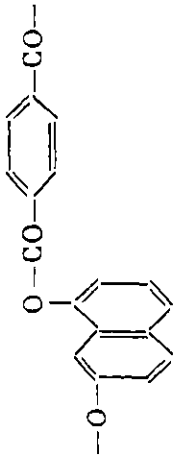
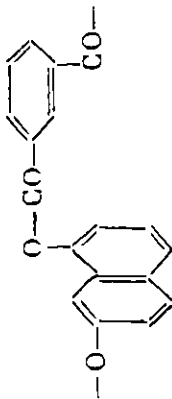
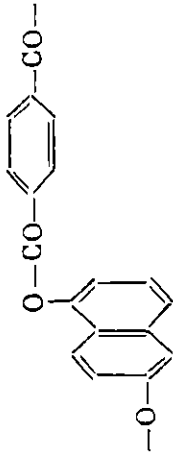
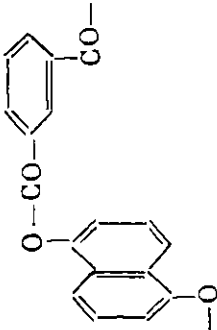
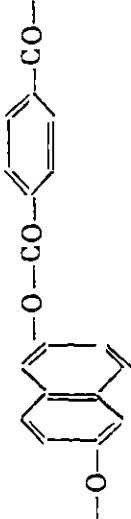
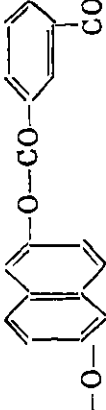
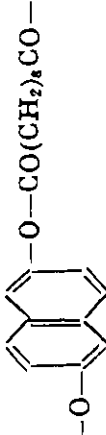
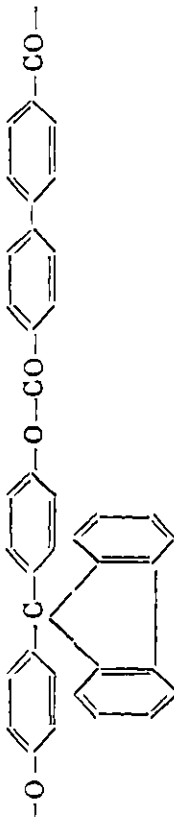
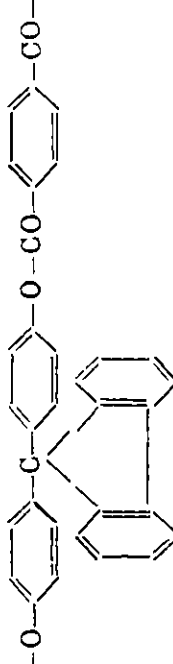
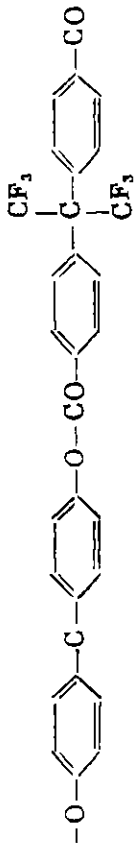
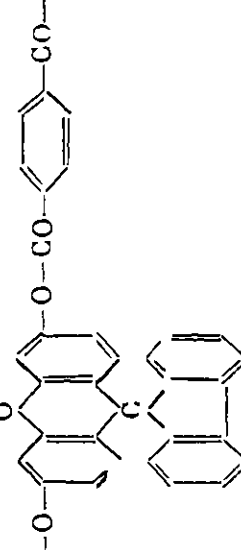
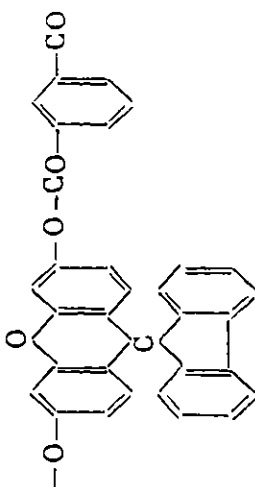
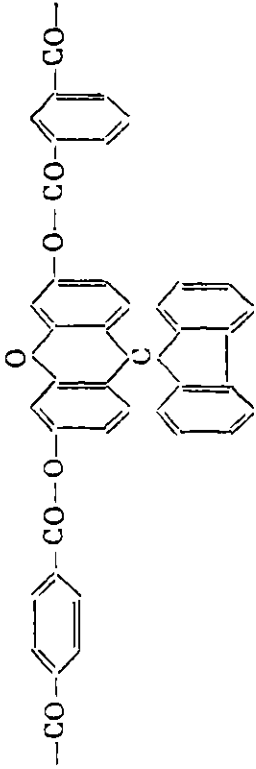
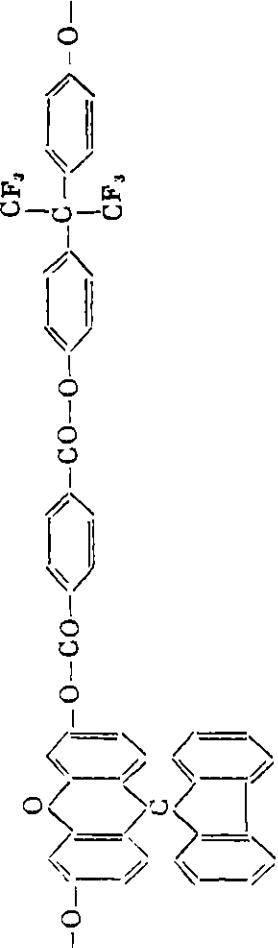
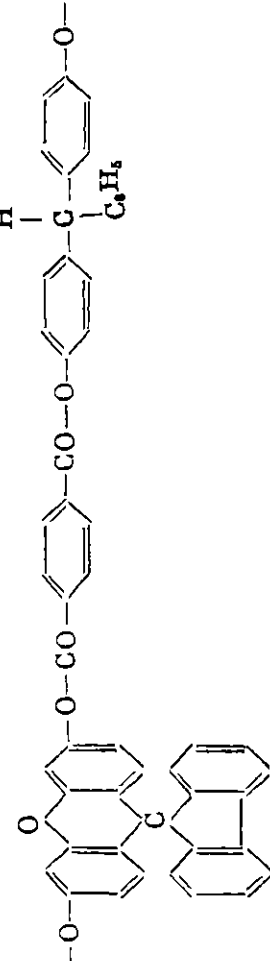
Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мьтч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
1,4-Диоксинафта- лин	терефталевой		130	[119]
1,7-Диоксинафта- лин	Терефталевой		190	[102, 119]
То же	изофталевой		40	[102, 119]
1,6-Диоксинафта- лин	терефталевой		>240	[102, 119]
1,5-Диоксинафта- лин	изофталевой		>100	[102, 119, 135]

Таблица 47 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз-мтгч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
1,5-Диксиафталин	терефталевой		630 (с разл.)	[402, 119, 123]
2,6-Диксиафталин	изофталевой			
2,6-Диксиафталин	себациновой		>500	[119]
9,9-бис-(4-Оксифенил)флуорен	4,4'-дифенилди-карбоновой		130	[129]
То же	терефталевой		370	[110]
»	4,4'-дифенил-2,2-гексафторпропандикарбоновой		360	[109]
2,7-Диксиоксан-тен-9,9-спирофлуорен	терефталевой		340	[409, 131]
			360	[112, 136]

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- меч., °C	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
2,7-Диксиксан- тен-9,9-спирофлу- орен	изофталевой		305	[112, 136]
То же	терефталевой + изофталевой		325	[112]
2,7-Диксиксан- тен-9,9-спирофлу- орен + 2,2-бис- (4-оксифенил)гек- сафторпропан	терефталевой		340	[112]
2,7-Диксиксан- тен-9,9-спирофлу- орен + 2,2-бис-(4- оксифенил)-2-фе- нилэтан	терефталевой		345	[112]

Т а б л и ц а 47 (продолжение)

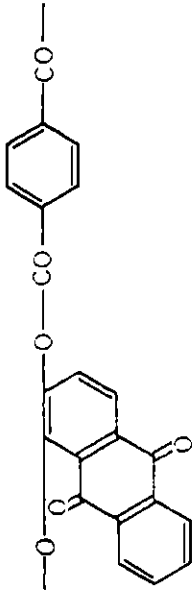
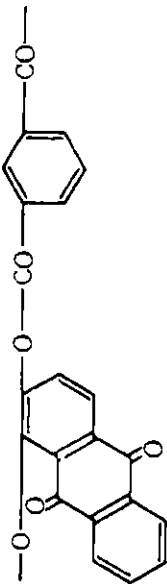
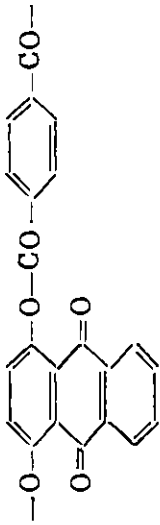
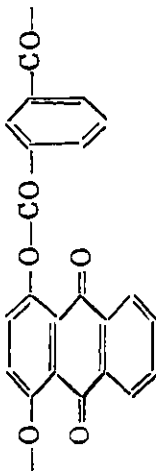
Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мягч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Ализарин	терефталевой		157	[137]
То же	изофталевой		150	[137]
Хинizarин	терефталевой		410	[137]
То же	изофталевой		300	[137]

Таблица 47 (продолжение)

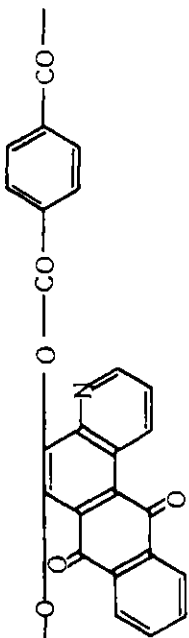
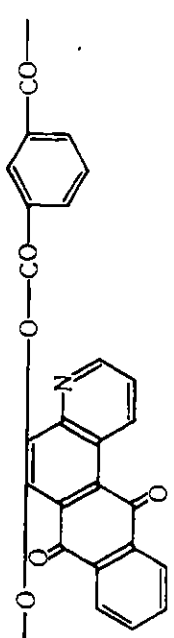
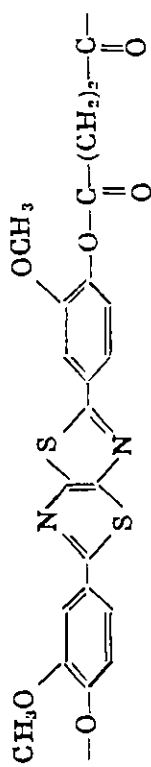
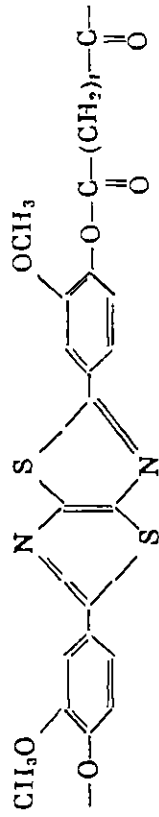
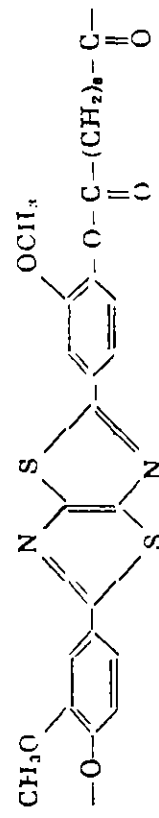
Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мягч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Хиризариновый синий	терефталевой		350	[137]
То же	изофталевой		158	[137]
2,5-бис-(4-Окси-3-метоксифенил)ди-азоло-(5,4-d)-тиазол	янтариной		335—340	[79]
2,5-бис-(4-Окси-3-метоксифенил)тиазоло-(5,4-d)-тиазол	адипиновой		285—293	[79]
То же	себациновой		197—220	[79]



Таблица 47 (окончание)

Исходные вещества		Формула звена	Т. раз- мьгч., °С	Литературная ссылка
бис-фенол	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Гидразид <i>n</i> -окси- бензойной кисло- ты	терефталевой		440	[138]
Гидразид <i>m</i> -окси- бензойной кислоты	изофталевой		300	[138]
бис-( <i>n</i> -Оксифенил)- пиромеллитамидо- кислота	изофталевой		—	[139]
бис-( <i>n</i> -Оксифенил)- пиромеллитимид	изофталевой		—	[139]

Такой полимер благодаря наличию ОН-групп способен структурироваться при нагревании или при действии диаминов или ангидридов дикарбоновых кислот [141, 144]. В результате образуется блоксополимер полиарилата с полиоксикетоном. Степень превращения зависит от условий проведения реакции и может достигать 35% и более. При высоких степенях превращения (более 50%) образуются нерастворимые продукты [141, 142]. Образовавшиеся после перегруппировки полимеры отличаются

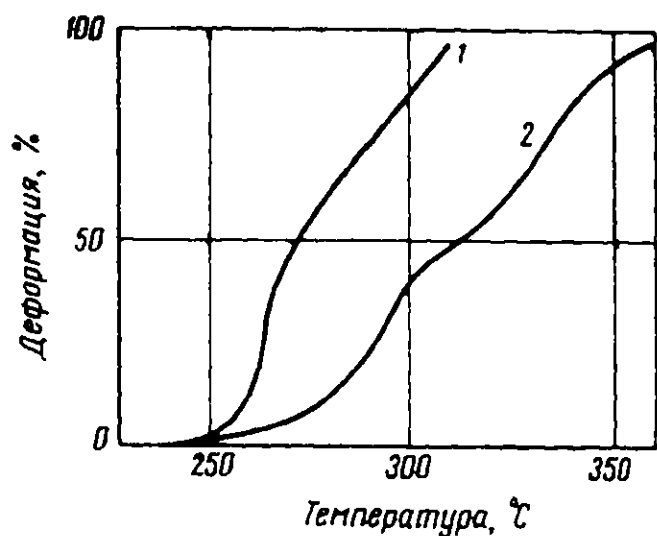


Рис. 83. Термомеханические кривые полиарилата Ф-1 (фенолфталеина + терефталевая кислота) (1) и продукта его перегруппировки по Фрису (2)

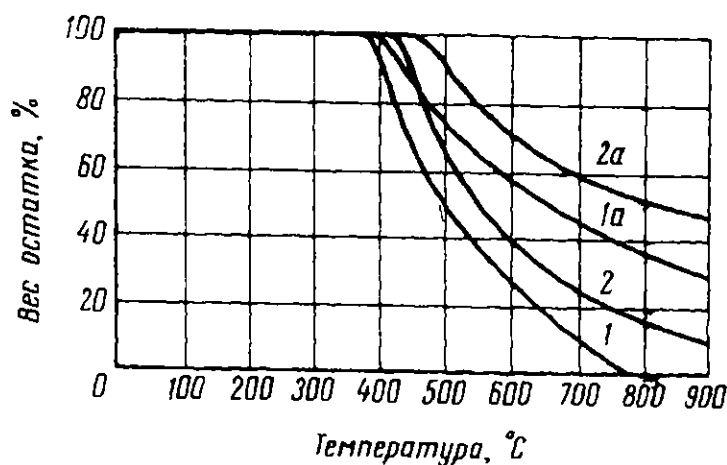
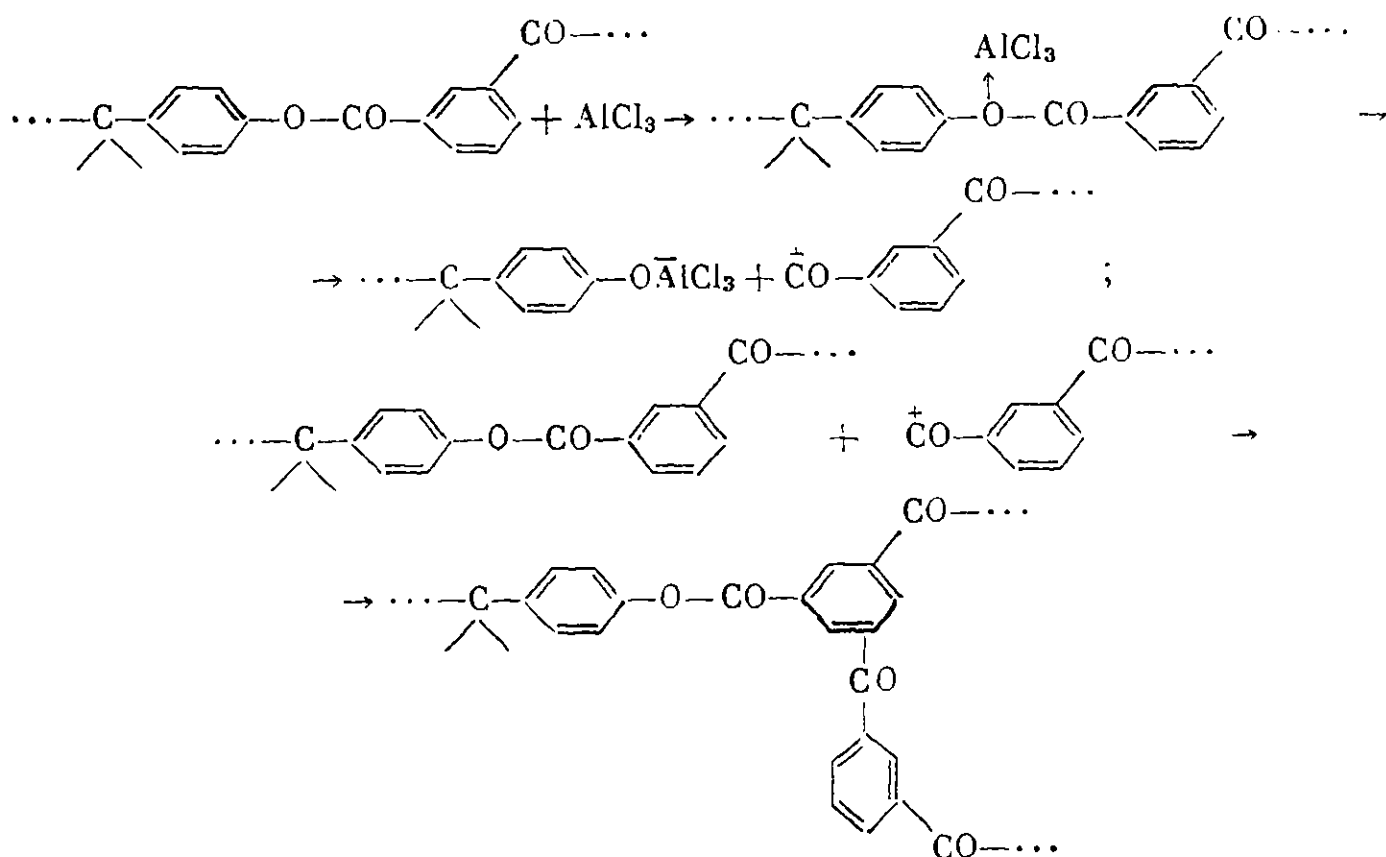


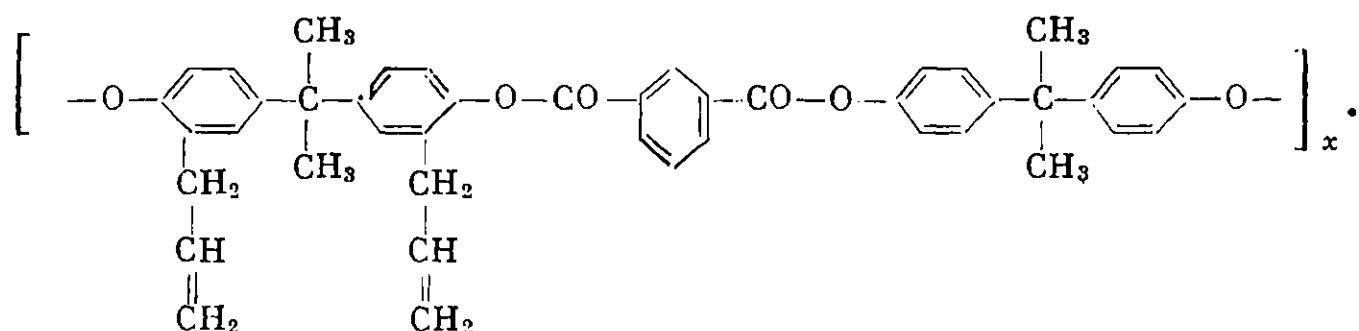
Рис. 84. Динамический термогравиметрический анализ полиарилата Д-1 (1) и полиарилата Ф-1 (2) и продуктов их перегруппировки по Фрису, соответственно (1a) и (2a)

более высокой теплостойкостью и термостойкостью, а также повышенной светостойкостью, по сравнению с исходными, как это видно на рис. 83 и 84. Образование разветвлений и сшивание в процессе перегруппировки происходит, по-видимому, в результате алкилирования бензольного кольца макромолекулы полимерным карбкатионом:

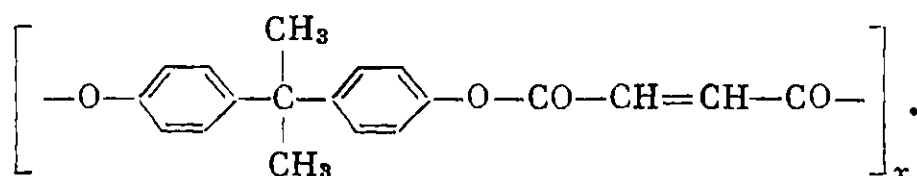


Перегруппировка Фриса происходит также при действии ультрафиолетового света на раствор полимера в хлороформе [144]. Вследствие перегруппировки под воздействием облучения полимер становится более стойким к действию света, что важно с практической точки зрения.

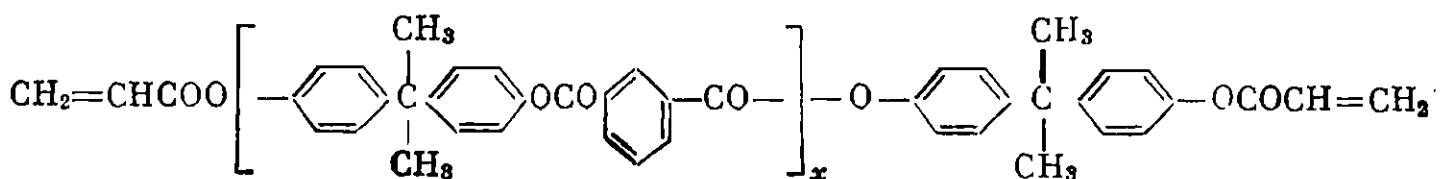
Ненасыщенные полиарилаты, содержащие алифатические двойные связи, были получены путем поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с диаллилдианом или смесью последнего с дианом, фенолфталеином и другими двухатомными фенолами [133]. Например, при совместной поликонденсации диаллилдиана, диана и хлорангидрида изофталевой кислоты получают полимеры следующего строения:



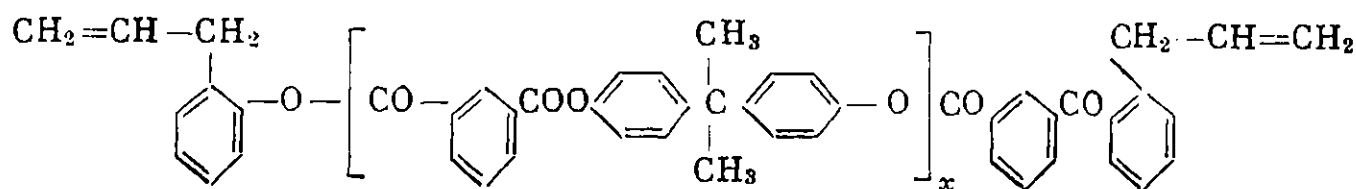
Ненасыщенные полиарилаты могут быть получены также поликонденсацией двухатомных фенолов с хлорангидридами ненасыщенных дикарбоновых кислот (фумаровой и др.) [116]:



Для получения ненасыщенных полиарилатов иногда применяют смесь хлорангидридов дикарбоновых кислот с хлорангидридами монокрбоновых ненасыщенных кислот (акриловой, метакриловой и др.) в реакции поликонденсации с двухатомными фенолами [116]. Строение образующихся полимеров следующее:



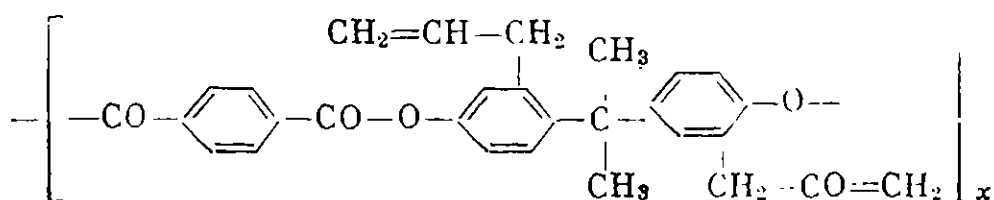
Ненасыщенные полиарилаты, содержащие аллильные группы на концах макромолекул, были получены при поликонденсации дихлорангидридов дикарбоновых кислот со смесью двухатомного фенола с *o*-аллилфенолом [145]. Образующийся в результате реакции полиарилат имеет строение:



Такие ненасыщенные полиарилаты способны отверждаться как путем гомополимеризации, так и вследствие сополимеризации с винильными мономерами [146].

Особенно термостойкие сополимеры (300° С) получают при сополимеризации полиарилатов, содержащих аллильные группы, с мономерами, содержащими две двойные связи, как, например, аллилметакрилатом, метакрилат-2-аллилфенолом, диакрилатом диана и т. п. [147]. Эти сополимеры пригодны для изготовления стеклопластиков.

Полиарилаты на основе диаллилдиана общей формулы:



также обладают способностью полимеризоваться и сополимеризоваться со стиролом, метилметакрилатом и другими винильными мономерами [99, 148—150]. Полиарилат на основе диаллилдиана и терефталевой кислоты

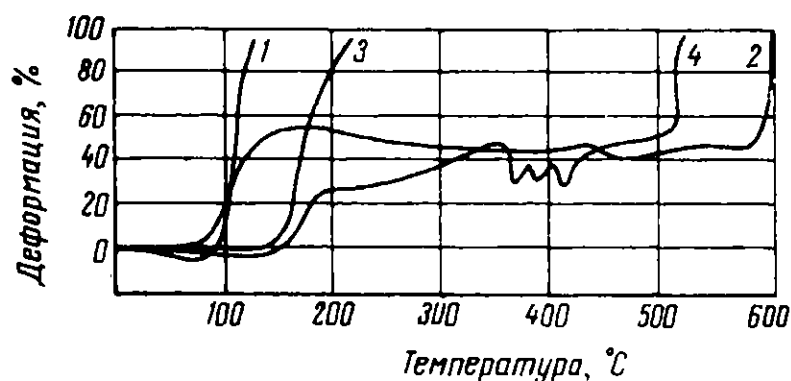


Рис. 85. Термомеханические кривые полиарилатов на основе диаллилдиана [151]

1 — исходный полиарилат (изофталевая кислота + диаллилдиан); 2 — отвержденный полиарилат; 3 — исходный полиарилат (терефталевая кислота + диаллилдиан); 4 — отвержденный полиарилат

(содержащий также фенолфталеин и 2-аллилфенол в соотношениях 0,5 : 1,09 : 0,5 : 0,2) размягчался при 174—184° С, а после нагревания в течение 7 час. при 267° С он размягчался при температуре около 600° С [100, 151]. Как видно на рис. 85, отвержденный таким образом полиарилат имеет более высокую теплостойкость и термостойкость [151].

Полиарилат на основе диаллилдиана, содержащий свободные аллильные группы, легко эпоксидируется при действии надбензойной кислоты,

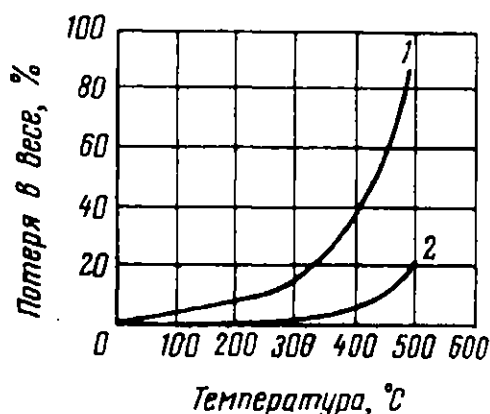


Рис. 86. Динамический термогравиметрический анализ исходного (1) и структурированного посредством малеинового ангидрида (2) полиарилата Д-5 [153]

превращаясь в эпоксидированный полиарилат [152]. Эпоксидированные полиарилаты хорошо растворимы и легко отверждаются при нагревании или при действии ангидридов дикарбоновых кислот, образуя термостойкие структурированные полимеры.

Полиарилат на основе имида фенолфталеина также способен отвержаться при действии таких реагентов, как диэпоксидные соединения и ан-

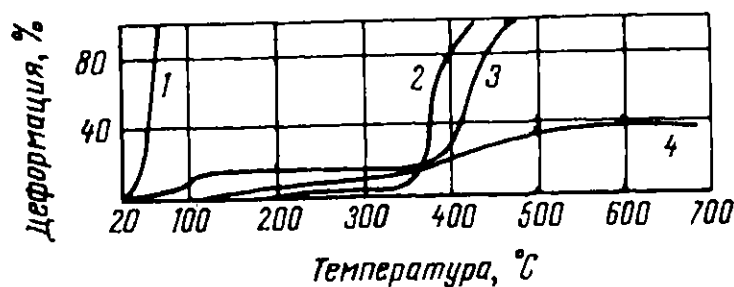


Рис. 87. Термомеханические кривые полиарилатов [153]:

1 — исходный полиарилат Д-5; 2 — полиарилат Д-2; 3 — полиарилат Д-5, отвержденный малеиновым ангидридом; 4 — полиарилат Д-5, отвержденный тетрабутоксититаном

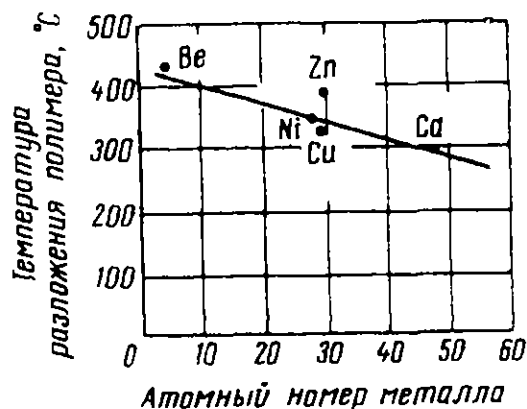
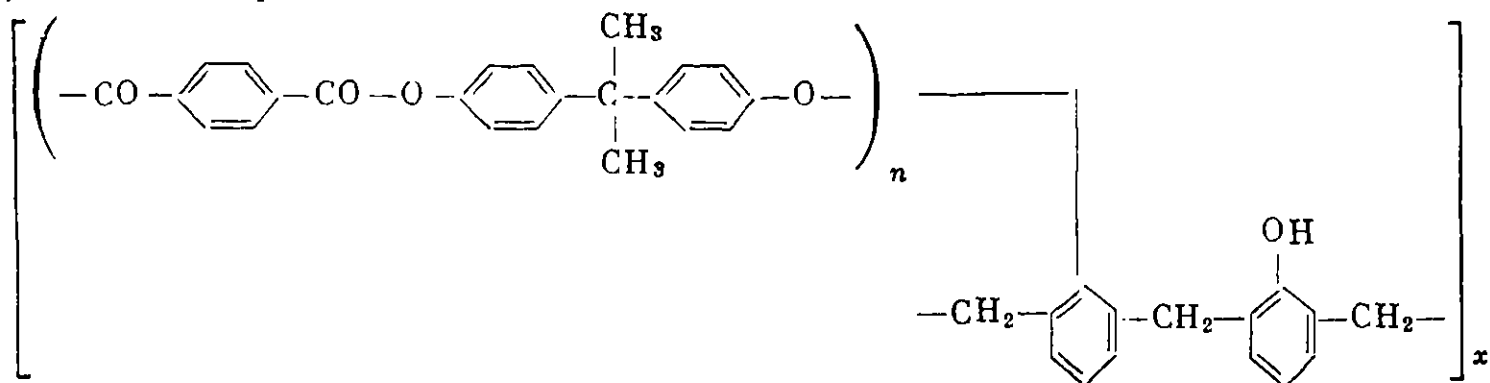


Рис. 88. Зависимость температуры разложения координационно-структурированных полиарилатов от атомного номера металла [154, 242]

сусной кислоты [154]. Последние вводились действием ацетоуксусного эфира на полиарилаты, содержащие свободные гидроксильные группы. Координационно-структурированные полиарилаты имеют более высокую термостойкость, чем исходные (см. рис. 88).

Виноградова, Коршак и Папава [155—160] получили смешанные блок-полиарилаты на основе полиэтиленоксида, полипропиленоксида, кремний-органического олигомера и двухатомных фенолов и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот. Эти блоксополимеры наряду с высокой термостойкостью (до 500° С) имеют лучшую растворимость и эластичность, чем аналогичные полиарилаты.

Виноградова, Коршак и Лебедева [161] получили привитые и блоксополимеры полиарилатов с фенолформальдегидными олигомерами. Полимеры имеют строение:



Они способны отверждаться при нагревании с гексаметилентетрамином и другими соединениями, переходя в неплавкое и нерастворимое состояние.

Полиамидоарилаты получают посредством межфазной поликонденсации хлорангидрида дикарбоновой кислоты со смесью диамина и бис-фенола

гидриды дикарбоновых кислот с образованием неплавких и нерастворимых продуктов [127].

Термореактивные полиарилаты можно получить и следующим способом. Если в процессе поликонденсации двухатомного фенола с хлорангидридом дикарбоновой кислоты после завершения основной реакции добавить необходимое количество трехатомного фенола (флороглюцина и т. п.), то получается полиарилат, содержащий свободные гидроксильные группы [153]. Такой полиарилат при нагревании легко структурируется, переходя в неплавкое и нерастворимое состояние, особенно при добавлении фталевого ангидрида. При этом термостойкость полиарилата сильно возрастает, как это видно на рис. 86 и 87.

Координационно-структурированные полиарилаты были получены при действии ацетил-ацетонатов металлов (Be, Ni, Zn, Cu, Cd) на полиарилаты, содержащие остатки ацетоук-

[106, 162]. Изменением условий проведения реакции (очередность внесения исходных компонентов, природа растворителя и т. д.) можно получать полиамидоарилаты, содержащие полиарилатные и полиамидные блоки различного молекулярного веса [162]. При этом изменяются свойства сополимеров, в частности их температуры стеклования.

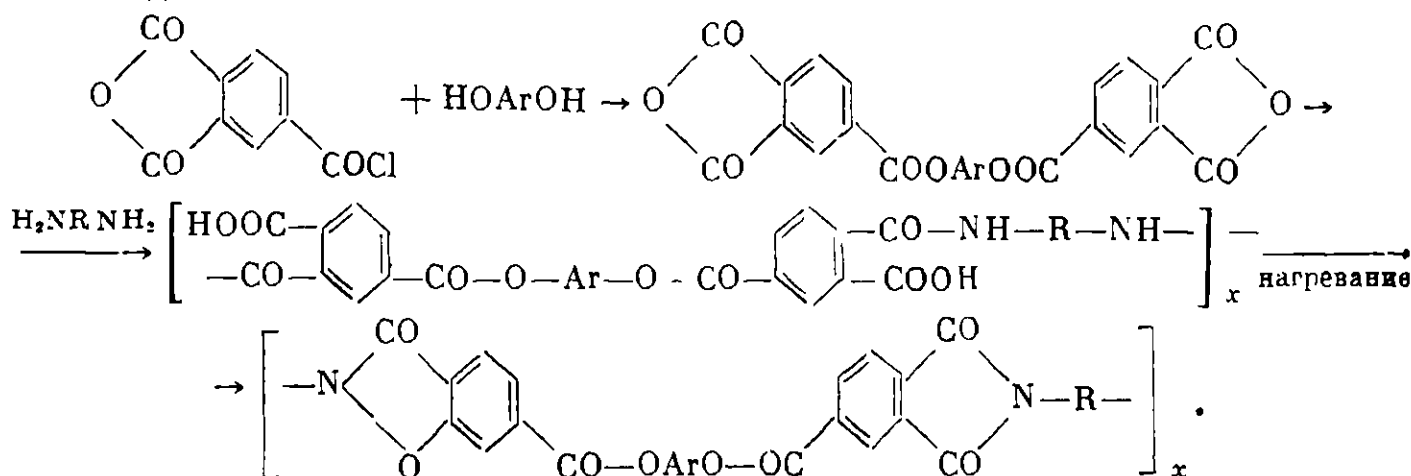
Т а б л и ц а 48

Влияние природы органического растворителя на температуру стеклования полиамидоарилатов [162]

Растворитель	Т. стекл., °С
Тетрахлорэтан . . . . .	84
Хлороформ . . . . .	134
Тетрахлорэтан + <i>n</i> -ксилол (1 : 1) . .	149
<i>n</i> -Ксилол . . . . .	171

В табл. 48 показано, как влияет природа органического растворителя на температуру стеклования полиамидоарилата, полученного на основе диана, гексаметилендиамина и хлорангидрида терефталевой кислоты.

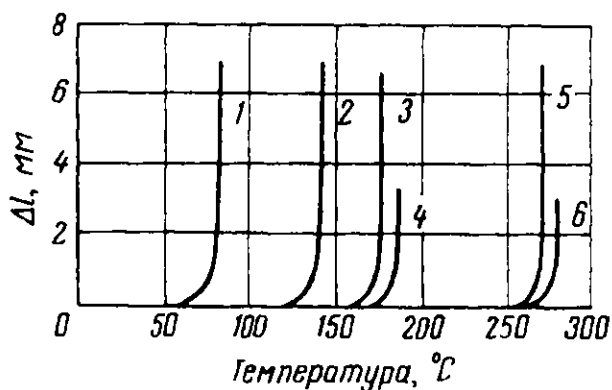
Новый тип полиарилатов (полиэфироимиды) получил Лонкрини [139] путем последовательной реакции хлорангидрида тримеллитовой кислоты с *бис*-фенолами и последующей реакции полученного продукта с ароматическими диаминами:



Полученные этим путем полиимидоарилаты отличаются высокой температурой плавления ( $>500^\circ\text{C}$ ) и значительной термостойкостью (до  $350^\circ\text{C}$ ).

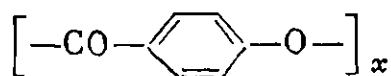
Рис. 89. Термомеханические кривые для полиарилатов (сняты на приборе Кувшинского на пленках аморфной структуры) [122]

1 — полиэтилентерефталат; 2 — поликарбонат диана; 3 — смешанный полиарилат диана с терефталевой и изофталевой кислотами (50 : 50); 4 — то же, при соотношении кислот (15 : 85); 5 — полиарилат фенолфталеина с изофталевой кислотой; 6 — полиарилат фенолфталеина с терефталевой кислотой

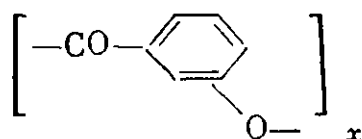


На рис. 89 приведены термомеханические кривые для некоторых полиарилатов и, для сравнения, для полиэтилентерефталата и карбоната диана [122].

Высокие температуры плавления определяются в основном дипольным взаимодействием, значительными межмолекулярными силами, молекулярной симметрией и плотной упаковкой линейных молекул. Высокую жесткость цепи обеспечивают входящие в состав полимера остатки ароматической кислоты и двухатомного фенола, особенно такие, как терефталевая или 4,4'-дифенилдикарбоновая кислоты, гидрохинон и 4,4'-диоксидифенил, фенолфталеин, 2,7-диоксиксантен-9,9-спирофлуорен и т. п. При этом большую роль играет, как и в других случаях, изомерия положения заместителей в ядре [163, 164, 165]. Так, поли-*n*-оксибензойная кислота



плавится при 460° С, а поли-*m*-оксибензойная кислота



плавится при 200° С.

Более высокой термостойкостью отличаются полиарилаты, полученные из *бис*-фенолов с объемистыми боковыми заместителями [109, 110]. Особенно высокой теплостойкостью обладает полиарилат, полученный из 9,9-*бис*-(4-оксифенил)флуорена с терефталевой кислотой (т. пл. 360° С) и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты (т. пл. 370° С) [110].

В табл. 49 приведены свойства ряда полиарилатов, характеризующие их высокую тепло- и термостойкость.

Для характеристики термостойкости полиарилатов были проведены термогравиметрические исследования их в атмосфере азота [109]. В табл. 50 приведены результаты исследования.

Как видно из табл. 50, большинство полиарилатов выдерживает нагревание до 400° С без разрушения. При более высоких температурах начинается заметная потеря в весе. При этом наиболее устойчивыми в интервале температур до 500° С оказываются полиарилаты на основе гексафтордиана и *бис*-(4-оксифенил)флуорена.

На рис. 90 приведены термогравиметрические кривые, показывающие степень распада полиарилатов на основе диана при нагревании их в течение 60 мин. при данной температуре [166].

В отсутствие кислорода полиарилаты выдерживают длительное нагревание при высоких температурах (300—400° С), окислительные процессы идут с заметной скоростью лишь при температуре выше 250° С. Заметное газовыделение начинается для всех полимеров при нагревании выше 400° С в атмосфере азота; газовыделение с повышением температуры резко усиливается.

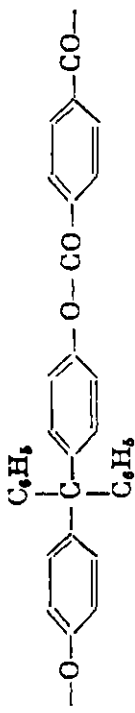
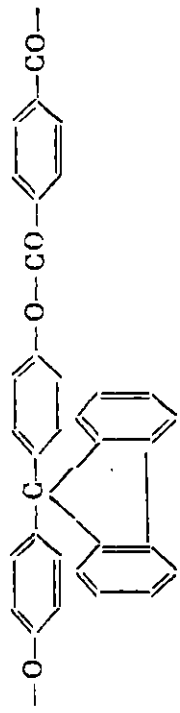
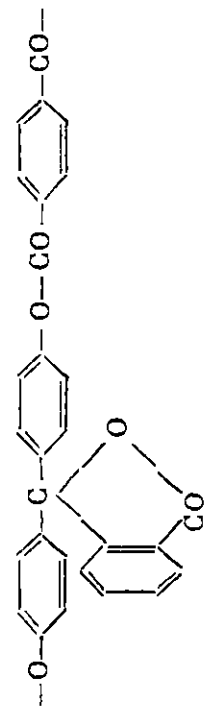
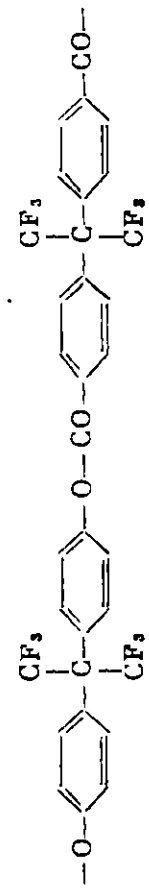
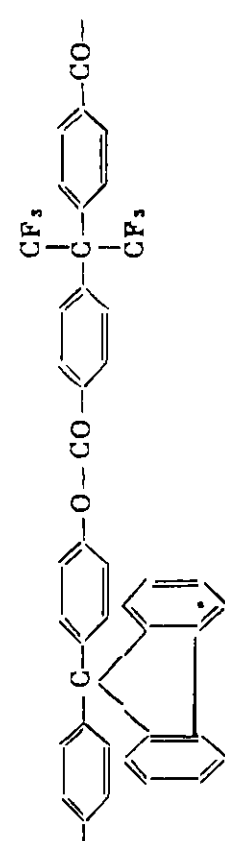
На рис. 91 приведены термогравиметрические кривые для наиболее термостойких полиарилатов терефталевой кислоты с дианом, гексафтордианом и 9,9-*бис*-(4-оксифенил)флуореном [166]. Как видно из этого рисунка, наиболее термостойким является полиарилат на основе 9,9-*бис*-(4-оксифенил)флуорена, у которого потери в весе начинаются при температуре 400° С, в то время как у полиарилата гексафтордиана при 370° С, а у полиарилата диана при 330° С.

При этом отметим, что температура начала термодеструкции несколько изменяется в зависимости от скорости нагревания, как это можно показать на примере полиарилата терефталевой кислоты с 9,9-*бис*-Сф-оксифенил)флуореном, термогравитограмма которого, полученная при различных скоростях нагревания, приведена на рис. 92.

## Свойства полиарилатов

Строение звена	Т. размягч., °C	Температура начала разложения в азоте, °C	Температура потери веса в азоте на 20%, °C	Кристалличность	Литературная ссылка
	360	375	472	Слабокристаллический	[109]
	350	397	462	То же	[109]
	350	438	512	»	[109, 118]
	220	419	464	»	[109, 134]
	270	434	472	Аморфный	[109, 134]
	290	446	484	То же	[109, 118]



Строение звена	Т. размягч., °C	Температура начала разложения в азоте, °C	Температура потери веса в азоте на 20%, °C	Кристалличность	Литературная ссылка
	280	442	503	Аморфный	[109]
	360	455	512	То же	[109]
	320	402	450	»	[109]
	270	424	484	Слабокристаллический	[109]
	340	458	474	То же	[109]

Термостойкость полиарилатов [109]

Формула звена	Потеря в весе (% от исходного) при нагревании в токе азота при температуре				
	до 400° С	до 450° С	до 500° С	до 550° С	до 600° С
	3,2	14,4	22,3	48,6	73,0
	3,7	13,9	34,8	52,9	71,0
	1,3	3,3	13,3	44,5	64,0
	3,0	15,0	28,4	41,0	51,0
	0,0	7,4	36,4	51,9	66,1
	0,0	2,8	39,7	49,0	61,0
	0,0	3,5	14,1	36,5	75,3
	4,6	20,0	43,8	54,0	79,3
	0,0	7,3	29,4	54,5	84,6
	0,0	5,8	20,4	51,5	79,6

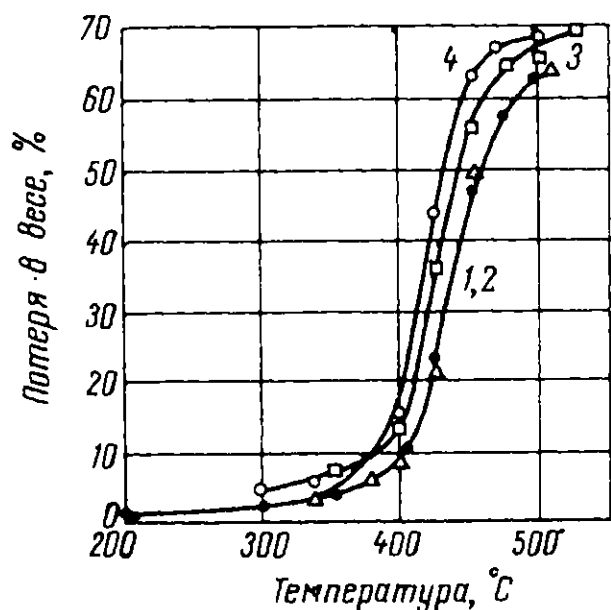


Рис. 90

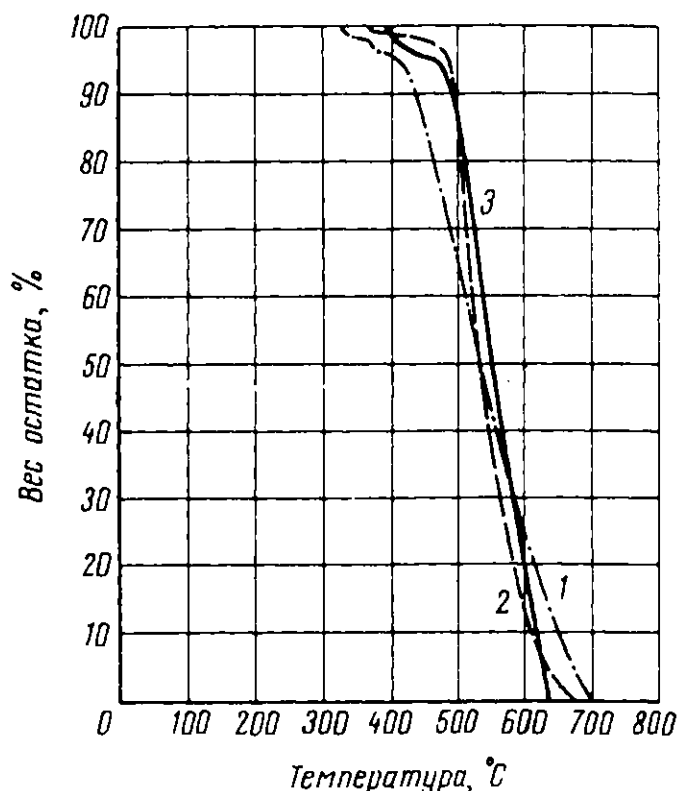


Рис. 91

Рис. 90. Зависимость потери в весе полиарилатов ТД (диан+терефталевая кислота) и ИД (диан+изофталевая кислота) от температуры при нагревании в течение 60 мин. [166]

1 — полиарилат ТД, полученный в расплаве; 2 — полиарилат ТД, полученный посредством межфазной поликонденсации; 3 — полиарилат ИД, полученный в расплаве; 4 — полиарилат ИД, полученный посредством межфазной поликонденсации

Рис. 91. Динамический термогравиметрический анализ полиарилатов терефталевой кислоты [109]

1 — полиарилат диана; 2 — полиарилат гексафтордиана; 3 — полиарилат 9,9-бис-(4-оксифенил)-флуорена

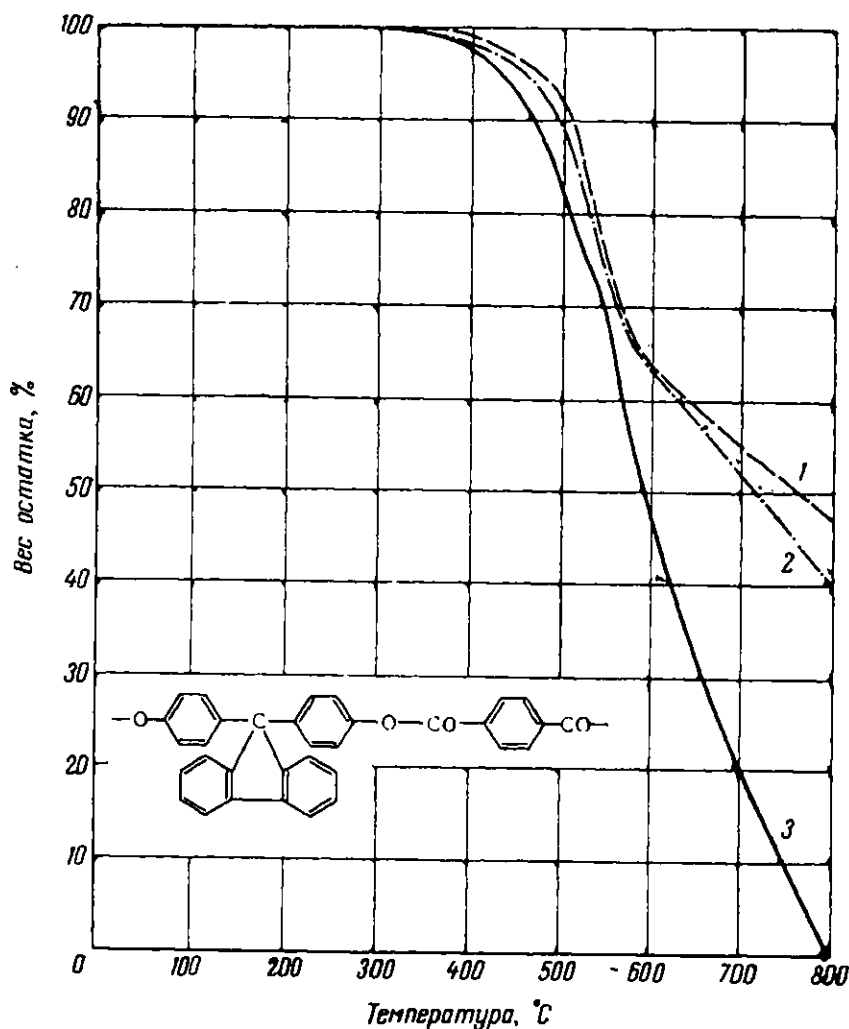


Рис. 92

Рис. 92. Динамический термогравиметрический анализ полиарилата терефталевой кислоты и 9,9-бис-(4-оксифенил)-флуорена при скорости нагревания:

1 — 18 град/мин (начало разложения 380° С); 2 — 8,3 град/мин (начало разложения 360° С); 3 — 4 град/мин (начало разложения 350° С)

Зависимость прочности на разрыв ( $\delta$ ,  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ ), относительного удлинения при разрыве ( $\varepsilon$ , %) и модуля упругости ( $E$ ,  $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ ) неориентированных пленок полиарилатов на основе 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты от температуры [110]

Исходный бис-фенол	Температура, °C														
	20			100			150			200			250		
	$\delta$	$\varepsilon$	$E$	$\delta$	$\varepsilon$	$E$	$\delta$	$\varepsilon$	$E$	$\delta$	$\varepsilon$	$E$	$\delta$	$\varepsilon$	$E$
	1000	70	19300	800	72	10540	600	78	6700	360	8	5700	140	90	3400
	1000	40	23700	800	49	12000	600	55	9700	500	63	8200	440	54	4400
	1100	68	22700	700	73	11400	600	85	8900	500	76	6900	400	60	5000
	780	25	20100	560	27	10300	500	34	9400	400	35	6900	410	41	4500
	1200	51	17200	890	56	12500	750	60	10200	670	71	9200	620	64	7200

Зависимость прочности на разрыв и относительного удлинения от термического старения полиарилатных пленок [122], полученных на основе полнарилата ИТД 50/50 и ИТД 15/85

Показатели	Продолжительность термостарения, часы	Межфазная поликонденсация					Равновесная поликонденсация				
		ИТД 50/50					ИТД 15/85				
		Температура старения, °С					Температура старения, °С				
		155	175	200	155	175	200	155	175	200	200
Приведенная вязкость пленки	0	1,26	1,26	1,26	1,3	1,3	1,3	0,54	0,54	0,57	0,57
	200	1,24	1,24	1,22	1,32	1,24	0,8	0,54	0,54	0,54	0,57
	400	1,24	1,22	1,02	1,31	1,16	0,65	0,48	0,48	0,49	0,64
	600	1,20	1,19	н/р	1,26	1,12	—	0,44	0,48	н/р	н/р
	800	0,8	0,8	н/р	1,20	0,96	0,43	0,5	0,5	н/р	—
	1000	0,772	0,7	н/р	1,06	0,96	—	0,5	0,5	—	—
Прочность на разрыв ( $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ )	0	683	633	683	530	580	530	450	450	450	457
	200	673	650	675	548	609	833	431	459	447	574
	400	462	904	535	670	574	792	382	200	127	576
	600	526	818	675	620	701	—	333	190	226	315
	800	715	701	707	1054	646	392	300	270	103	—
	1000	772	690	642	760	688	—	350	290	—	—
Относительное удлинение (%)	0	25	25	25	20	20	20	16	16	16	20
	200	15	35	19	20	27	21	22	26	20	19
	400	26	29	21	20	20	16	22	14	9	13
	600	38	35	21	31	34	14	21	17	15	11
	800	27	21	19	23	19	—	16	16	8	—
	1000	49	21	15	30	28	—	12	21	—	—

Примечание. н/р — нерастворим.

Коршак, Виноградова и Панкратов [166] исследовали механические свойства полиарилатов.

В табл. 51 приведены данные, характеризующие изменение прочностных показателей некоторых полиарилатов при различных температурах (от 20 до 250° С). Полиарилатные пленки имеют хорошие механические свойства и сохраняют их при температурах 200° С и выше, при этом они

Т а б л и ц а 5

Прочность на разрыв и относительное удлинение пленок полиарилата ТФ и поликарбоната диана

Температура, °С	Полиарилат ТФ (неориентированный)		Поликарбонат					
			неориентированный		вытяжка в 1,5 раза		вытяжка в 1,9 раза	
	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>	$\frac{\Delta l}{l}$ , %	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>	$\frac{\Delta l}{l}$ , %	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>	$\frac{\Delta l}{l}$ , %	$\sigma$ , кг/см <sup>2</sup>	$\frac{\Delta l}{l}$ , %
20	850	35	—	—	—	—	—	—
30	—	—	630	96	891	9	1110	17
100	630	56	475	133	555	22	826	44
150	540	69	100	460	186	54	411	66
180	440	—	—	—	—	—	—	—

являются хорошими электроизоляторами [122, 167]. В табл. 52 приведены результаты исследования термического старения полиарилатных пленок при 155—200° С в течение времени до 1000 час. [122].

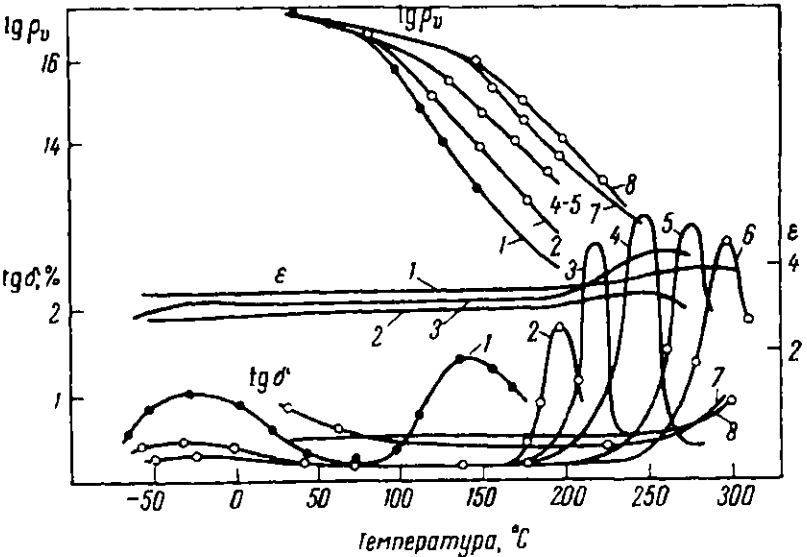
Как видно из табл. 52, прочность пленок после нагревания в течение 1000 час. практически не изменяется.

В табл. 53 приведены сравнительные данные по термическому старению пленок из полиарилата ТФ и поликарбоната диана [122].

Из приведенных данных видно, что при повышенных температурах пленки из полиарилата ТФ прочнее пленок из поликарбоната диана.

Рис. 93. Электрические характеристики ( $\rho_v$ ,  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon$ ) пленок из полиарилатов по сравнению с другими полимерами [122]

1 — полиэтилентерефталат; 2 — поликарбонат диана; 3 — полиарилат диана с изофталевой кислотой; 4 — смешанный полиарилат диана с изофталевой и терефталевой кислотами (50 : 50); 5 — то же при другом соотношении кислот (15 : 85); 6 — полиарилат диана с терефталевой кислотой; 7 — полиарилат фенолфталеина с терефталевой кислотой; 8 — полиарилат фенолфталеина с изофталевой кислотой



На рис. 93 приведены данные об изменении электрических характеристик в зависимости от температуры пленок, изготовленных из ряда полиарилатов, поликарбоната диана и полиэтилентерефталата. Как видно из этого рисунка, для полиарилатов характерно постоянное значение  $\text{tg } \delta$  в

большом интервале температур [122]. В табл. 54 приведены основные электрические характеристики этих пленок, а также изменение  $\rho_v$  при температурах 25, 175 и 200° С [122].

Т а б л и ц а 54

Основные электрические характеристики полиарилатных пленок

Полиарилат	Т. стекл., °С	$\epsilon$ при $f =$ $= 10^3$ гц	$\text{tg } \delta$ при $f =$ $= 10^3$ гц	Т, °С для $\text{tg } \sigma_{\text{max}}$	$\rho_v$ , ом·см		
					25° С	175° С	200° С
Полиэтилентере- фталат (ПЭТ)	80	3,2	$4-5 \cdot 10^{-3}$	140	$1 \cdot 10^{17}$	$1-2 \cdot 10^{12}$	$1-3 \cdot 10^{11}$
Поликарбонат (ПК)	140	3	$3-4 \cdot 10^{-3}$	200	$1 \cdot 10^{17}$	$6-8 \cdot 10^{12}$	$1-2 \cdot 10^{12}$
Полиарилат ИТД 50/50	170—180	2,0—2,5	$4-5 \cdot 10^{-3}$	250	$1 \cdot 10^{17}$	$5-6 \cdot 10^{13}$	$1-3 \cdot 10^{13}$
Полиарилат ИТД 15/85	200—210	2,5—2,7	$4-5 \cdot 10^{-3}$	275	$1 \cdot 10^{17}$	$5-6 \cdot 10^{13}$	$1-3 \cdot 10^{13}$
Полиарилат ИФ	260—270	3,4—3,5	$5-8 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{17}$	$10^{14}-10^{15}$	$10^{13}-10^{14}$
Полиарилат ТФ	260—270	3,4—3,5	$5-8 \cdot 10^{-3}$	—	$1 \cdot 10^{17}$	$10^{14}-10^{15}$	$10^{13}-10^{14}$

Полиарилаты легко перерабатываются путем прессования и дают термостойкие электроизоляционные материалы [168].

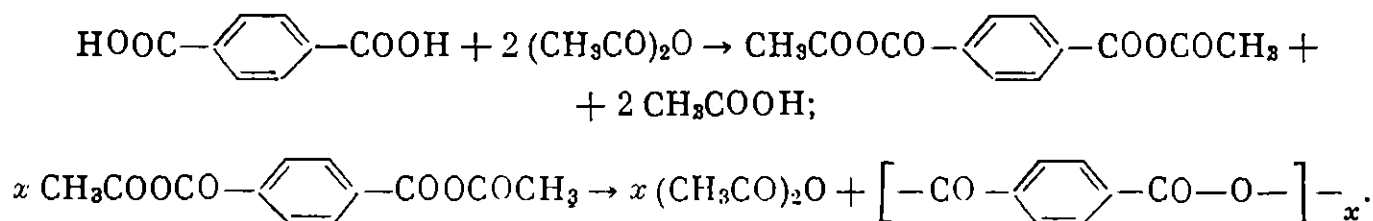
Наличие у полиарилатов хороших электроизоляционных свойств и способности давать пленки и волокна делает этот класс полимеров весьма перспективным для изготовления всевозможных термостойких изделий.

## ПОЛИАНГИДРИДЫ

Впервые полиангидриды терефталевой и изофталевой кислот получили Бучер и Слейд [169] в 1909 г.

Большое количество полиангидридов значительно позже получили Ко-  
никс [170] и Иода [171].

Полиангидриды алифатических дикарбоновых кислот являются веществами с низкими температурами плавления [172, 173]. В противоположность этому, полиангидриды ароматических дикарбоновых кислот являются достаточно термостойкими полимерами. В табл. 55 приведены температуры плавления описанных полиангидридов. Полиангидриды ароматических дикарбоновых кислот получают при действии уксусного ангидрида на соответствующие кислоты по реакции [170]:



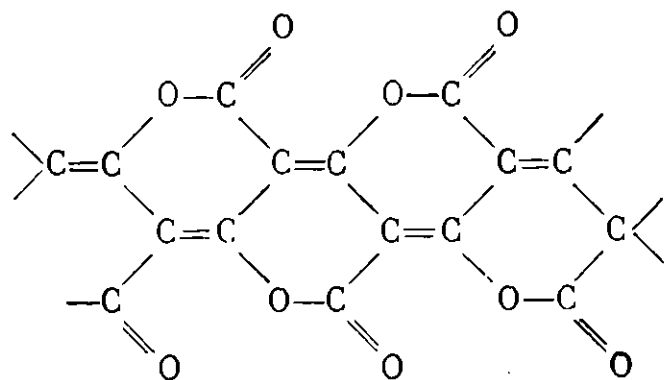
Политерефталевый ангидрид плавится при 400° С, а поли-[бис-(*n*-карбоксифенил)метанангидрид] при 325° С [171]. Политерефталевый ангидрид особенно интересен, так как он устойчив к действию соляной и азотной кислот и даже к царской водке [170, 171].

## Свойства полиангидридов

Формула звена	Т. пл., °C	Литератур- ная ссылка
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$	400	[17], !,
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}-\text{O})-\text{CO}-\text{O}-$	259	[175]
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	90	[175]
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	90	[175]
$-\text{CO}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}-\text{O})-\text{CO}-\text{O}-$	128	[175]
$-\text{CO}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	127	[175]
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}-\text{O})(\text{Br})-\text{CO}-\text{O}-$	175	[175]
$-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	45	[175]
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	88	[175]
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	91	[175]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}-$	232	[175]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{O}-$	232	[175]
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$	325	[170, 171]
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	-100	[176, 177]
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	-100	[176, 177]
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	-100	[176, 177]
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	-100	[176, 177]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}-$	73	[173]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{O}-$	53	[178]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{O}-$	65	[178]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{O}-$	53	[178]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{O}-$	79	[172]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_9-\text{CO}-\text{O}-$	69	[178]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{O}-$	85	[178]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-\text{O}-$	76	[178]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{CO}-\text{O}-$	89	[178]
$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{13}-\text{CO}-\text{O}-$	98	[178]

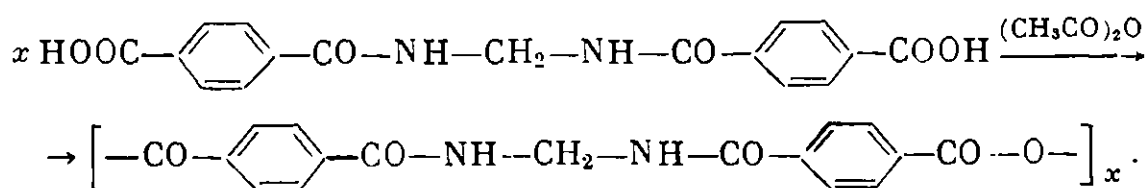


Полимеры недоокиси углерода являются лестничными полимерами строения [174]



Они окрашены в красный и фиолетовый цвет, образуют красные растворы. Начинают разлагаться при температуре выше  $300^{\circ}\text{C}$ , а при  $500^{\circ}\text{C}$  обугливаются.

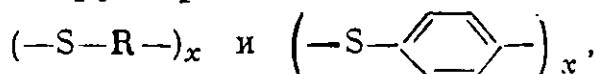
Иода [171] получил полиамидоангидриды действием уксусного ангидрида на метилен-бис-(*n*-карбоксифенил) амид:



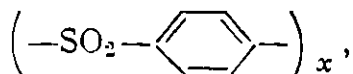
Полимер плавится при температуре  $325-330^{\circ}\text{C}$ .

### СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

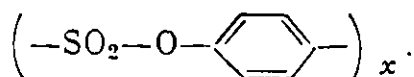
Группа серусодержащих полимеров только недавно начала привлекать внимание исследователей и поэтому число известных представителей полимеров этого типа еще невелико. Однако уже сейчас получены весьма термостойкие полимеры, содержащие атомы серы. К их числу относятся алифатические и ароматические политиоэфиры или полисульфиды, содержащие двухвалентную серу, строения



полисульфоны, содержащие шестивалентную серу,

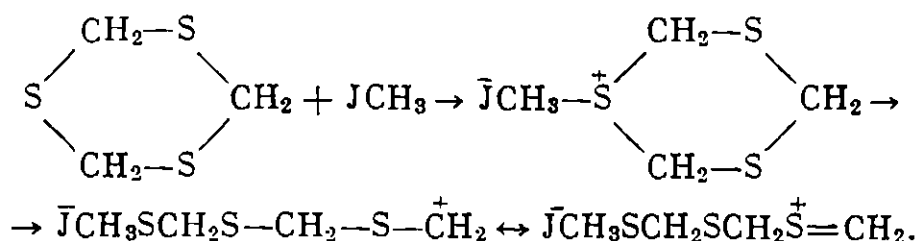


а также полисульфонаты,



В этом разделе мы рассмотрим также некоторые полимеры, содержащие селен.

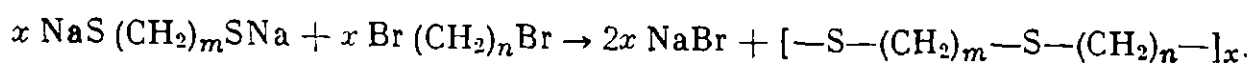
Полиметиленсульфид был получен путем катионной полимеризации тритиана по реакции [179]



Полиметиленсульфид плавится при температуре  $245-260^{\circ}\text{C}$ . При нагревании до  $255-265^{\circ}\text{C}$  в вакууме в течение часа он теряет в весе 6—15%

[179, 180]. Этот полимер растворяется при 210° С в α-бромнафталине или смеси тетраметиленсульфона с α-хлорнафталином и нерастворим в обычных растворителях.

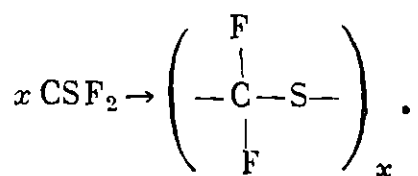
Нозер [181] получал полисульфиды действием дибромпроизводных на меркаптиды полиметилендимеркаптанов по реакции



Полученный таким способом полигексаметиленсульфид  $[-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-]_x$  плавился при 220° С.

Фторированные полисульфиды были получены при действии тетрафторэтилена на расплавленную серу с последующей полимеризацией образующихся циклических полисульфидов [182].

Мидлетон с сотр. [183] получил фторзамещенный полисульфид путем анионной полимеризации тиокарбонилфторида (фтортиофосгена) при низких температурах (—78° С) в присутствии тетраизопропилтитаната (или изопропилата алюминия, хлорида диметиламония, N-нитрозодиметиламина, диизопропиламина или триэтиламина) по реакции

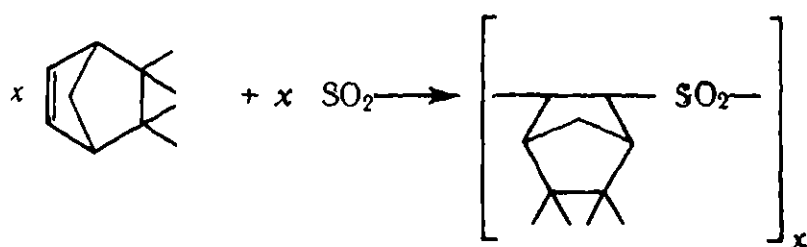


Этот полимер представляет собой жесткий эластомер с высокой упругостью и поразительной стойкостью к действию химических реагентов: он выдерживает кратковременную обработку кипящей дымящейся азотной кислотой, а также водным раствором едкого натра. Однако основания типа триэтиламина или пиридина уже при комнатной температуре быстро разлагают его, полностью превращая в мономер. Максимальная рабочая температура 175° С, при более высоких температурах начинается деполимеризация; т. стекл. —118° С, при 35° С он переходит из кристаллического состояния в аморфное.

Серусодержащие полимеры, полученные из хлористой серы и различных диолов или диаминов, отличаются более низкими температурами размягчения и разложения, чем соответствующие сложные и простые полиэферы или полисульфиды, как это видно из данных табл. 56.

При нагревании фенолятов *n*-хлортиофенола были получены различные полифениленсульфиды [184]. Они отличаются высокой термостойкостью до 400° С на воздухе. В азоте они теряют 50% веса при 600° С. Полифениленсульфиды были получены также поликонденсацией ди-*n*-трихлорбензолов с полисульфидами [185].

Синтезированы полисульфоны совместной полимеризацией двуокиси серы с норборненом и его производными [186]



Полисульфоны норборнена при нагревании до 190° С в течение 3 час. теряют в весе 5—9%. В этом отношении они превосходят полисульфоны циклогексена (теряет 16%) и α-бутена (теряет 30,5%). В присутствии окиси олова или тиацетамида термостабильность полисульфонов резко

Температуры размягчения и разложения полисульфидов

Формула звена	Исходный диол или диамин	Т. размягч., °С	Т. разл., °С
	Гидрохинон	100—130	190
	Резорцин	100—120	190
$-O(CH_2)_2-O-S-S-$	Этиленгликоль	90—115	160
$-O(CH_2O)_2-S-S-$	Диэтиленгликоль	105—115	160
$-O(CH_2O)_3-S-S-$	Триэтиленгликоль	105—120	160
	Гексаметилендиамин	—	130
	Пиперазин	120—140	180
	Бензидин	—	220
	1,8-Нафтилендиамин	—	220

возрастает. Температуры плавения полисульфонов приведены в табл. 57. Многие полисульфоны разлагаются с заметной скоростью при 275° С [187].

Фолди и Суини [188] получили полиметиленсульфоны окислением соответствующих полисульфидов перекисью водорода при нагревании до 90° С. Они имеют довольно высокие температуры плавления. Так, поли-

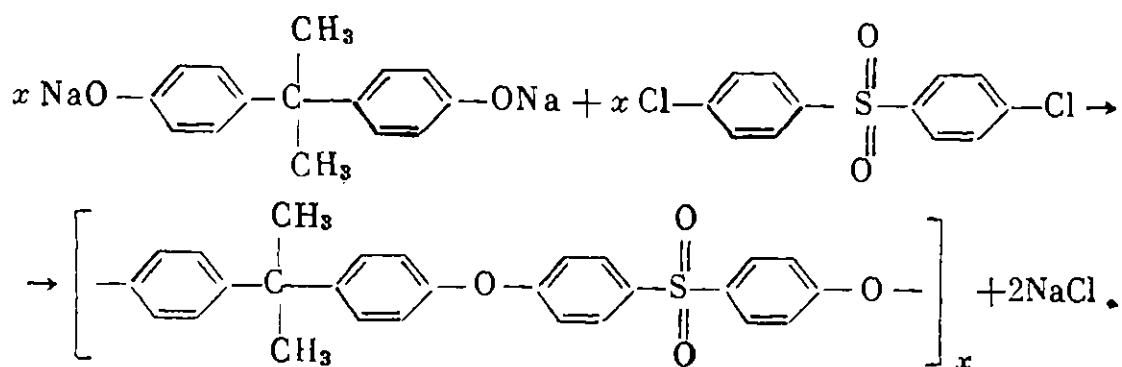
Т а б л и ц а 57

Температуры плавления полисульфонов [185]

Исходный мономер	Т. пл., °С
5-Норборнен-5-ил-ацетат . . . . .	240—345
Метилвый эфир 3-метил-5-норборнен-2-карбоновой кислоты . . . . .	245—248
Октиловый эфир 5-норборнен-2-карбоновой кислоты . . . . .	240—248
2-Норборнен-2-карбонитрил . . . . .	275—280
5-Норборнен . . . . .	280—290
Циклогексен . . . . .	200—205
α-Бутен . . . . .	160
Политетраметиленсульфон . . . . .	265—269
Полигексаметиленсульфон . . . . .	212—215
Полиоктаметиленсульфон . . . . .	199—204

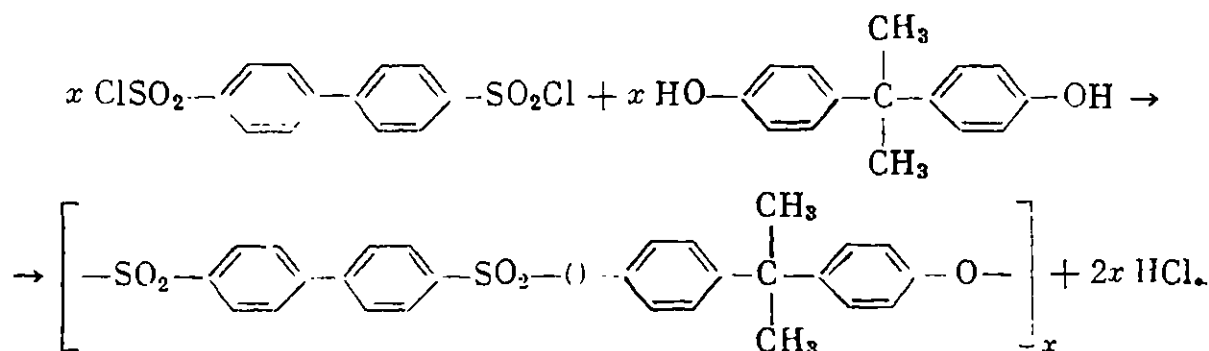
(2,2-диметилтриметиленсульфон) плавится при 266° С, поли-(триметиленсульфон), а также его диэтил- и пентаметиленгомологи плавятся соответственно при 300, 364 и 385° С (разл.). Полиметиленсульфоны начинают разлагаться при 250° С, что проявляется в их окрашивании. При 240° С они теряют в весе 1,4% в час.

Полисульфоны, полученные фирмой «Унион Карбайд» действием 4,4'-дихлордифенилсульфона на фенолят диана в растворе диметилсульфоксида, являются термопластичными полимерами и образуются по реакции

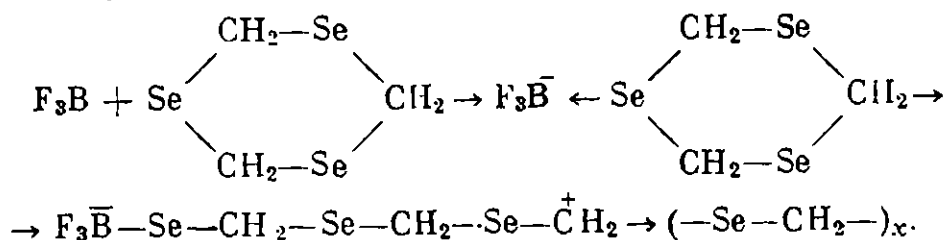


Наряду с сульфоновыми [189, 190] они содержат простые эфирные связи. Интересной особенностью этих полимеров является длительное сохранение свойств при нагревании и низкая ползучесть. Они загораются в пламени, но при удалении огня гаснут. Их расплавы весьма стабильны и они могут перерабатываться многократно. Теплостойкость при нагрузке 18,5 кг/см<sup>2</sup> равна 175° С, т. хрупк. —101° С, т. стекл. 188° С. Интервал рабочих температур от —100 до +150° С. Эти полимеры стойки к действию кислот, щелочей, смазочных масел, этиленгликоля и имеют хорошие электроизоляционные свойства.

Полисульфонаты получают при действии дисульфохлоридов на бисфенолы путем межфазной поликонденсации [191]:



Мортиларо и др. [192] получили полиселенометилен при обработке формальдегида селенистым водородом и полимеризацией образующегося триселенана в присутствии эфира трехфтористого бора по реакции



Полимер плавится при температуре 185—190° С. При нагревании в вакууме при 220° С в течение часа потеря в весе составляет 8%.

## ПОЛИАМИДЫ

Среди полиамидов имеется немало весьма термостойких полимеров [193]. Наличие водородных связей, образуемых амидными группами, является причиной, вызывающей возникновение больших межмолекулярных

Исходные вещества		Т. размягч., °C	Литературная ссылка
диамин	дикарбоновая кислота		
—	<i>транс</i> -β-(4-Аминоциклогексил)-пропионовая кислота	493	[197]
<i>бис</i> -(Аминометил)оксэтан	Терефталевая	300	[198]
Этилендиамин	Терефталевая (хлорангидрид)	455	[195]
То же	4,4'-Сульфонилдibenзойная (хлорангидрид)	380	[199, 200]
»	<i>транс</i> -1,2-Циклопропандикарбоновая (хлорангидрид)	350	[201]
Пропилендиамин	То же	310	[201]
Триметилендиамин	4,4'-Сульфонилдibenзойная (хлорангидрид)	298	[199, 200]
Тетраметилендиамин	То же	358	[199, 200]
То же	Терефталевая	436	[195]
Гексаметилендиамин	<i>транс</i> -1,2-Циклопропандикарбоновая (хлорангидрид)	300	[201]
То же	Терефталевая	350 (разл.)	[194, 202—204]
»	4,4'-Дифенилдикарбоновая	360 (разл.)	[205]
»	2,5-Диокситерефталевая	334 (разл.)	[205]
»	<i>n</i> -Фенилендиуксусная	320	[206]
»	4,4'-Дифенилкетодикарбоновая	350	[207]
»	<i>транс</i> -Гексагидроизофталевая	310	[208]
»	<i>транс</i> -Гексагидротерефталевая	360 (разл.)	[208]
»	Изофталевая + фумаровая	280 *	[209]
»	Адипиновая + фумаровая	205 *	[209]
»	Изофталевая + акриловая	185 *	[209]
»	Адипиновая + акриловая	230 *	[209]
Пиперазин	<i>транс</i> -1,2-Циклопропандикарбоновая (хлорангидрид)	330	[201]
То же	Адипиновая	330	[210]
»	Пробковая	300	[211]
»	γ-Кетосебаценовая	350	[211]
»	Терефталевая	400 (разл.)	[212]
2,5-Диметилпиперазин	Фталевая (хлорангидрид)	467 (разл.)	[213]
То же	Изофталевая (хлорангидрид)	474 (разл.)	[213]
»	Терефталевая (хлорангидрид)	438 (разл.)	[213]
»	4,4'-Сульфонилдibenзойная (хлорангидрид)	340	[199]
2-Метилпиперазин	То же	355	[199]
<i>транс</i> -1,3-Диаминоциклогексан	Адипиновая	300	[214]
То же	Азелаиновая	300 (разл.)	[214]
1,4-Диаминоциклогексан	Адипиновая	400 (разл.)	[205]
То же	3,3'-Дифенилдикарбоновая	390 (разл.)	[205]
<i>бис</i> -(4-Амино-3-метилциклогексил)метан	Терефталевая	300	[215]
<i>транс-транс-бис</i> -(4-Аминоциклогексил)метан	Адипиновая	310	[216]
о-Фенилендиамин	Терефталевая (хлорангидрид)	295	[217]
То же	Изофталевая (хлорангидрид)	240	[217]

\* Переходит в трехмер.

Исходные вещества		Т. размягч., °С	Литературная ссылка
диамин	дикарбоновая кислота		
о-Фенилендиамин	Фталевая (хлорангидрид)	185	[217]
м-Фенилендиамин	То же	200	[217]
То же	Изофталевая (хлорангидрид)	>360 (разл.)	[217, 218]
»	Терефталевая (хлорангидрид)	>360 (разл.)	[213, 217, 218]
»	Окись бис-(п-карбоксифенил)- фенилфосфина	340	[207]
п-Фенилендиамин	Фталевая (хлорангидрид)	185	[217]
То же	Изофталевая (хлорангидрид)	>360 (разл.)	[217]
п-Фенилендиамин	Терефталевая (хлорангидрид)	>360 (разл.)	[213, 217, 218]
То же	Окись бис-(п-карбоксифенил)- фенилфосфина	340	[207]
»	Щавелевая	>400 (разл.)	[219]
п-Ксилилендиамин	Янтарная	360	[220]
То же	Адипиновая	340	[220]
»	Терефталевая	350	[220]
м-Ксилилендиамин	То же	300	[221]
Бензидин	Адипиновая	400 (разл.)	[222]
То же	Себаценовая	375 (разл.)	[222]
»	Терефталевая (хлорангидрид)	500 (разл.)	[217, 223]
Дианизидин	Терефталевая (хлорангидрид)	200 (разл.)	[217]
4,4'-Диаминодифенилметан	То же	>360, 420	[217]
То же	Адипиновая (хлорангидрид)	350 (разл.)	[205]
»	Щавелевая (хлорангидрид)	400 (разл.)	[224]
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифенилметан	Адипиновая	324	[225]
4,4'-Диаминодифенилэтан	Адипиновая	400 (разл.)	[205, 226]
То же	Себаценовая	360 (разл.)	[226]
4,4'-Диаминостильбен	Терефталевая (хлорангидрид)	>360	[217]
4,4'-Диаминостильбен- 2,2'-дисульфокислота	То же	>360 (разл.)	[217]
4,4'-Диаминодифенилфталид (анилинфталейн)	Изофталевая	385	[217]
То же	Терефталевая	390	[217]
»	4,4'-Дифенилдикарбоновая	395	[217]
4,4'-Диаминодифенилсульфоксид	Терефталевая (хлорангидрид)	260	[217]
4,4'-Диаминодифенилсульфон	То же	275	[217]
2,4-Диаминоазобензол	»	320 (разл.)	[217]
1,5-Диаминонафталин	»	320 (разл.)	[217]
3,6-Диаминоакридин	»	—	[217]
Окись метилди-(м-аминофенил)фосфина	Адипиновая (хлорангидрид)	141	[227]
То же	Себаценовая (хлорангидрид)	133	[227]
»	Терефталевая (хлорангидрид)	290	[227]
»	Окись метилди-(п-карбоксифенил)фосфина (хлорангидрид)	320	[227]

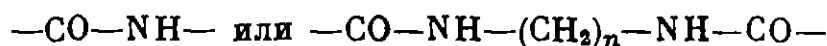
Исходные вещества		Т. размягч., °C	Литературная ссылка
диамин	дикарбоновая кислота		
1,3-Диаминопропанол-2	Себациновая	185 <sup>2*</sup>	[228]
2,2-бис-(4'-Аминофенил)-пропан	Щавелевая (дифенилдитио-оксалат)	400 (разл.)	[229]
4,4'-Диаминодифенил-сульфон	То же	>400 (разл.)	[229]
3,3'-Диаминодифенил-сульфон	»	375 (разл.)	[229]
1,3-Диаминодиметилциклопентан	Пробковая	295 <sup>3*</sup>	[230]
2,5-бис-(3-Аминофенил)-[1,3,4]-оксадиазол	Изофталевая (хлорангидрид)	320 (разл. при 420°)	[231]
То же	Терефталевая (хлорангидрид)	345 (разл. при 425°)	[231]
2,5-бис-(4-Аминофенил)-[1,3,4]-оксадиазол	Изофталевая (хлорангидрид)	465 (разл. при 440°)	[231]
То же	Терефталевая (хлорангидрид)	515 (разл. при 480°)	[231]
3,4-бис-(3-Аминофенил)-4-фенил-[1,2,4]-триазол	2,6-Нафталиндикарбоновая (хлорангидрид)	450 (разл. при 455°)	[231]
2,2'-бис-(3-Аминофенил)-тиазоло-[5,4-d]-тиазол	Изофталевая (хлорангидрид)	345 (разл. при 465°)	[231]
5,5'-бис-(3-Аминофенил)-2,2'-бис-[1,3,4]-оксадиазол	То же	370 (разл. при 490°)	[231]
4,4'-бис-(4-Аминофенил)-2,2'-битиазол	»	535 (разл. при 490°)	[231]
2,2'-(3-Аминофенил)-5,5'-бибензимидазол	»	370 (разл. при 410°)	[231]
4,4'-бис-(4-Аминофенил)-м-битиазол-2-ил-бензол	»	475 (разл.)	[231]
То же	Терефталевая	525 (разл. при 520°)	[231]
2,5-бис-(3-Аминофенил)-[1,3,4]-оксадиазол	Изофталевая	325 (разл. при 430°)	[231]

<sup>2\*</sup> В первый раз, затем уже не плавится вследствие сшивания.

<sup>3\*</sup> Т. стекл. 86° С.

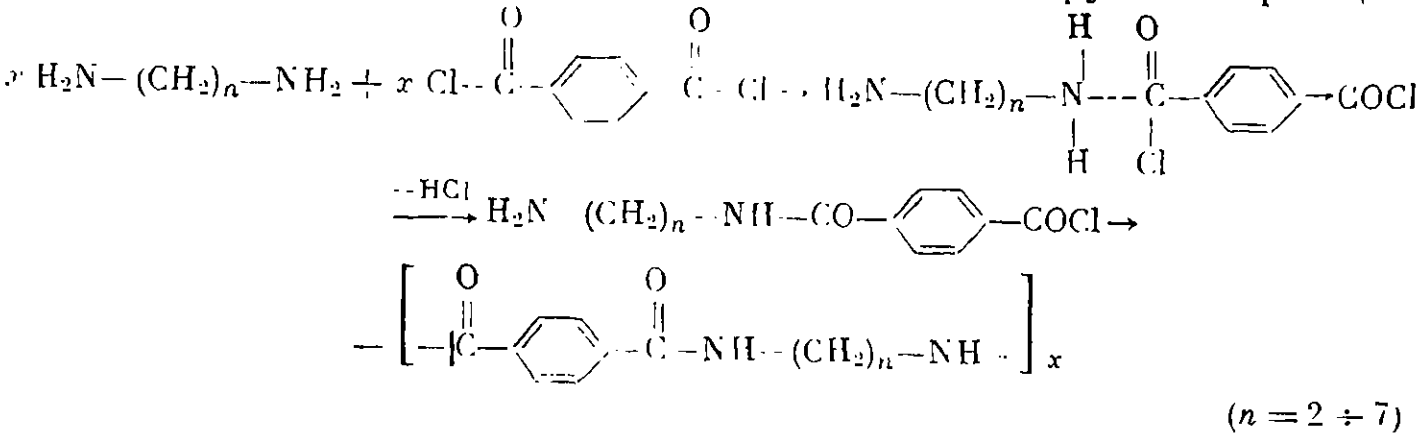
сил и повышающей жесткость макромолекул, что приводит к увеличению термостойкости полиамидов. Наиболее термостойкими являются ароматические полиамиды на основе ароматических диаминов и ароматических дикарбоновых кислот, так как они содержат в цепи макромолекулы жесткие звенья.

Ароматические полиамиды можно рассматривать как полифенилен, в котором фениленовые группы разделены амидными группами типа



Они могут быть получены из дикарбоновых кислот и диаминов при нагревании [194] или из хлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов пу-

тем межфазной поликонденсации [195, 196]. При этом происходит нуклеофильная атака атома азота на углерод карбоксильной группы по реакции



В табл. 58 приведены температуры размягчения ряда теплостойких полиамидов.

Политерефталамиды из первичных диаминов отличаются наиболее высокой теплостойкостью. Так, полиэтилентерефталамид плавится при температуре 455° С, а политетраметилентерефталамид при 436° [195]. Они растворяются только в серной или трифторуксусной кислоте [195]. Весьма термостойкими являются полиамиды *м*- и *п*-фенилендиаминов, а также пиперазина с ароматическими дикарбоновыми кислотами. Алифатические полиамиды менее термостойки. Так, теплостойкость полигексаметиленадипинамида равна 180° С при 4,65 кГ/см<sup>2</sup> и 70° С при 18,5 кГ/см<sup>2</sup> [82].

В табл. 59 и 60 приведены свойства волокна из полигексаметиленадипинамида (анид, нейлон-66) по сравнению со свойствами других теплостойких волокон (тефлон, поли-*м*-фениленизофталамид и поликарбонаты).

Т а б л и ц а   59

Свойства некоторых теплостойких волокон

Свойства	Полигексаметиленадипинамид (нейлон-66)	Политетрафторэтилен (тефлон)	Поли- <i>м</i> -фениленизофталамид (нейлон-44)	Поликарбонат из 4,4'-( <i>норборнилиден</i> )-2,6-дифенола	Поликарбонат из 4,4'-(2- <i>норборнилиден</i> )-2,6-дихлордифенола
Разрывная прочность, г/денье	6,2	2,5	6,0	3,0	3,8
Удлинение при разрыве, %	19	13	19	24	11
Модуль эластичности, г/денье	46	22	142	—	55
Температура плавления, °С . .	236	293	325	242	300
Температура текучести при 0,2 г/денье, °С . . . . .	248	235	405	266	312
Температура текучести при 0,5 г/денье, °С . . . . .	250	310	—	294	330

Восьма теплостойкими являются полиамиды, полученные из хлорангидридов различных кислот и окиси метил-*бис*-(3-аминофенил)фосфина, а также из анилинфталейна (*бис*-(4-аминофенил)фталида). На рис. 94 приведены термомеханические кривые полиамидов, полученных из окиси метил-*бис*-(3-аминофенил)фосфина [227]. Из рисунка видно, что наиболее теплостойкими являются полиамиды терефталевой кислоты и окиси метил-*бис*-(4-карбоксифенил)фосфина.



**Прочность и жесткость некоторых полиамидных волокон  
при различных температурах [232]**

Температура, °C	Прочность на разрыв, г/денье			Жесткость, г/денье		
	капрон (найлон-6)	энант (найлон-7)	анид (найлон-66)	капрон (найлон-6)	энант (найлон-7)	анид (найлон-66)
25	7,7	7,8	8,0	42	38	50
60	6,3	6,8	7,1	27	24	36
100	5,5	5,8	6,1	15	11	20
140	4,6	4,9	5,2	11	7,2	13
180	3,6	3,8	4,0	8,5	4,2	9,7
200	3,2	2,3	3,5	7,0	2,7	8,8
220	0,7	—	2,9	3,6	—	7,2

На рис. 95 приведены данные термогравиметрического анализа полиамида терефталевой кислоты и анилинфталейна [129]. Этот полиамид устойчив до 450° C.

Ароматические полиамиды благодаря своей высокой термостойкости нашли применение для изготовления термостойкого волокна, бумаги, пленок и т. п. Весьма термостойкое волокно НТ-1 получается прядением поли-м-фениленизофталамида [193]. Оно известно также под названием найлон-44. После нагревания при 272° C в течение 500 час. сохраняет 50% прочности, не растворяется в органических растворителях и не плавится,

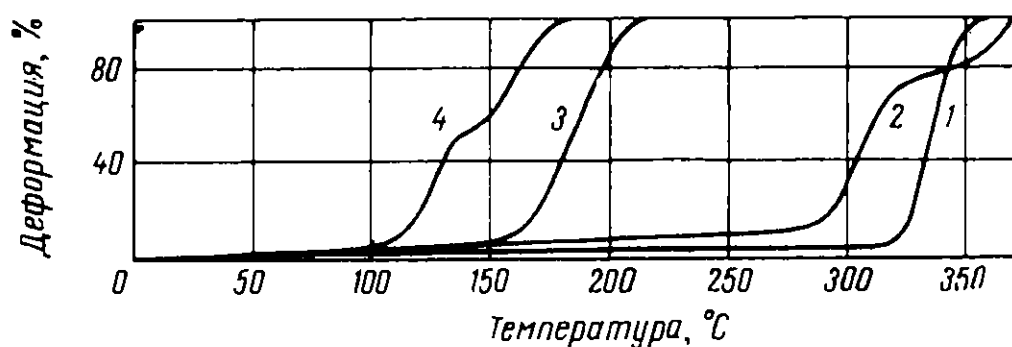


Рис. 94. Термомеханические кривые полиамидов, полученные из окиси метилди-(*м*-аминофенил)фосфина и хлорангидридов кислот [227]:

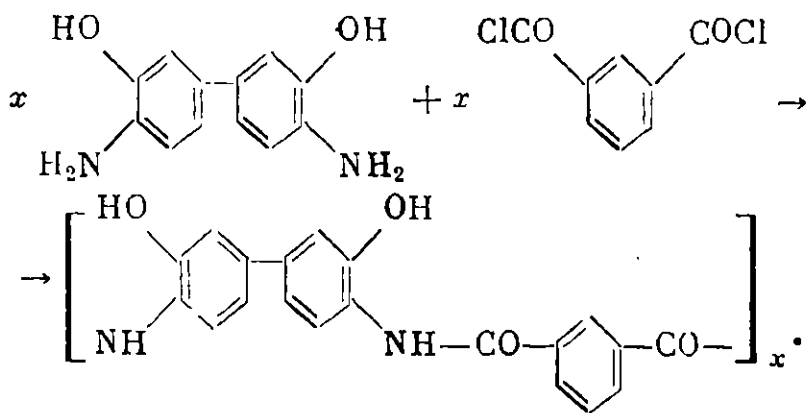
1 — окиси метилди-(*п*-карбоксифенил)фосфина; 2 — терефталевой;  
3 — адипиновой; 4 — себаценовой

разлагается выше 540° C. Из этого волокна изготовляют термостойкую, прочную бумагу. Бумага, изготовленная на бумагоделательной машине из ароматических полиамидов, называется омекс. При 200° C в течение нескольких недель не происходит никакого понижения прочности этой бумаги. Она может применяться в качестве электроизоляции при 180° C и выше. Омекс был ранее известен под названием НТ-1.

Сообщается также о выпуске нового термостойкого волокна найлон-6Т, получаемого прядением полигексаметилентерефталамида [202]. Этот полимер получают поликонденсацией соли гексаметилендиамина и терефталевой кислоты [203]. Прядение волокна осуществляют, применяя в качестве растворителя концентрированную серную кислоту [204].

Очень термостойкий полимер получили Кубота и Наканиси [233], действуя хлорангидридом изофталевой кислоты на 3,3'-диоксибензидин

по реакции:

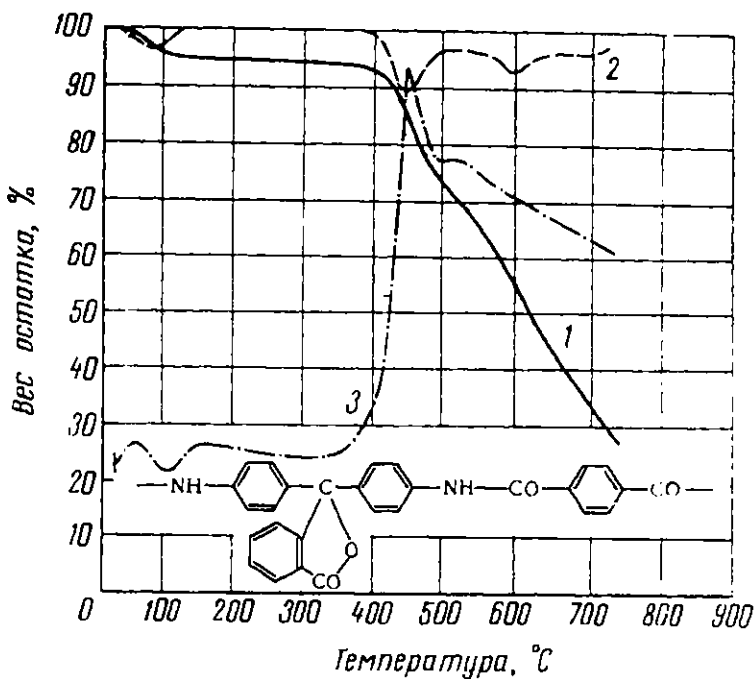


Полученные полиоксиами́ды растворяются в диметилацетамиде, плавятся при 540–550° С и при нагревании превращаются в полибензоксазолы.

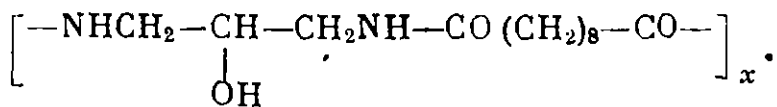
**Рис. 95.** Термогравиметрический анализ полиамида терефталевой кислоты и анилинфталейна [129]:

1 — динамический термогравиметрический анализ; 2 — дифференциальный термогравиметрический анализ; 3 — дифференциальный термический анализ

Скорость нагрева 3,7 град/мин

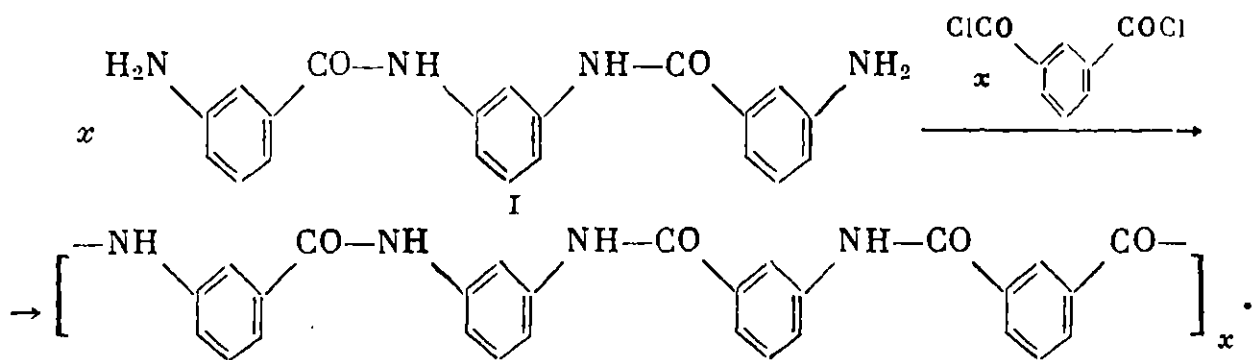


Полиамид, полученный из 1,3-диаминопропанола-2 и себадиновой кислоты, имеет строение [228]



Интересной особенностью этого полиамида является наличие свободных гидроксильных групп, благодаря которым он способен к различным химическим превращениям. Он размягчается при 185° С, однако при дальнейшем нагревании температура размягчения постепенно возрастает и, наконец, полиамид превращается в неплавкий и нерастворимый полимер вследствие структурирования полимера за счет образования эфирных связей [228].

Получены [36] термостойкие смешанные полиамиды с регулярным расположением различных звеньев в макромолекуле, исходя из диаминнов типа I и дихлорангидридов дикарбоновых кислот в растворе N,N-диметилацетамида по реакции



В табл. 61 приведены исходные вещества и свойства полученных из них регулярных полиамидов [234]. Из данных этой таблицы видно, что наиболее высокой температурой плавления отличаются полиамиды, содержащие только *п*-фениленовые звенья в цепи. Введение *м*-фениленовых звеньев и особенно наличие заместителей у атомов азота в амидных группах снижает температуру плавления.

Т а б л и ц а 61

Свойства регулярных смешанных полиамидов

Формула диаминa	Хлорангидрид кислоты	T. пл., °C *
<p>N,N'-<i>м</i>-фенилен-бис-(<i>м</i>-аминобензамид)</p> <p>То же</p> <p>»</p> <p>»</p>	<p>изофталевой</p> <p>терефталевой</p> <p>2,6-нафталиндикарбоновой</p> <p>4,4'-дibenзойной</p> <p>изофталевой</p>	<p>43<sup>1)</sup></p> <p>&gt;430</p> <p>&gt;500</p> <p>435</p> <p>475</p>
<p>N,N'-<i>м</i>-фенилен-бис-(<i>п</i>-аминобензамид)</p> <p>То же</p>	<p>терефталевой</p> <p>изофталевой</p>	<p>490</p> <p>460</p>
<p>N,N'-<i>п</i>-фенилен-бис-(<i>м</i>-аминобензамид)</p> <p>То же</p>	<p>терефталевой</p> <p>изофталевой</p>	<p>467</p> <p>500</p>
<p>N,N'-<i>п</i>-фенилен-бис-(<i>п</i>-аминобензамид)</p> <p>То же</p>	<p>терефталевой</p> <p>изофталевой</p>	<p>500</p> <p>265</p>
<p>N,N'-диметил-<i>п</i>-фенилен-бис-(<i>м</i>-аминобензамид)</p> <p>То же</p>	<p>терефталевой</p>	<p>300</p>

\* Определена с помощью ДТА.

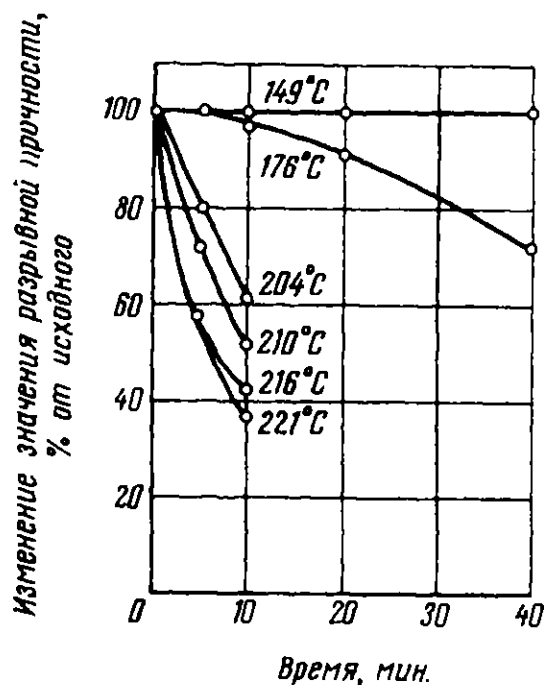
Алифатические полиамиды сравнительно легко окисляются при высоких температурах. Ароматические и гидроароматические полиамиды значительно устойчивее к окислению; они сравнительно устойчивы при нагревании на воздухе.

Отмечено, что термическая обработка полиамидов приводит к понижению содержания аминогрупп (более медленному в атмосфере азота и более быстрому на воздухе). Молекулярный вес полиамидов заметно понижается при нагревании их на воздухе и не изменяется, а часто даже увеличивается, при термообработке в атмосфере азота [235].

При термоокислительной деструкции полиамида на воздухе число карбоксильных групп не изменяется, а число аминогрупп падает. Отсюда следует, что сшивание цепей полиамида не связано с конденсацией за счет концевых карбоксильных групп, число которых не уменьшается.

При нагревании полиамидов на воздухе происходит падение механической прочности тем более значительное, чем выше температура обработки [236]. На рис. 96 показано изменение прочности полиамидного волокна (найлон-66) при действии различных температур на воздухе. Из этого рисунка видно, что повышение температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  эквивалентно увеличению длительности прогрева на 50%. В результате термической обработки на воздухе в течение 10 мин. у полиамидных волокон снижается их равновесная влажность от исходной 3,4—3,7 до 2,4%. Это происходит вследствие повышения степени кристалличности при высоких температурах, так как, очевидно, только аморфные области, поглощают влагу.

Рис. 96. Влияние температуры и продолжительности термической обработки на воздухе на разрывную прочность нитей из найлон-66 [236]

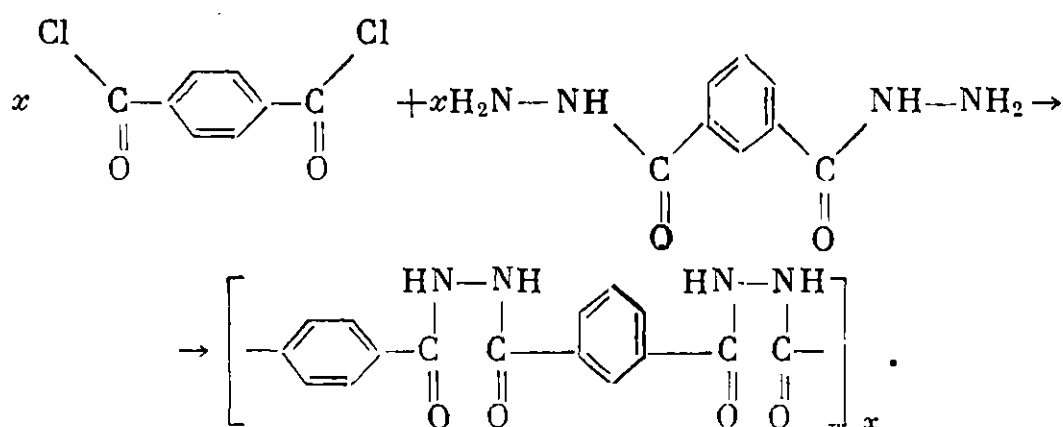


Валентайн [235] считает, что каждая амидная группа адсорбирует 0,57 молекул воды, следовательно, полностью аморфный полиамид будет содержать 9% воды. В этом случае 4% влаги соответствуют содержанию 44% аморфной и 56% кристаллической фазы у исходных и 27% аморфной и 72% кристаллической фазы у термически обработанных образцов полиамида.

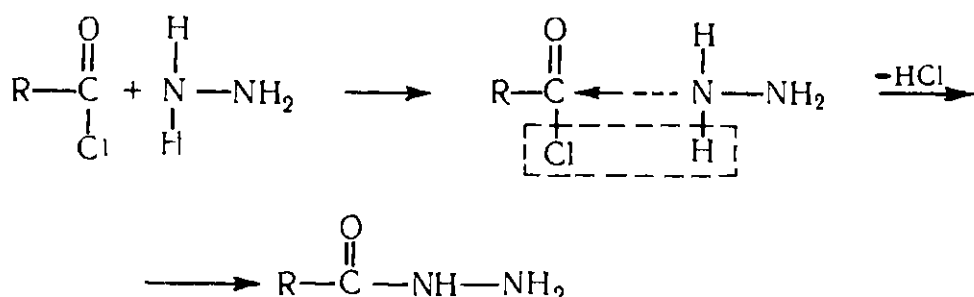
Стойкость к гидролизу зависит от строения полиамидов. Ароматические полиамиды гидролизуются труднее, чем алифатические.

В этом разделе нами будут рассмотрены линейные производные гидразина — полигидразиды. Полигидразиды можно рассматривать как полиамиды, полученные из гидразина и дикарбоновых кислот. Полигидразиды получают при реакции гидразина, дигидразинов или дигидразидов с дикарбоновыми кислотами и их производными, такими, как хлорангидриды или эфиры.

Чаще всего их получают при реакции хлорангидридов дикарбоновых кислот с дигидразидами дикарбоновых кислот в растворе гексаметилфосфорамида [237—239]



Образование полигидразидов происходит в результате нуклеофильной атаки атома азота гидразина или дигидразида на атом углерода карбоксильной группы:



Полигидразиды могут быть получены также при нагревании дифениловых эфиров дикарбоновых кислот с безводным гидразином или дигидразидами в диметилформамиде при 110—150° С [247]. При этом получают сравнительно низкомолекулярные полигидразиды, которые затем при поликонденсации в расплаве дают высокомолекулярные полиоксадиазолы [247].

Ароматические полигидразиды растворимы в диметилсульфоксиде, а также в диметилформамиде. Наиболее высокоплавкими являются политерефталогидразид (т. пл.  $>400^{\circ}\text{C}$ ) и регулярный политерефтало-/изофталогидразид (т. пл.  $375^{\circ}\text{C}$ ). Эти температуры, однако, не являются истинными температурами плавления, так как начиная с  $280^{\circ}\text{C}$  полигидразиды отщепляют воду и превращаются в полиоксадиазолы.

Полигидрази́ды легко энолизируются, особенно в присутствии оснований, приобретая желтую окраску. С солями ме-

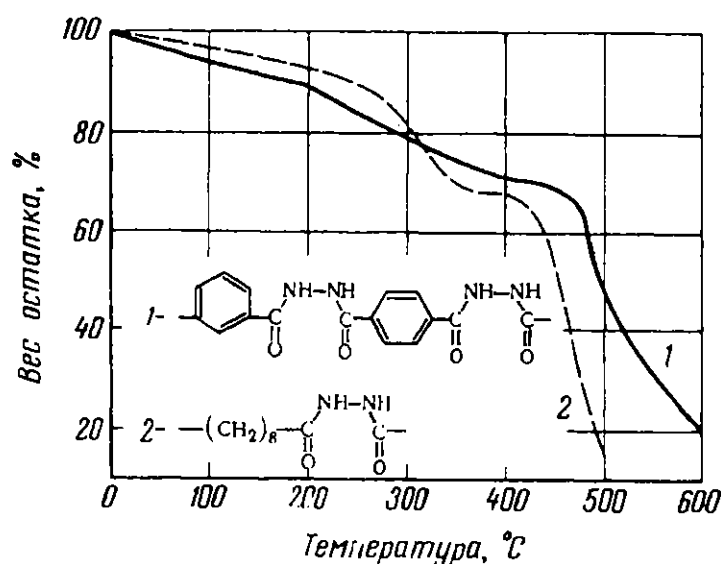


Рис. 97. Динамический термогравиметрический анализ полигидразидов [240]:

1 — полигидразид изофталевой кислоты; 2 — полигидразид себаценовой кислоты

таллов (Ni, Ca, Ag, Pb) полигидразиды образуют хелатные соединения, которые также являются термостойкими полимерами, не превосходя, однако, исходные полигидразиды.

При действии анилина в присутствии полифосфорной кислоты полигидразиды образуют полифенилтриазолы (см. стр. 285). На рис. 97 приведены результаты термогравиметрического анализа ароматического и алифатического полигидразидов. Из приведенных кривых видно, что полигидразиды начинают терять в весе при температуре, лежащей ниже 100°С. При этом происходит отщепление воды и образование полиоксадиазолов. Образующиеся при этом ароматические полиоксадиазолы являются более стабильными, чем алифатические [240].

На рис. 98 приведена термогравиметрическая кривая для полигидразида изофталевой кислоты [241]. На участке АВ происходит отщепление воды, а на участке СДЕ — распад полиоксадиазола.

В табл. 62 приведены описанные в литературе полигидразиды и даны их температуры размягчения.

Как видно из табл. 62, наиболее термостойкими являются ароматические полигидразиды, например полигидразиды терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот.

Полигидразиды способны образовывать волокна и пленки. Полигидразиды из алифатических дигидразинов обладают каучукоподобной эластичностью [238]. На рис. 99 приведены механические свойства волокна из полигидразида изофталевой кислоты [237, 238].

### ПОЛИГИДРАЗОНЫ

Полигидразоны получают при действии дигидразинов, дигидразидов, дисемикарбазидов и аналогичных соединений, содержащих две группы —NH—NH<sub>2</sub>, на диальдегиды или дикетоны по реакции, в общем виде выражаемой уравнением [248—250]

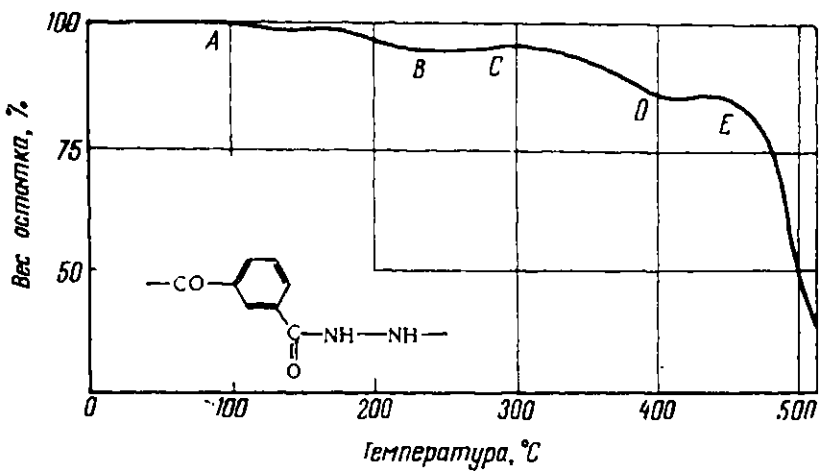
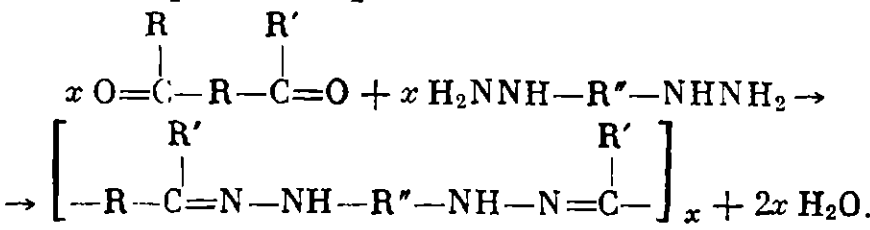


Рис. 98. Динамический термогравиметрический анализ полигидразида изофталевой кислоты [241]

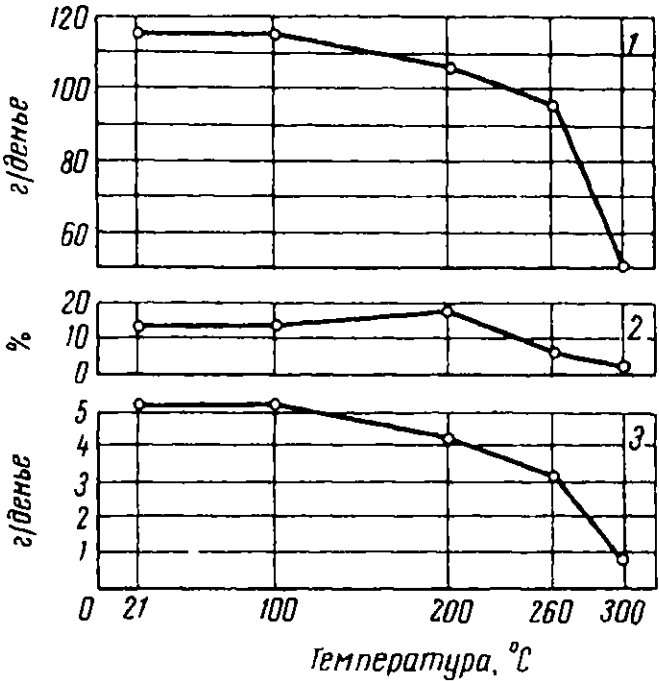


Рис. 99. Механические свойства полигидразида изофталевой кислоты при повышенных температурах [238]

1 — начальный модуль, г/денье; 2 — удлинение, %; 3 — удельная прочность, г/денье

Температура размягчения полигидразидов

Гидразин или дигидразид	Хлорангидрид декарбоновой кислоты	Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
Гидразин	изофталевой		>350	[237—241, 243]
»	терефталевой		400; >350 (разл.)	[237, 238, 241, 243]
»	2,5-фурандигидкарбоновой		300	[241]
»	4,4'-дифенилдигидкарбоновой		400	[241]
»	4,4'-дифенилоксидигидкарбоновой		330	[241]
»	2,6-пиразиндигидкарбоновой		280; 350	[238, 241]
»	2,5-пиридиндигидкарбоновой		370	[238]
»	павелевой		380	[237]
»	адипиновой	$-(CH_2)_4-CO-NH-NH-CO-$	328; 300—305	[237, 243]
»	азелаиновой	$-(CH_2)_7-CO-NH-NH-CO-$	215; 285—298	[237, 243]
»	себациновой	$-(CH_2)_8-CO-NH-NH-CO-$	280	[237, 240, 243, 244]
»	1,9-нонандигидкарбоновой	$-CO-(CH_2)_8-CO-NH-NH-$	257—263	[243]

Гидразин или дигидразид	Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
Гидразин	1,10-декандикарбоновой	$-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-$	265—270	[243]
»	ундекандикарбоновой	$-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	485	[237]
»	гексадекандикарбоновой	$-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	—	[237]
Дигидразид янтарной кислоты	азелаиновой	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	348	[240]
То же	адипиновой	$-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	285	[237]
»	гексагидротерефталевой	$-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\langle \text{H} \rangle-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	300	[237]
Дигидразид азелаиновой кислоты	щавелевой	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	265, 320	[237]
То же	себаценовой	$-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	280	[237]
Дигидразид себаценовой кислоты	щавелевой	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	300	[237]
То же	янтарной	$-\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	300	[237]
Дигидразид адипиновой кислоты	азелаиновой	$-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	300	[237]
То же	себаценовой	$-(\text{CH}_2)_4-(\text{O}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-$	295, 325	[237]
»	бис-N,N'-(карбоксидифенилметил)-фумарамид	$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{NH}-\text{NH} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\    \quad \quad   \quad \quad   \\  -\text{CH}=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{NHCO}- \\    \quad \quad   \quad \quad    \quad \quad   \\  \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $	270	[245]
»	бис-N,N'-(карбоксидифенилметил)-адипинамид	$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{NH}-\text{NH} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\    \quad \quad   \quad \quad   \\  -(\text{CH}_2)_4-\text{CONH}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{NHCO}- \\    \quad \quad   \quad \quad    \quad \quad   \\  \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $	345	[245]



Гидразин или дигидразид	Хлорангидрид декарбовой кислоты	Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
Дигидразид изоталевой кислоты	2,5-дихлортерефталевой		390; >400	[233, 240]
То же	3-бутилизофталевой		320	[233]
»	2,6-пиразиндикарбовой		380	[238]
»	2,6-пиридиндикарбовой		380	[240]
»	2,5-пиридиндикарбовой		315; 345	[233, 241]
»	4,4'-ди[карбокси-фениловый] эфир декандиола адипиновой		205	[240]
»			290	[237, 240]
»	2,6-нафталиндикарбовой		375	[238]

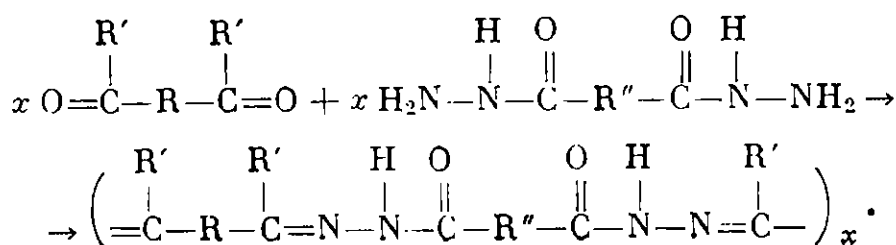
Гидразин или дигидразин	Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
Дигидразид изофталевой кислоты	3-хлоризофталевой		350	[238]
То же	гексагидротерепфталевой		320	[240]
»	себаценовой		260	[237, 240]
»	угольной		290; 325; 350	[237, 238, 240]
»	терефталеной		390; 400	[238, 240, 241]
»	2,5-фурандикарбоновой		280	[241]
»	4,4'-дифенилдикарбоновой		400	[241]
»	4,4'-дифенилоксидикарбоновой		300	[240, 241]

Гидразин или дигидразид	Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
Дигидразид терефталевой кислоты	4,4'-дифенилдикарбоновой		400	[241]
То же	2,5-пиридиндикарбоновой		400	[241]
»	4,4'-дифенилоксидикарбоновой		380	[241]
»	бис-N,N'(карбокси-дифенилметил)терефталамид		360	[245]
»	адипиновой		300; 315	[237]
»	азелаиновой		320	[237]
Дигидразид 2,6-пиразиндикарбоновой кислоты	угольной		380	[237]
Дигидразид гексагидроизофталевой кислоты	изофталевой		320	[237]
Дигидразид 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты	4,4'-дифенилоксидикарбоновой		335	[241]

Таблица 62 (окончание)

Гидразин или дигидразид	Хлорангидрид дикарбоновой кислоты	Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
Дигидразид 3,5-пиридиндикарбоновой кислоты	2,5-пиридиндикарбоновой		350	[238]
Дигидразид 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты	2,6-пиридиндикарбоновой		350	[238]
Дигидразид 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты	угольной		350; 360	[237, 238]
Дигидразид 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты	2,5-тиофендикарбоновой		360	[238]
1,6-Дигидразилгексан	дифенилдиизинат	$-(CH_2)_6-NH-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-NH-$	105—110	[246]
То же	дифенилтерефталат	$-(CH_2)_6-NH-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-NH-$	192—200	[246]
»	дифенилизофталат	$-(CH_2)_6-NH-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-NH-$	116—126	[246]
»	дифенилдигликолинат	$-(CH_2)_6-NH-NH-CO-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-CO-NH-NH-$	113—120	[246]

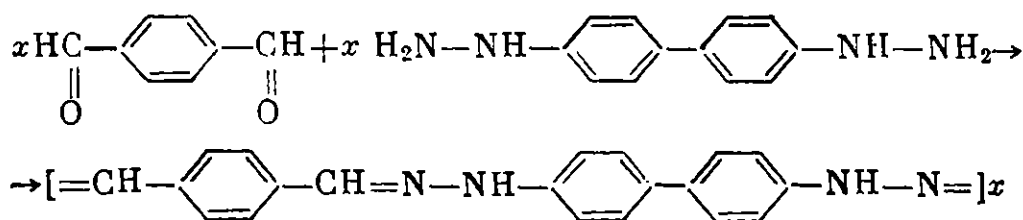
Поликонденсацией дигидразидов изофталевой, себаценовой и адипиновой кислот с терефталевым и глутаровым альдегидами, а также с 2,5-гександионом и *n*-диацетилбензолом Михель и Марфи [250] получили ряд полиацилгидразонов по реакции



Реакцию конденсации эквимолекулярных количеств дигидразида и дикарбонильного соединения проводили при комнатной температуре в тщательно очищенных растворителях при перемешивании. В качестве растворителей применяли гексаметилфосфамид, диметилсульфоксид или диметилформамид.

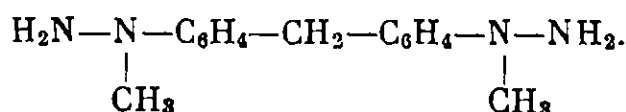
Из полимеров, полученных с терефталевым альдегидом, только полимеры, приготовленные со смесью различных дигидразидов, растворимы в гексаметилфосфамиде и трифторуксусной кислоте. Такие сополимеры аморфны (по рентгенограмме) в отличие от кристаллических полимеров, полученных на основе только одного из гидразидов, и имеют более низкие температуры плавления. Из растворов сополимеров были отлиты пленки.

Исследована гидролитическая и термическая стабильность полимера из терефталеевого альдегида и смеси (1 : 1) гидразидов изофталевой и адипиновой кислот [250]. Выдержка полимера в течение трех суток в воде при 97° С снижает приведенную вязкость от 1,31 до 0,86 (в диметилсульфоксиде), выдержка в течение шести суток на воздухе при 180° С снижает вязкость до 0,90. Коршак и Пожилцова [249] получили высокоплавкие полигидразоны действием *n,n'*-дигидразилдифенила на диацетил, ацетилацетон или терефталевый альдегид по реакции:



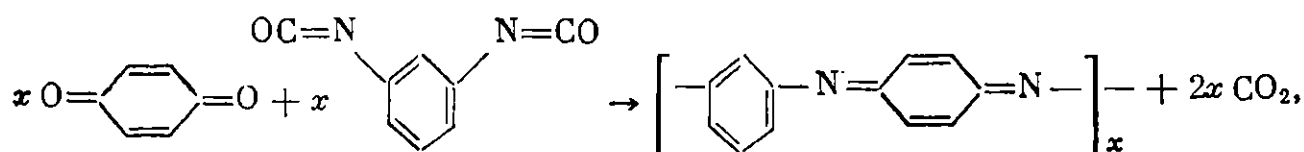
Описанные в литературе полигидразоны и их температуры плавления приведены в табл. 63.

Коршак и Матвеева [254] для синтеза полигидразонов применили также дигидразины, содержащие метильную группу у атома азота:



Поликонденсация таких дигидразинов с ацетилацетоном приводит к образованию низкомолекулярных продуктов, а в случае хинонов происходит восстановление последних в гидрохиноны [254].

При реакции хинонов с диизоцианатами получены полимеры, которые

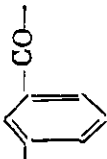
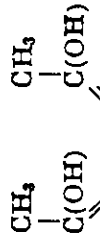
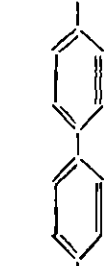
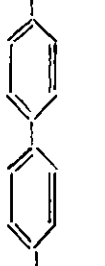
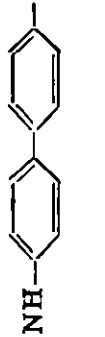


обладают полупроводниковыми свойствами [255].

Температура плавления полигидразонов

Исходные вещества		Формула звена	Т. пл., °С	Литературная ссылка
Дикарбонильное соединение	Дигидразид нислоты (молярное соотношение дигидразидов)			
Терефталевый альдегид	изофталевой		368	[250]
То же	адипиновой		300	[250]
»	себациновой		300	[250]
»	Изофталевой и адипиновой 0,9 : 0,1 0,75 : 0,25 0,5 : 0,5		300 300 300	[250] [250] [250]
Глутаровый альдегид	изофталевой		262	[250]
То же	изофталевой и адипиновой (0,5 : 0,5)		175	[250]
п-Диацетилбензол	изофталевой		—	[250]
2,5-Гександион	изофталевой		—	[250]
4,4'-Диацето-ацетилдифенил-оксид	адипиновой		185	[251, 252]
4,4'-Диацето-ацетил-1,2-п-дифенилэтан	»		156	[251, 252]

Таблица 63 (окончание)

Исходные вещества		Формула звена	Т. пл., °C	Литературная ссылка
Дикарбонильное соединение	Дигидразид кислоты, молярное соотношение дигидразидов)			
Себацилдиацетон	адипиновой	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{--NH--N=}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{N} \end{array}\text{--NH--CO--}(\text{CH}_2)_4\text{--CO--}$	65	[251, 252]
4,4'-Диацетил-1,2-п-дифенилэтан	изофталевой	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ $\text{--NH--N=}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{N} \end{array}\text{--NH--CO--}$ 	250	[251]
1,1,2,2-Тетраацетилэтан	адипиновой	 $\text{--NH--N=}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{C} \end{array}\text{--CH}_3$ $\text{C}=\text{N--NH--CO--}(\text{CH}_2)_4\text{--CO--}$	165	[251, 253]
1,1,3,3-Тетраацетилпропан	»	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ $\text{C}=\text{N--NH--CO--}(\text{CH}_2)_4\text{--CO--}$	160	[251, 253]
Диацетил	4,4'-дигидразилдифенил		Не плав.	[249]
Ацетилацетон	То же		320	[249]
Терeftалевый альдегид	»		205	[249]

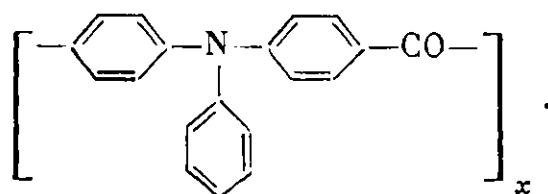
## ДРУГИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Кроме полиамидов, полигидразидов и полигидразонов имеются другие типы азотсодержащих полимеров. К их числу принадлежат полиамины, полиуретаны, полишиффовые основания, полиазосоединения, полимеры нитрилов монокарбоновых кислот и полимеры пиридина, хинолина и нитросоединений. Все эти группы полимеров представлены лишь небольшим числом термостойких полимеров.

### Полиамины

Полиамины с алифатическими звеньями являются, как правило, низкоплавкими веществами. Только ароматические полиамины имеют более высокие температуры размягчения.

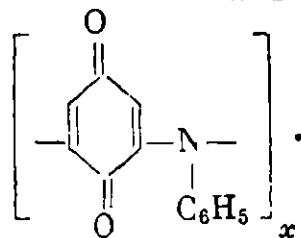
При конденсации трифениламина с фосгеном в присутствии хлористого алюминия образуется полимер, плавящийся при 189—245° С строения [256]:



Ряд ароматических полиаминов был синтезирован Берлиным и Матвеевой [165, 257].

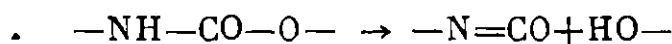
Полифениленамины получены Кохером и Деттом [258] при нагревании *n*-хлоранилина в присутствии меди.

Известный краситель анилиновый черный является полимером, содержащим анилино-хиноновые звенья общей формулы [259]:



### Полиуретаны

Полиуретаны представляют многочисленную группу полимеров, весьма важных и широко применяемых в различных областях техники [260]. Однако среди них известно очень мало представителей с достаточно высокой термостойкостью. Это объясняется тем, что уретановая группировка легко диссоциирует при температурах выше 200° С по реакции

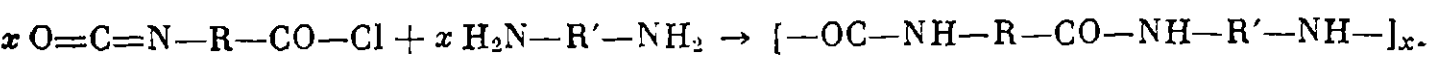


Для изучения термических свойств ряда полиэфируретанов Слэйд и др. [261] провели дифференциальный термический и термогравиметрический анализы. Полученные данные показывают, что полимеры устойчивы до температуры плавления, выше которой часто наблюдалась окислительная деструкция. Деполимеризация полиэфируретанов начиналась при более высоких температурах. Так, полиуретан, полученный ими на основе простого полиэфира, дифенилметандиизоцианата и алифатического диамина при нагревании со скоростью 11 град/мин в атмосфере азота плавился при 260° С; при 280° С начиналась окислительная деструкция полимера за счет оставшегося в нем воздуха; при 325° С начинается час-



тичная деструкция вследствие разложения изоцианата, а деполимеризация наблюдалась при температуре выше 400° С [261]. Полиуретан на основе сложного полиэфира, дифенилметандиизоцианата и ароматического диамин плавился при 320° С; окисление начиналось при 310° С; деструкция за счет разложения изоцианата при 365° С и деполимеризация при температуре выше 400° С [261]. Полиуретаны на основе сложных полиэфиров, толуилендиизоцианата и ароматического диамин плавилась при 250—265° С; далее начиналась окислительная деструкция; разложение наблюдалось при температуре около 400° С [261].

Хлориды изоцианатокарбоновых кислот при реакции с диаминами образуют полиамидоуретаны по следующей схеме:



Полученные полимеры имеют высокие молекулярные веса, образуют пленки и плавятся при достаточно высоких температурах.

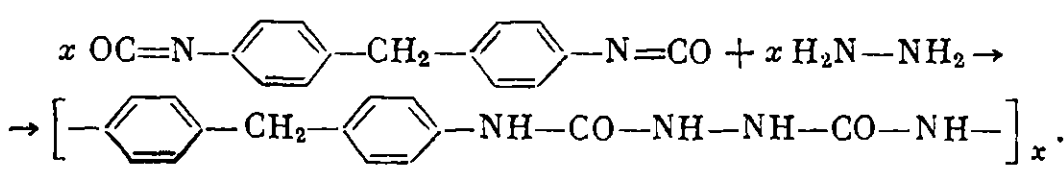
В табл. 64 приведены некоторые термостойкие полиуретаны.

Т а б л и ц а 64

Термостойкие полиуретаны [262]

Изоцианат	Диамин или диол	Формула звена	Т. пл., °С
ε-Изоцианато-бензоилхлорид	Пиперазин	$-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	>330
ε-Изоцианато-капроилхлорид	То же	$-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-$	270
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	транс-1,2-Диметил-олциклопропан	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}- \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$ $-\text{NH}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CH}_2-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{NH}-\text{COO}-$	290

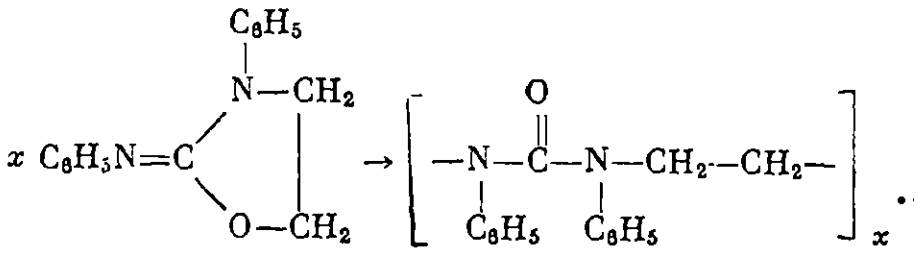
Кемпбелл с сотр. [263] получали полимеры реакцией диизоцианатов с дигидрамидами дикарбоновых кислот или гидразин по реакции:



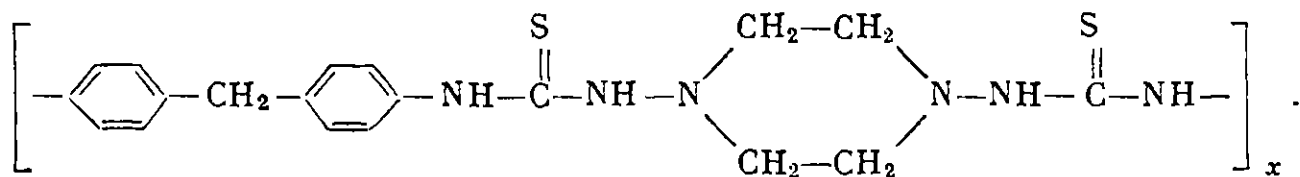
Полимер размягчается при 300° С и образует пленки и волокна.

### Полимоочевины

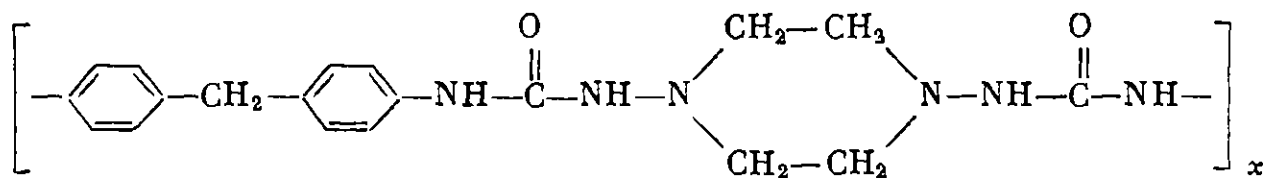
Поли-N,N'-дифенилэтиленмочевина образуется при полимеризации N,N'-дифенилэтиленмочевины в присутствии эфирата фтористого бора [264]:



Полимер плавится при 350—353° С, растворяется в м-крезоле.  
Томик и др. [265] получили полииосемикарбазид строения



Этот полимер может образовывать комплексы с медью и другими металлами. Аналогично построенные полисемикарбазиды



не образуют комплексов с металлами.

### Полишиффовы основания

Из азулен-1,3-дикарбоксальдегида и терефталевого альдегида с различными аминами были получены полишиффовы основания [266]. На рис. 100 приведены термогравиметрические кривые для полученных полимеров. Как видно из этого рисунка, полишиффовы основания являются сравнительно термостойкими полимерами и начинают разла-

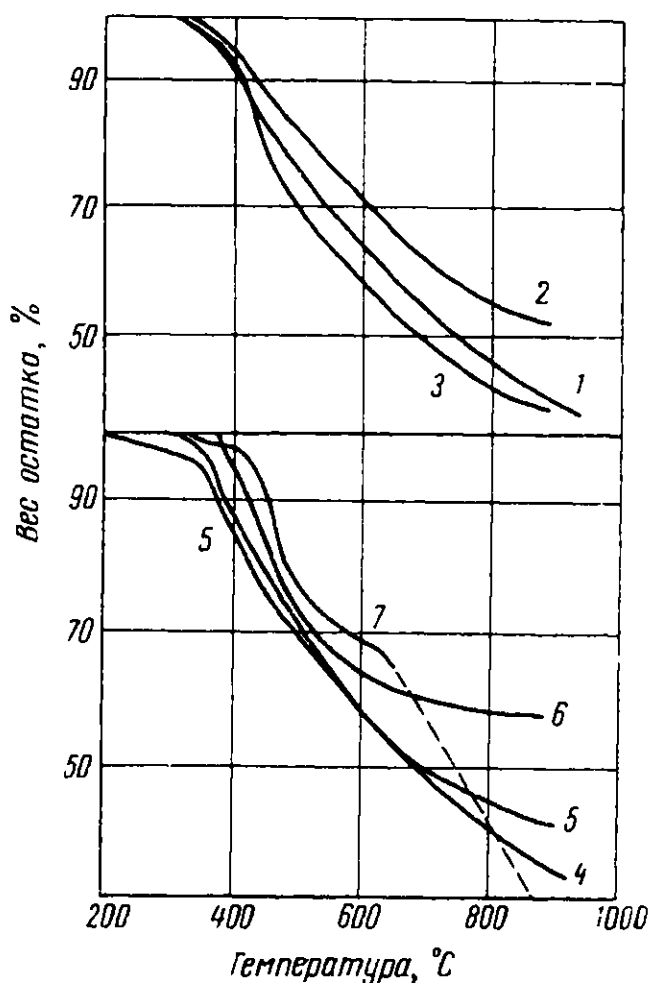


Рис. 100. Динамический термогравиметрический анализ полишиффовых оснований [266]

Номера кривых соответствуют номерам в табл. 65.

Пунктирная линия — среднее из двух опытов

Скорость нагрева 6 град/мин, в вакууме

## Индекс термической стабильности (IPDT) для некоторых полицифровых оснований

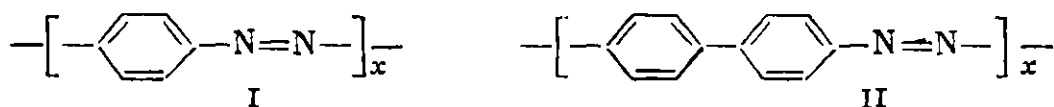
№ п. п.	Полимер	IPDT
1	$\left[ =N-\text{C}_6\text{H}_5-N=CH-\text{Ind}-CH= \right]_x$	550
2	$\left[ =N-\text{C}_6\text{H}_4-N=CH-\text{Ind}-CH= \right]_x$	555
3	$\left[ =N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-N=CH-\text{Ind}-CH= \right]_x$	530
4	$\left[ =N-\text{Naph}-N=CH-\text{Ind}-CH= \right]_x$	515
5	$\left[ =N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-N=CH-\text{Ind}-CH= \right]_x$	520
6	$\left[ =N-(\text{CH}_2)_6-N=CH-\text{Ind}-CH= \right]_x$	515
7	$\left[ =N-\text{C}_6\text{H}_5-N=HC-\text{C}_6\text{H}_4-CH= \right]_x$	605

гаться около 400° С. В табл. 65 приведены значения индекса термической стабильности (IPDT) для ряда полиишффовых оснований [266].

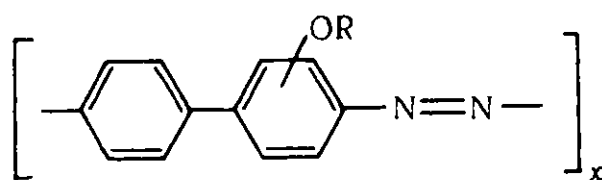
Из табл. 65 видно, что наиболее термостойкими являются полимеры на основе терефталевого альдегида и *m*-фенилендиамин и *p*-фенилендиамин.

### Полиазосоединения

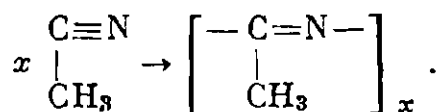
Полиазофенилен (I) и полиазодифенилен (II) представляют собой черные негорючие порошки, которые не размягчаются до 650° С [267, 268]. Эти полимеры содержат систему сопряженных связей:



Реакцией полирекомбинации были получены замещенные полиазобензолы, которые обладают термостойкостью до 600° С [269]:



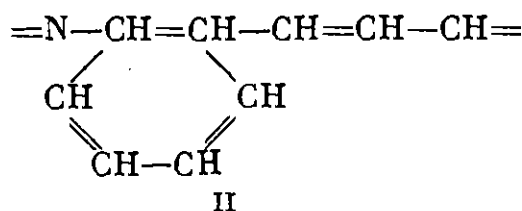
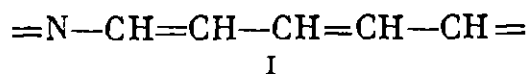
Каргин и сотр. [270] получили интересные полимеры с системой сопряженных связей при полимеризации ацетонитрила в присутствии хлоридов металлов:



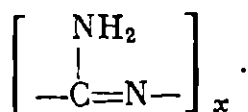
Полимеры нитрилов оказались полупроводниками и обладают высокой термостойкостью [270, 271].

Полимеры пиридина получили впервые Кабанов, Зубов, Ковалева и Каргин [272] в 1963 г.

Полимеры пиридина (I) и хинолина (II) получают при полимеризации мономеров с помощью хлористого цинка, протекающей с раскрытием шестичленного ароматического гетероцикла:



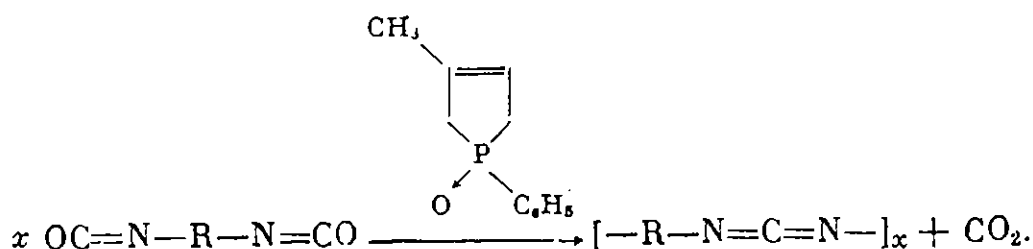
Они представляют собой твердые темного цвета термостойкие порошки [273]. При нагревании мочевины с хлористым цинком образуется полицианамид строения [274]



Он не разлагается до 500° С, растворяется в сильных кислотах.

## Поликарбодимиды

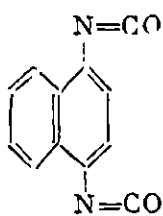
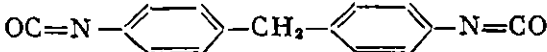
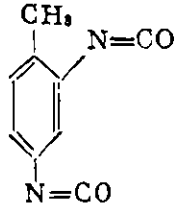
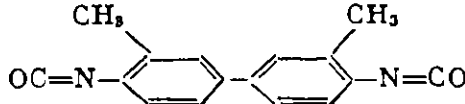
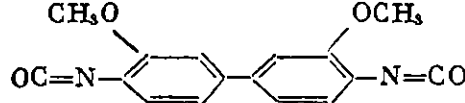
Лиман [275] получил ряд поликарбодимидов поликонденсацией в растворе ароматических и алифатических диизоцианатов в присутствии 1-фенил-3-метил-3-фосфолен-1-оксида:



В табл. 66 приведены температуры плавления некоторых из полученных полимеров.

Т а б л и ц а 66

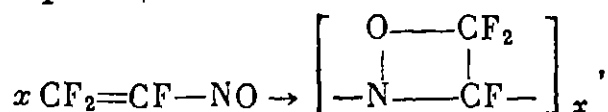
Свойства поликарбодимидов [275]

Исходный диизоцианат	Т. пл. полимера, °C
	>350
	281
	237
	200
	206

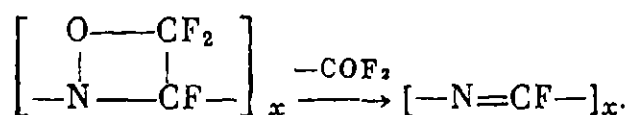
## Полинитрозосоединения

Недавно получен новый тип полимеров, содержащих в макромолекуле перфторалкильные группы и связь  $-\text{O}-\text{N}-$  [50]. Эти полимеры получают сополимеризацией перфторалкилнитрозосоединений с фторированными этиленами; они привлекают внимание наличием эластических свойств и высокой химической устойчивостью. Так, сополимер трифторнитрозо-метана и тетрафторэтилена состоит из повторяющихся звеньев  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{N}(\text{CF}_3-\text{O}-)$ . Он растворим в хлорфторуглеводородах, сохраняет эластичность до  $-30^\circ\text{C}$ , т. стекл.  $-51^\circ\text{C}$ . Устойчив при нагревании на воздухе до  $180^\circ\text{C}$ , но при нагревании до  $210^\circ\text{C}$  разлагается с выделением  $\text{CF}_3-\text{N}=\text{CF}_2$  и  $\text{COF}_2$  [276]. Этот полимер вулканизуется перекисью бензоила [277]. Гомополимер трифторнитрозоэтилена устойчив до

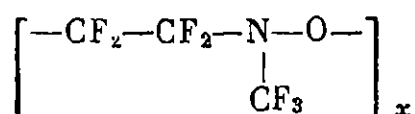
400° С и получается по реакции



Он является эластомером и очень устойчив к действию азотной кислоты [278]. При нагревании до 400° С отщепляется  $\text{COF}_2$  и образуется полимер следующего строения:

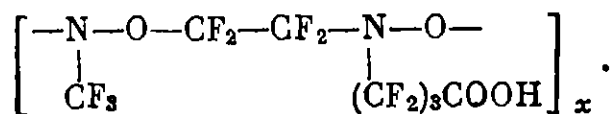


Сополимер тетрафторэтилена с трифторнитрозоэтиленом



растворим во фторированных углеводородах и нерастворим в углеводородах. Температура стеклования полимера  $-51^\circ \text{C}$ . Полимер совершенно не горюч. Под действием аминов деструктируется или сшивается [279]. Вулканизируется триэтилететрамином.

Из тетрафторэтилена и трифторнитрозоэтилена получен тройной сополимер, содержащий свободные карбоксильные группы за счет добавления нитрозоперфторпропионовой или нитрозоперфтормасляной кислот [279]. Сополимер имеет строение



Молярное соотношение мономеров 48 : 50 : 2. Введение остатков кислоты приводит к улучшению прочности при растяжении. Может вулканизоваться слоями металлов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Wittbecker, H. K. Hall, T. W. Campbell. J. Am. Chem. Soc., 82, 1218 (1960).
2. C. Case, C. C. Todd. J. Polymer Sci., 58, 633 (1962).
3. В. В. Коршак, Г. Д. Крылова, И. В. Каменский, В. К. Комлев. Авт. свид. 166485 (1963); Бюлл. изобр., № 22, 58 (1964).
4. R. N. Lewis. Plast. Inst. Trans. and J., 31, N 94, 97 (1950).
5. M. Budnowski. Kunststoffe, 55, 641 (1965).
6. J. J. Madden, A. S. Burhans, C. F. Pitt. Adhesives Age, 8, 22 (1965).
7. Chem. Engng, 71, N 6, 110 (1964).
8. Chem. Engng, 71, N 14, 92, 94 (1964).
9. G. J. Barenholtz, J. E. Rutzler, E. G. Bobalek. Ind. Engng Chem. Product Res. Development, 2, 270 (1963).
10. С. Л. Лубина, И. М. Гурман, Н. Ф. Миронова, В. В. Климкина. Пласт. массы, № 2, 15 (1965).
11. G. A. Trigaux. Mod. Plast., 38, 147 (1960).
12. R. N. Lewis. British Plast., 35, 580 (1962).
13. H. Batzer, D. Porret, F. Lohse. Makromol. Chem., 91, 195 (1966).
14. B. Stark. Makromol. Chem., 59, 97 (1963).
15. M. Lidarik, J. Reterka, S. Stary. Kunststoff-Rdsch., 13, N 2, 61 (1966).
16. Lieng-Huang Lee. J. Appl. Polymer Sci., 9, 1981 (1965).
17. Л. К. Соловьева, В. В. Коршак, И. В. Каменский, А. А. Аскадский. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 42, 110 (1963).
18. E. S. Lo. Ind. Engng Chem., 52, 319 (1960).
19. З. М. Мещерякова, Л. И. Гордон, И. В. Стульникова. Лакокрасочные материалы и их применение, № 6, 3, 1961.
20. P. Castan, Cl. Gardillon. Dtsch. Farben-Z., 16, N 12, 532 (1962).
21. S. M. Cohen, E. Lavin. J. Appl. Polymer Sci., 6, 503 (1962).

22. C. Da Chow, R. M. Fitch. International Symposium on Macromolecular Chemistry. Prague, 1965, Preprint P576.
23. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Я. А. Сурна, Р. Я. Перникис. Высокомол. соед., 5, 1593 (1963).
24. W. K. Busfield, E. Whalley. Canad. J. Chem., 43, 2289 (1965).
25. G. D. Staffin, Ch. C. Price. J. Am. Chem. Soc., 82, 3632 (1960).
26. W. H. Hunter, F. H. Kathmann. ЖОХ, 7, 2202 (1937).
27. C. J. Kurian, Ch. C. Price. J. Polymer Sci., 49, 267 (1961).
28. G. F. Endres, A. S. Hay, J. W. Eustance. J. Org. Chem., 28, 1300 (1963).
29. Plastics, 1965, 88.
30. A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, J. W. Eustance. J. Am. Chem. Soc., 81, 6336 (1959).
31. Kunststoff-Rdsch, 12, 564 (1965).
32. F. E. Karasz, J. M. O'Reilly. J. Polymer Sci., B3, 561 (1965).
33. H. E. Hoyt, B. D. Halpern, K. C. Tsou, M. Bodnar, W. Tannar. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1633 (1964).
34. M. Dewar, A. James. J. Chem. Soc., 1958, 917.
35. L. Wall. Rubber Wld., 139, 407 (1958).
36. G. Staffin, Ch. C. Price. J. Am. Chem. Soc., 82, 3632 (1960).
37. S. Aftengrat, W. Blackinton, C. Brown. Angew. Chem., 72, 88, 140 (1960).
38. V. C. R. McLoughlin, J. Thrower. Chem. Ind., N 36, 1557 (1964).
39. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright. J. Appl. Polymer Sci., 9, 513 (1965).
40. K. C. Tsou, H. E. Hoyt, B. D. Halpern. J. Polymer Sci., A3, 2009 (1965).
41. H. E. Hoyt, B. D. Halpern, K. C. Tsou, M. Bodnar, W. Tannar. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1633 (1964).
42. J. H. Colden. Сб. докладов на симпозиуме по термостойким полимерам. Лондон, 1960 (на англ. языке).
43. Plast. Technol., 8, N 10, 43 (1962).
44. З. М. Мещерякова, Л. И. Гордон, И. В. Стульникова. Лакокрасочные материалы и их применение, № 6, 8, (1961).
45. J. Gay-Lussak, J. Pelouze. Ann., 7, 40 (1833).
46. R. E. Wilfong. J. Polymer Sci., 54, 385 (1961).
47. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Усп. хим., 23, 314 (1954).
48. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Гетероцепные полиэферы. М., Изд-во АН СССР, 1958.
49. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova. Polyesters. Oxford — London — Edinburg — New York — Paris — Frankfurt. Pergamonn Press, 1965.
50. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, C. J. Willis. Proc. Chem. Soc., 1959, 230.
51. J. C. Montermoso. Rubber Chem. and Technol., 34, 1521 (1961).
52. W. H. Carothers, J. A. Arvin. J. Am. Chem. Soc., 51, 2569 (1929).
53. J. K. Lawrence. Polyester Resins. New York, Reinhold Publishing Corp., 1960.
54. Polyester Handbook. Scoff Bader and Co., 1959.
55. М. Г. Корчевей, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Высокомол. соед., 7, 150 (1965).
56. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчевей, В. И. Кульчицкий. Высокомол. соед., 8, 109 (1966).
57. H. H. Beacham, J. Litwin, C. W. Johnston. Plast. Technol., 9, N 5, 44 (1963).
58. Т. Л. Ренард, В. В. Коршак, И. В. Каменский, Г. М. Цейтлин, В. Ф. Кафанова, Н. Д. Автократова, М. П. Белова. Пластмассы, № 4, 22 (1966).
59. H. Reach, J. L. Thomas. Mod. Plast., 38, N 10, 143 (1960).
60. Х. Рич, И. Л. Томас. Химия и технология полимеров, № 1, 121 (1962).
61. M. Cohen, G. A. Cypher. Ind. Engng Chem., 50, 1541 (1958).
62. А. В. Токарев, С. С. Спасский. Труды Ин-та металлургии УФ АН СССР, вып. 4, 127 (1958).
63. Rev. prod. Chim., 62, 217 (1959).
64. K. Wunsch. Plaste und Kautschuk, 10, 8 (1963).
65. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчевей. Авт. свид. 172312 (1964); Бюлл. изобр., № 13, 17 (1965).
66. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, И. А. Булгакова. Авт. свид. 183386 (1965); Бюлл. изобр., № 13, 77 (1966).
67. J. R. Winfield, J. T. Dickson. Англ. пат. 578079 (1946); Chem. Zbl., 11, 1813 (1947).
68. В. В. Коршак, Т. А. Соболева. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 526.
69. C. S. Marvel, A. Kotch. J. Am. Chem. Soc., 73, 1100 (1951).
70. E. V. Martin, H. Busch. Angew. Chem., 74, 624 (1962).
71. R. C. Graham. Rubber Plast. Age, 39, 969 (1958).
72. Пат. США 2657195; С. А., 48, 1019 (1954).
73. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. М. Беляков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 998.
74. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 637.
75. H. Batzer, G. Fritz. Makromol. Chem., 14, 179 (1954).
76. R. M. Schulken, Jr., R. E. Boly, Jr., R. H. Cox. J. Polymer Sci., 1946C, N 6, 17.

77. W. J. Jackson, Jr., J. R. Caldwell. Ind. Engng Chem. Product Res. Development, 2, 246 (1963).
78. Герм. пат. 277187 (1913).
79. C. J. Fox. J. Polymer Sci., A2, 267 (1964).
80. H. Schnell. Angew. Chem., 68, 633 (1956).
81. K. C. Stueben. J. Polymer Sci., A3, 3209 (1965).
82. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964.
83. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova. Polyesters. Oxford — London — Edinburg — New York — Paris — Frankfurt, Pergamon Press, 1965, p. 448—518.
84. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965, стр. 231.
85. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Усп. хим., 30, 421 (1961).
86. В. В. Коршак. Успехи химии полимеров. М., «Химия», 1966, стр. 448.
87. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Вестник АН СССР, № 6, 72 (1965).
88. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. ДАН СССР, 156, 880 (1964).
89. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 637.
90. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Высокомол. соед., 1, 834 (1959).
91. С. В. Виноградова, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 1, 838 (1959).
92. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Высокомол. соед., 4, 339 (1962).
93. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. Авт. свид. 133222 (1959); Бюлл. изобр., № 21, 47 (1960).
94. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский. Авт. свид. 170661 (1962); Бюлл. изобр., № 9, 77 (1965).
95. М. С. Ажугин, В. В. Коршак, Л. А. Родивилова, С. В. Виноградова, Ю. М. Будницкий, П. М. Валецкий, А. С. Лебедева. Пласт. массы, № 11, 20 (1962).
96. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. С. Лебедева. Авт. свид. 138381 (1960); Бюлл. изобр., № 10, 45 (1961).
97. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, И. П. Антонова-Антипова. Высокомол. соед., 7, 2052 (1965).
98. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova. Chemiefaser-Symposium, 1962. Berlin, Akademie — Verlag, 1963, S. 355.
99. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий. Высокомол. соед., 4, 987 (1962).
100. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчевей, Л. И. Комарова. Высокомол. соед., 7, 457 (1965).
101. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский. Высокомол. соед., 8, 548 (1966).
102. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 637.
103. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Авт. свид. 172492 (1964); Бюлл. изобр., № 13, 71 (1965).
104. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова. Высокомол. соед., 6, 2174 (1964).
105. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова. Высокомол. соед., 7, 322 (1965).
106. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бан-юань. Изв. АН СССР, серия химич. 1964, 1292.
107. Франц. пат. 1163702 (1958).
108. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Высокомол. соед., 1, 834 (1959).
109. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. Высокомол. соед., 7, 1813 (1965).
110. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. Высокомол. соед., 7, 1689 (1965).
111. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Авт. свид. 161916 (1962); Бюлл. изобр., № 8, 58 (1964).
112. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. А. Панкратов. Авт. свид. 167303 (1964); Бюлл. изобр., № 1, 38 (1965).
113. В. В. Коршак, И. Л. Кнунянц, С. В. Виноградова, Н. П. Гамбарян, В. А. Панкратов, Б. Р. Лившиц. Авт. свид. 170662 (1964); Бюлл. изобр., № 9, 77 (1965).
114. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант. Авт. свид. 132399 (1959); Бюлл. изобр., № 19, 53 (1960).
115. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Авт. свид. 140990 (1961); Бюлл. изобр., № 17, 51 (1961).
116. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. С. Лебедева. Авт. свид. 134857 (1960); Бюлл. изобр., № 1, 43 (1961).
117. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. М. Валецкий, А. А. Моисеев, Г. В. Троян, А. Н. Кашеварова. Авт. свид. 140986 (1961); Бюлл. изобр., № 17, 51 (1961).
118. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1649.
119. М. А. Искендеров, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. В. Харламов. Высокомол. соед., 5, 799 (1963).
120. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. А. Искендеров. Высокомол. соед., 4, 345 (1962).



121. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский. Авт. свид. 170661 (1962); Бюлл. изобр., № 9, 77 (1965).
122. Т. С. Князева, В. В. Коршак, А. С. Акутин, М. М. Кулева, С. В. Виноградова, Л. А. Родивилова, П. П. Недопекина, П. М. Валецкий, С. А. Морозова, С. Н. Салазкин. Пласт. массы, № 12, 37 (1962).
123. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг. Высокомол. соедин., 7, 701 (1965).
124. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Г. К. Генкина. Авт. свид. 170668 (1964); Бюлл. изобр., № 9, 68 (1965).
125. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Т. А. Сидоров. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1416.
126. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина. Авт. свид. 170667 (1964); Бюлл. изобр., № 9, 68 (1965).
127. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, С. В. Береза. Авт. свид. 176401 (1963); Бюлл. изобр., № 22, 58 (1965).
128. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин. Авт. свид. 159030 (1962); Бюлл. изобр., № 23, 54 (1963).
129. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза. Высокомол. соедин., 6, 1403 (1964).
130. С. С. Карапетян, А. Я. Якубович, И. Л. Кнунянц. Высокомол. соедин., 6, 1550 (1964).
131. L. K. McCune. Text. Res. J. 32, 762 (1962).
132. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. Н. Баскаков, П. М. Валецкий. Высокомол. соедин., 7, 1633 (1965).
133. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, М. Г. Деборин. Авт. свид. 159982 (1962); Бюлл. изобр., № 2, 54 (1964).
134. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Н. Баскаков. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 141.
135. М. А. Искендеров, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Высокомол. соедин., 4, 637 (1962).
136. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1286.
137. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова. Высокомол. соедин., 7, 1543 (1965).
138. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. Авт. свид. 175652 (1965); Бюлл. изобр., № 20, 65 (1965).
139. D. F. Loncrini. J. Polymer Sci., 4A-1, 1531 (1966).
140. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина. Авт. свид. 172038 (1964); Бюлл. изобр., № 12, 75 (1965).
141. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг. Авт. свид. 171555 (1964); Бюлл. изобр., № 11, 76 (1965).
142. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг. Высокомол. соедин., 8, 1608 (1966).
143. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина. Высокомол. соедин., 7, 1908 (1965).
144. S. B. Maerov. J. Polymer Sci., 3A, 487 (1965).
145. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, М. Г. Деборин. Авт. свид. 156680 (1962); Бюлл. изобр., № 16, 52 (1965).
146. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Кульчицкий. Высокомол. соедин., 8, 1080 (1966).
147. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчевей, В. И. Кульчицкий. Авт. свид. 173936 (1964); Бюлл. изобр., № 16, 82 (1965).
148. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, М. Г. Деборин. Лакокрасочные материалы и их применение, 1, 3 (1963).
149. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчевей. Высокомол. соедин., 7, 1884 (1965).
150. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчевей. Высокомол. соедин., 7, 1889 (1965).
151. С. В. Виноградова, М. А. Андреева, В. Ф. Давыдова, В. В. Коршак. Пласт. массы, № 10, 1 (1965).
152. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Т. Г. Лавриненко. Авт. свид. 176404 (1964); Бюлл. изобр., № 22, 59 (1965).
153. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина. Авт. свид. 175656 (1964); Бюлл. изобр., № 22, 66 (1965).
154. С. А. Силинг. Диссертация. М., ИНЭОС АН СССР, 1966.
155. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, П. Д. Цискаришвили. Высокомол. соедин., 8, 131 (1966).
156. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Папава, П. Д. Цискаришвили. ДАН СССР, 156, 368 (1964).
157. Г. Ш. Папава, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. Д. Цискаришвили. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 149.
158. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Папава. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 132.
159. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1296.
160. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Папава. Авт. свид. 166830 (1962); Бюлл. изобр., № 23, 59 (1964).

161. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. С. Лебедева. Авт. свид. 138381 (1960); Бюлл. изобр., № 10, 45 (1961).
162. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, У Бан-юань. Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1288.
163. R. Gilkey, J. R. Caldwell. J. Appl. Polymer Sci., 2, 198 (1959).
164. J. R. Caldwell. Пат. США 2600376 (1952).
165. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева. Высокомол. соедин., 3, 402 (1961).
166. В. В. Коршак, С. В. Виноградова. Полиарилаты. М., «Наука», 1964, стр. 35.
167. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 308.
168. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Е. И. Фридман, М. А. Андреева, Л. Н. Барабашкина. Пласт. массы, № 9, 16 (1965).
169. J. E. Bucher, W. C. Slade. J. Am. Chem. Soc., 31, 1319 (1909).
170. A. Conix. J. Polymer Sci., 29, 343 (1958).
171. N. Ioda. J. Polymer Sci., A1, 1323 (1963).
172. J. W. Hill. J. Am. Chem. Soc., 52, 4110 (1930).
173. J. W. Hill, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., 54, 1569, 1579 (1932).
174. R. N. Smith, D. A. Young, E. N. Smith, C. C. Carter, Inorg. Chem., 2, 829 (1963).
175. Н. Иода. Кобунси Kagaku, 19, 553, 603, 613 (1962).
176. A. Conix. Makromol. Chem., 24, 76 (1957).
177. N. Ioda. Makromol. Chem., 56, 10, 36 (1962).
178. E. W. Spanagel, W. H. Carothers. J. Am. Chem. Soc., 57, 929 (1935).
179. E. Gipstein, E. Wellisch, O. J. Sweeting. J. Polymer Sci., B1, 237 (1963).
180. J. B. Lando, V. Stannett. J. Polymer Sci., A3, 2369 (1965).
181. H. D. Noether. Textil Res. J., 28, 553 (1958).
182. C. G. Krespan, W. R. Brasen. J. Org. Chem., 27, 3995 (1962).
183. W. J. Middleton, H. W. Jacobson, R. E. Putnam, H. C. Walter, W. H. Sharkey. J. Polymer Sci., A3, 4115 (1965).
184. R. W. Lenz, C. E. Handlovits, H. A. Smith. J. Polymer Sci., 58, 351 (1962).
185. R. Lenz, W. Carrington, C. Handlovits. J. Polymer Sci., 41, 333 (1959); 43, 167 (1960).
186. E. H. Hill, J. R. Caldwell. J. Polymer Sci., A2, 1251 (1964).
187. E. Wellisch, E. Gipstein, O. Sweeting. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1623 (1964).
188. V. S. Foldi, W. Sweeny. Makromol. Chem., 72, 208 (1964).
189. Mod. Plast., 42, 87 (1965).
190. Chem. Engng, 72, N 10, 108, 110 (1965).
191. A. Conix, U. Laridon. Kurzmitteilungen-Symposium über Makromoleküle. Sektion IV, Wiesbaden, 1959, Kerlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., S. IV B9.
192. L. Mortillaro, L. Credali, M. Russo, C. D. Checchi. J. Polymer Sci., B3, 581 (1965).
193. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Гетероцепные полиамиды. М., Изд-во АН СССР, 1962.
194. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак. Высокомол. соедин., 1, 287 (1959).
195. V. E. Shashona, W. M. Eareckson. J. Polymer Sci., 40, 343 (1959).
196. E. L. Wittbecker, P. W. Morgan. J. Polymer Sci., 40, 289 (1959).
197. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Первухина. Высокомол. соедин., 5, 1473 (1963).
198. T. W. Campbell, R. N. McDonald. J. Polymer Sci., A1, 2525 (1963).
199. C. W. Stephens. J. Polymer Sci., 30, 359 (1959).
200. C. F. Horn. Makromol. Chem., 30, 123 (1959).
201. R. Oda, T. Shono, A. Oki, H. Takao. Makromol. Chem., 67, 124 (1963).
202. Chem. Week, 96, 15, 101 (1965).
203. Франц. пат. 1351588 (1965).
204. Франц. пат. 1300756 (1964).
205. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе. ЖОХ, 27, 1600 (1957).
206. М. Н. Богданова. Сб. «Искусственное волокно», № 2. М., Гипропром, 1952, стр. 65.
207. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев. Высокомол. соедин., 1, 670 (1959).
208. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Петрова. Высокомол. соедин., 1, 349 (1959).
209. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. Ф. Давыдова. Авт. свид. 144025 (1960); Бюлл. изобр., № 1, 64 (1962).
210. R. Aelton. Ann. Chim., 3, 5 (1948).
211. Th. Lieser, H. Gehlen, M. Gelen-Keller. Ann., 556, 114 (1944).
212. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. В. Козлов. Высокомол. соедин., 2, 838 (1960).
213. H. F. Mark, S. M. Atlas, N. Ogata. J. Polymer Sci., 61, 49 (1962).
214. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, З. В. Романова. Высокомол. соедин., 1, 518 (1959).
215. Пат. США 2516585 (1950); С. А., 45, 6430 (1951).
216. A. E. Barkdoll, H. W. Gray, W. Kirk, D. C. Pease, R. S. Schreiber. J. Am. Chem. Soc., 75, 1238 (1953).
217. R. A. Dine-Hart, B. I. C. Moore, W. W. Wright. J. Polymer Sci., B2, 369 (1964).
218. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов. Химические волокна, № 4, 22 (1965).
219. G. F. Schmitt, Jr., J. H. Weaver, H. Rosenberg, A. S. Dalton, J. J. Stepnowski, J. J. Mattice. Polymeric Protective Coatings AF ML-TR-65-29, p. 173.

220. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Э. А. Краснянская. Высокомол. соед., 1, 495 (1959).
221. E. F. Carlston, F. G. Lum. Ind. Engng Chem., 49, 1239 (1957).
222. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. ЖОХ, 14, 974 (1944).
223. S. Straus, S. L. Madorsky. J. Res. Nat. Bur. Standards, 61, 77 (1958).
224. H. K. Hall, J. W. Berge. J. Polymer Sci., B1, 277 (1963).
225. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, М. А. Аскаров. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 25, 74 (1957).
226. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 593.
227. Т. Я. Медведь, Т. М. Фрунзе, Ху Чин-мей, В. В. Курашев, В. В. Коршак, М. И. Кабачник. Высокомол. соед., 5, 1309 (1963).
228. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Г. В. Котрелев. Высокомол. соед., 5, 979 (1963).
229. H. K. Hall, J. W. Berge. Polymer Letters, 1, 277 (1963).
230. M. T. Watson, G. M. Armstrong. SPE Journal, 21, 475 (1965).
231. J. Preston, W. B. Black. J. Polymer Sci., B4, 267 (1966).
232. C. F. Horn, B. T. Frenre, H. Vineyard, H. J. Decker. J. Appl. Polymer Sci., 7, 887 (1963).
233. T. Kubota, R. Nakanishi. J. Polymer Sci., B2, 655 (1964).
234. J. Preston, F. Dobinson. J. Polymer Sci., B2, 1171 (1964).
235. L. Valentine. J. Polymer Sci., 27, 313 (1958).
236. E. I. Valko, Ch. K. Chiklis. J. Appl. Polymer Sci., 9, 2855 (1965).
237. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger. J. Polymer Sci., A2, 1137 (1964).
238. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger. J. Polymer Sci., A2, 1147 (1964).
239. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger. J. Polymer Sci., A2, 1825 (1964).
240. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger. J. Polymer Sci., A2, 1157 (1964).
241. V. V. Korshak, E. S. Krongaus, A. L. Rusanov. International Symposium on Macromolecular Chemistry. Prague, 1965, Preprint: P316.
242. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. А. Силинг. Высокомол. соед., 8, 1609 (1966).
243. T. Unishi, M. Hasegawa. J. Polymer Sci., A3, 3191 (1965).
244. M. Hasegawa, T. Unishi. J. Polymer Sci., B2, 237 (1964).
245. L. Stoicescu-Grivet, G. Caraculacu, I. Zugravescu. International Symposium on Macromolecular Chemistry. Prague, 1965.
246. M. Hasegawa. J. Polymer Sci., B4, 369 (1966).
247. А. А. Изынеев, Н. Ш. Алдарова. Труды Бурятского комплексного научно-исследовательского института. Улан-Удэ, Бурятское книжное издательство, 1966, стр. 77.
248. H. V. Euler, E. Alder, J. Ettlinger. Arkiv. kemi Mineral., Gesl., 17A, N 16, 1 (1943).
249. В. В. Коршак, Е. А. Пожилыцова. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 412.
250. R. H. Michel, W. A. Murphey. J. Appl. Polymer Sci., 7, 617 (1963).
251. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова. ДАН СССР, 149, 602 (1963).
252. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина. Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1281.
253. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин. Высокомол. соед., 6, 1078 (1964).
254. В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1949.
255. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt. J. Phys. Chem., 66, 2085 (1962).
256. C. J. Fox, A. L. Johnson. Makromol. Chem., 82, 53 (1965).
257. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева. Высокомол. соед., 1, 1643 (1959).
258. R. K. Kocher, S. Dett. J. Indian Chem. Soc., 30, 829 (1953).
259. П. Каррер. Курс органической химии. М., Госхимиздат, 1960, стр. 713.
260. Б. А. Домброу. Полиуретаны. М., Госхимиздат, 1961.
261. P. E. Slade, Jr., L. T. Jenkins. J. Polymer Sci., 1964C, N 6, 27.
262. K. Hayashi, S. Kang, I. Iwakura. Makromol. Chem., 86, 64 (1965).
263. T. Campbell, V. Foldi, I. Farago. J. Appl. Polymer Sci., 2, 155 (1959).
264. H. Nohira, I. Nishikawa, T. Makaiyama. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 797 (1964).
265. E. A. Tomic, T. W. Campbell, V. S. Foldi. J. Polymer Sci., 62, 387 (1962).
266. S. S. Stivala, G. R. Sacco, L. Reich. J. Polymer Sci., B2, 943 (1964).
267. V. V. Korschak, S. L. Sosin, A. M. Sladkov. J. Polymer Sci., C4, 1315 (1964).
268. С. Л. Сосин, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 354.
269. В. А. Васнев, С. Л. Сосин, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 370.
270. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин. ДАН СССР, 139, 605 (1961).
271. E. Oikawa, S. Kambara. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1849 (1964).
272. V. A. Kabanov, V. P. Subov, V. P. Kovaleva, V. A. Kargin. J. Polymer Sci., 1963C, N 4, 1009.
273. Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин. Высокомол. соед., 6, 1814 (1964).
274. А. Ф. Лукин, Я. М. Паушкин. Высокомол. соед., 6, 1467 (1964).
275. D. J. Lyman. Makromol. Chem., 67, 1 (1963).
276. D. L. Schmidt, W. C. Jones. Chem. Engng Progr., 58, N 10, 42 (1962).
277. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, C. J. Willis. J. Chem. Soc., 1961, 1351.
278. C. E. Griffin, R. N. Haszeldine. J. Chem. Soc., 1960, 1398.
279. Ch. B. Griffis, M. C. Henry. Rubbe Plast. Age, 46, N 11, 63 (1965).

## ГЕТЕРОЦИКЛОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

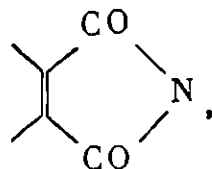
Большую группу полимеров, отличающихся выдающейся тепло- и термостойкостью, представляют полимеры, содержащие в цепи пяти- и шестизвенные гетероциклы. Эти циклы могут быть либо связаны между собой обычными одинарными связями, либо конденсированы с бензольным кольцом или другими гетероциклами.

В табл. 67 приведены основные гетероциклы и содержащие их гетероциклоцепные полимеры, известные в настоящее время.

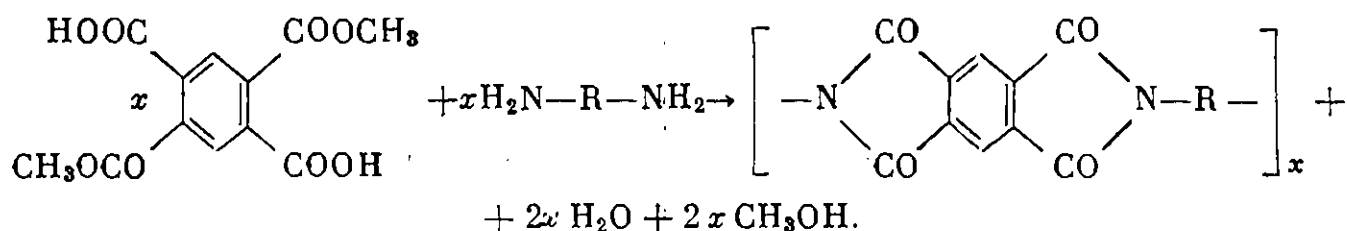
В такой же последовательности мы и рассмотрим полимеры, содержащие в цепи гетероциклы. Сначала будут рассмотрены полимеры, содержащие пятизвенные, а затем шестизвенные гетероциклы.

### ПОЛИИМИДЫ

Полиимидами называются полимеры, содержащие циклическую имидную группировку, конденсированную с бензольным кольцом. Все они отличаются высокой термостойкостью и теплостойкостью. Первый полиимид был получен в 1908 г. при нагревании 3,4-диаминофталевой кислоты [1]. Наиболее интересными представителями этого класса соединений являются продукты поликонденсации пиромеллитового ангидрида с различными диаминами, относящиеся к группе полипиромеллитимидов. Впервые полипиромеллитимиды были получены Эдвардсом и Робинсоном [2] в 1955 г. Вскоре они привлекли большое внимание исследователей, в результате чего был опубликован ряд статей и монографий, посвященных химии и применению полимеров этого типа в различных областях техники\*.

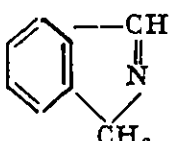
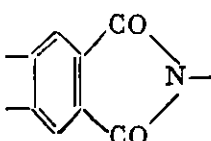
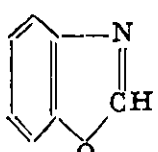
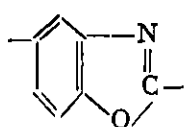
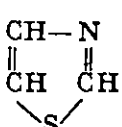
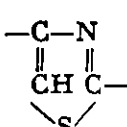
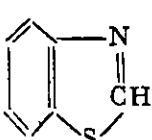
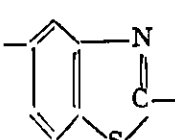
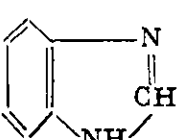
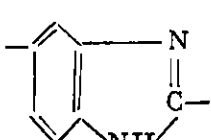
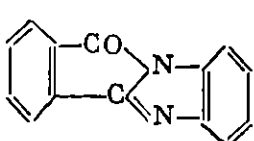
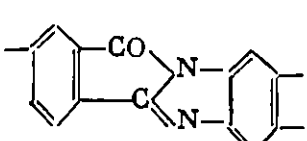
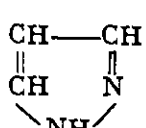
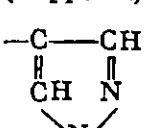
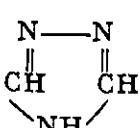
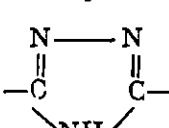
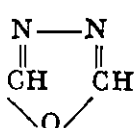
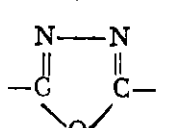
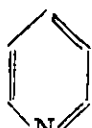
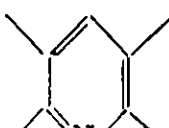


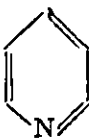
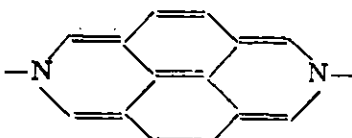
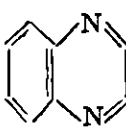
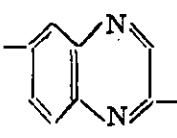
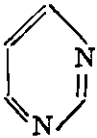
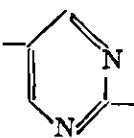


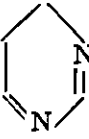
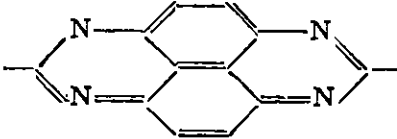
Эдвардс и Робинсон [2] показали, что полипиромеллитимиды образуются при сплавлении солей алифатических диаминов с тетракарбоновыми кислотами или их кислыми диэфирами по реакции



\* К концу работы над данной монографией вышла в свет исчерпывающая монография Н. А. Адлова и др. «Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров», под редакцией М. М. Котона. М., «Наука», 1968. В этой монографии содержится весьма детальное описание реакций образования и свойств полиимидов, составленное с использованием многочисленных работ авторов в этой области. Поэтому рекомендуем ее тем, кто желает подробнее познакомиться с этим интересным классом полимеров.

**Азотсодержащие гетероциклы и полимеры  
их содержащие**

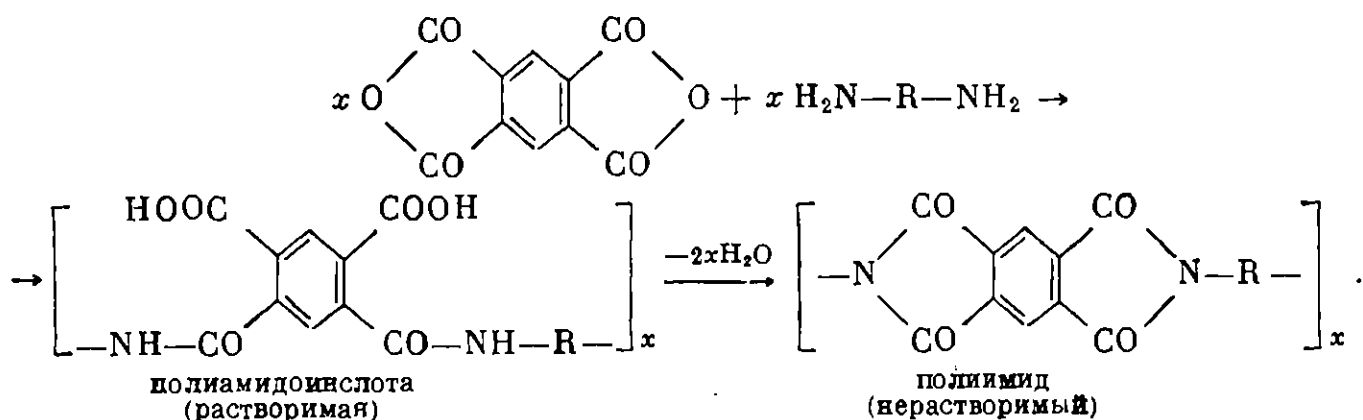
Название гетероцикла	Формула звена и название соответствующей группы полимеров
 <p>изоиндол</p>	 <p>полипиромеллитимиды</p>
 <p>бензоксазол</p>	 <p>полибензоксазолы</p>
 <p>тиазол</p>	 <p>политиазолы</p>
 <p>бензотиазол</p>	 <p>полибензотиазолы</p>
 <p>бензимидазол</p>	 <p>полибензимидазолы</p>
 <p>бензоимидазобензопирролон</p>	 <p>полидибензоимидазопирролоны (пирроны)</p>
 <p>пиразол</p>	 <p>полипиразолы</p>
 <p>триазол</p>	 <p>политриазолы</p>
 <p>оксадиазол</p>	 <p>полиоксадиазолы</p>
 <p>пиридин</p>	 <p>полипиридины</p>

Название гетероцикла	Формула звена и название соответствующей группы полимеров	Название гетероцикла	Формула звена и название соответствующей группы полимеров
 пиридин	 полидиазапирены	 хиноксалин	 полихиноксалины
 пиримидин	 полипиримидины	 триазин	 политриазины
 пиримидин	 политетразапирены		

Сначала реакция проводится при  $110-138^{\circ}\text{C}$ , а потом образовавшийся низкомолекулярный продукт нагревают несколько часов при  $250-300^{\circ}\text{C}$ . Этим способом можно получать лишь сравнительно низкоплавкие полиимиды из алифатических диаминов, содержащих не менее чем девять атомов углерода или разветвленный радикал [3].

Вскоре Эдвардс и Эндрей [4—10] разработали более оптимальный способ получения полиимидов через промежуточную стадию растворимых полиамидокислот, которые на второй стадии процесса превращаются в полиимиды.

Полиамидокислоты получают при комнатной температуре в таких растворителях, как N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, N,N-диэтилформамид, N,N-диэтилацетамид, N,N-диметилметоксиацетамид, N-метилкапролактан, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, пиридин, диметилсульфон, гексаметилфосфамид, тетраметиленсульфон, N-ацетил-2-пирролидон, путем прямого взаимодействия диангида с диамином по реакции

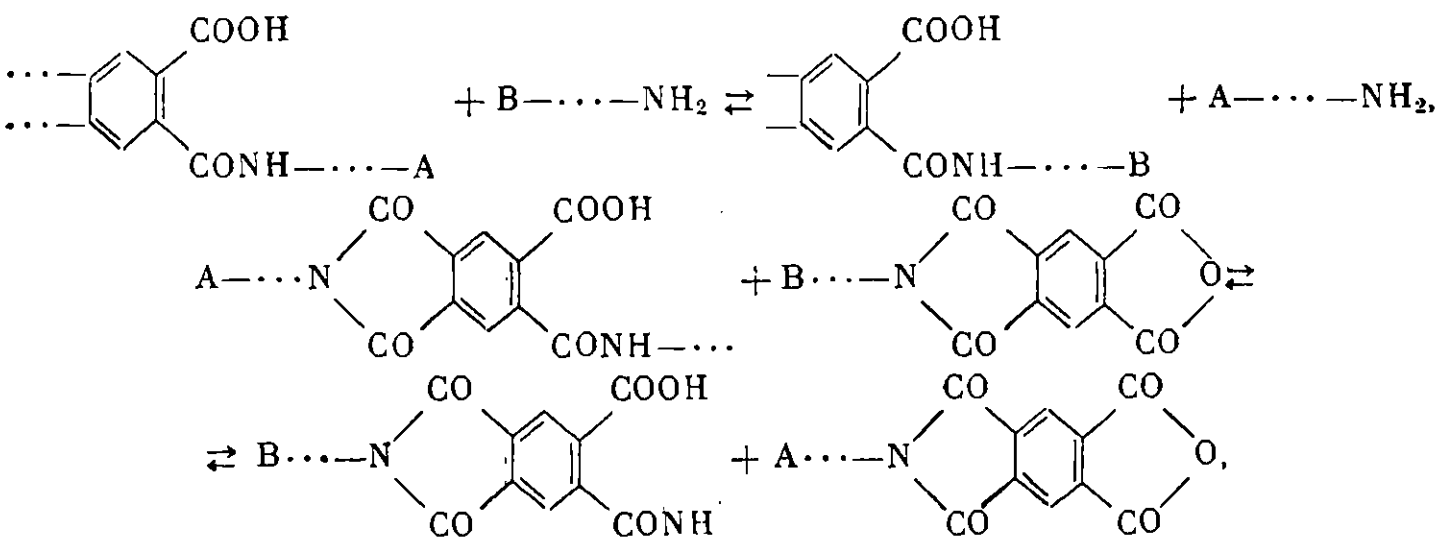


Первую стадию реакции рекомендуют проводить при  $50-60^{\circ}\text{C}$ . Однако можно проводить эту реакцию и при более высоких температурах [11, 12]. Большую роль при проведении реакции играет чистота исходных веществ и применяемых растворителей [11, 13]. Превращение полиамидокислоты в полиимид происходит при нагревании или химическим путем при действии отвердителей.

Термическое отверждение происходит при нагревании пленок до  $300^{\circ}\text{C}$  в течение некоторого времени [2, 3, 12, 13—19].

При изучении процесса образования полиимидов Фрост и Киссе [20] обнаружили, что по мере того, как уменьшается скорость основной реак-

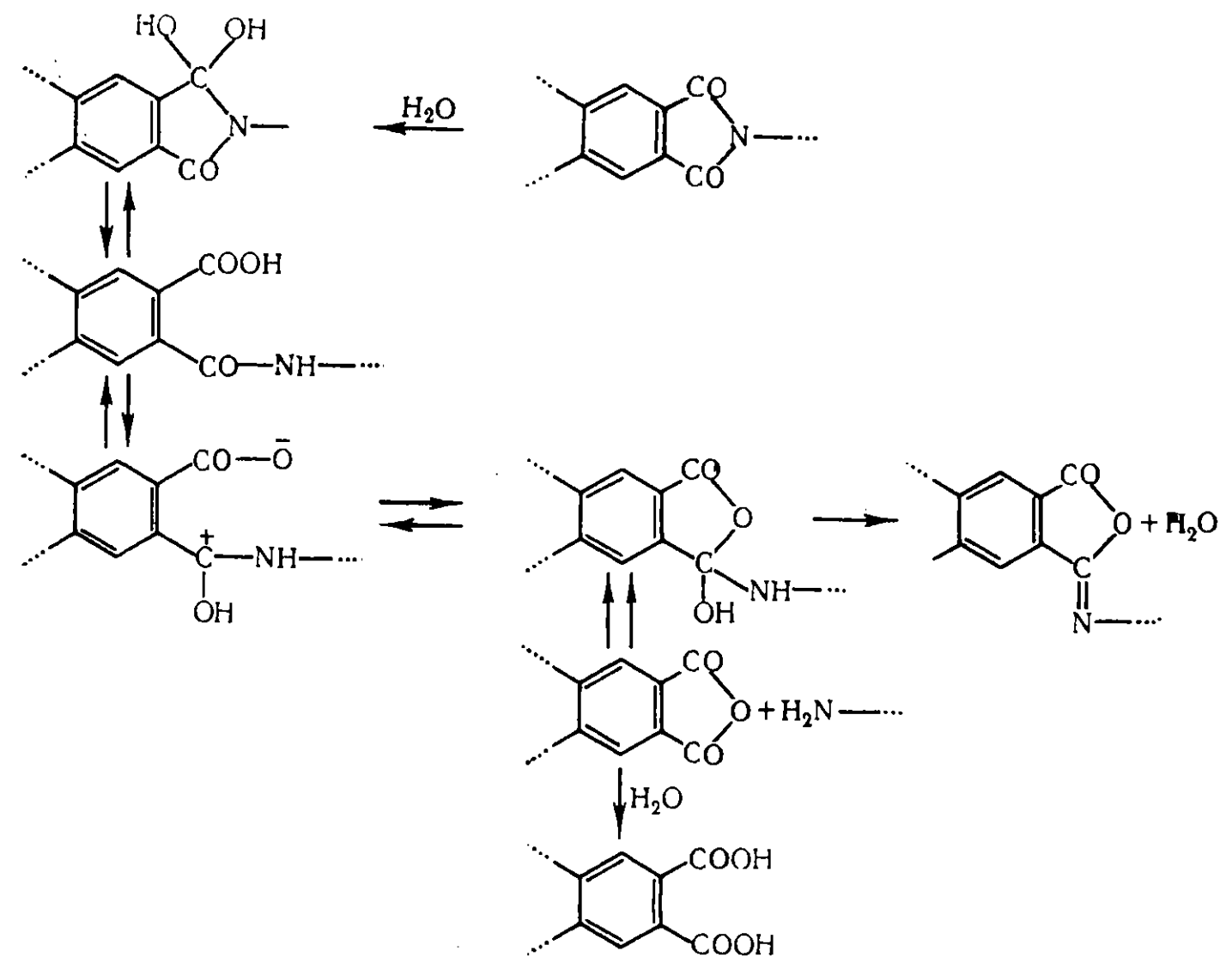
ции диамина с диангидридом, побочные реакции обменного типа начинают играть все большую роль. Эти реакции обмена бывают двух типов:



где А и В — органические радикалы, содержащие ангидридные и аминные группы соответственно. В первом случае мы имеем реакцию переамидирования, во втором — реакцию переангидридации [20].

Кроме того, необходимо по возможности удалять выделяющуюся воду, которая вызывает деструкцию полимера, особенно при отверждении в толстых слоях, так как при этом замедляется диффузия воды. Это возможно достигнуть предварительной обработкой полиамидокислоты смесью пиридина и уксусного ангидрида, при этом образуется высокомолекулярный прочный полипиромеллитимид [20].

При хранении раствора полипиромеллитамидокислоты в диметилацетамиде постепенно уменьшается вязкость раствора вследствие деструкции. Этот процесс ускоряется при нагревании, а также в присутствии воды, аминов или ангидрида пиромеллитовой кислоты [20]. Схема реакции деструкции следующая:



Химическое отверждение происходит под влиянием таких дегидратирующих агентов как ангидриды кислот (уксусной, пропионовой и др.) и катализаторов, таких, как третичные амины (пиридин, триэтиламин, диметилбензиламин и т. п.) [21]. Полиамидокислоты в растворе постепенно деструктируются. Крепкие растворы более стабильны [11, 22].

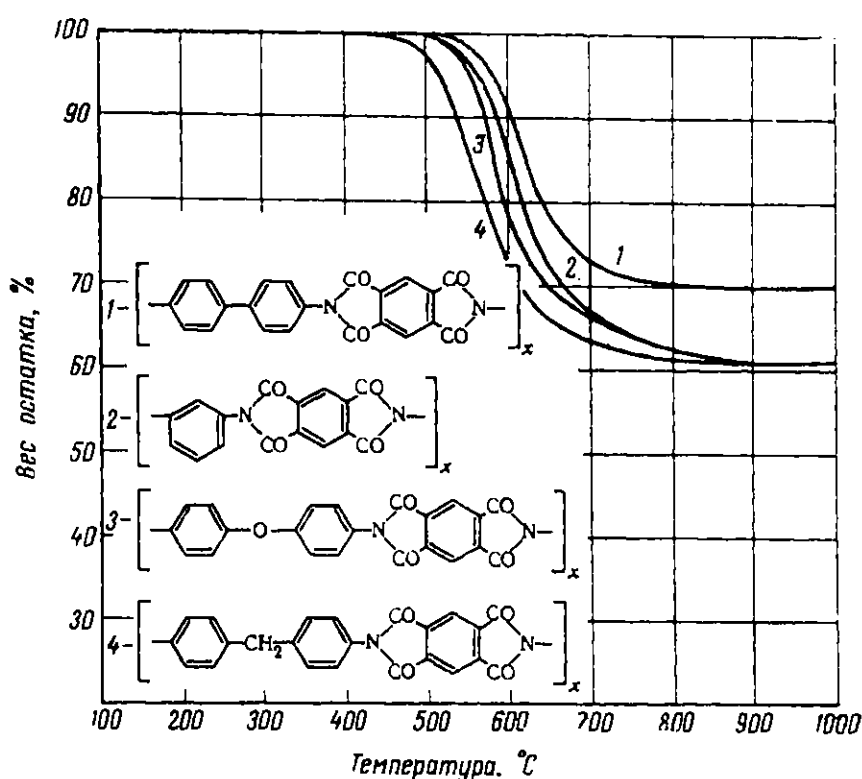
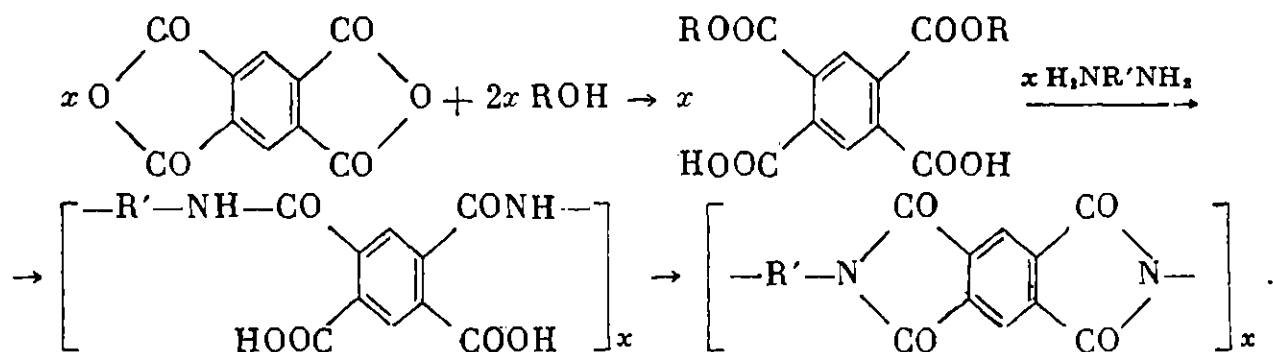


Рис. 101. Динамический термогравиметрический анализ полипиромеллитимидов [13]

Коршак, Виноградова, Выгодский и др. [4а, 26, 27] разработали метод одностадийной высокотемпературной поликонденсации в растворе, пригодный для получения растворимых полиимидов (см. стр. 218) на основе анилинфталейна и ангидридов тетракарбоновых кислот.

Полипиромеллитимиды могут быть получены также в среде спиртов [2, 3]. В этом случае ангидрид пиромеллитовой кислоты и диамин растворяют в спирте и затем нагревают до удаления растворителя. Реакция протекает по уравнению



Полипиромеллитимиды из ароматических диаминов имеют термостойкость, достигающую 500°C в вакууме или инертной атмосфере (см. рис. 101) [11]. Выше этой температуры начинается прогрессирующая потеря в весе, достигающая почти 40% при 1000°C.

Ароматические полипиромеллитимиды в инертной атмосфере гелия или аргона сравнительно мало отличаются по своей термостойкости (см. рис. 102) [11].

Даже при очень длительной выдержке при высокой температуре потери в весе происходят с постоянной скоростью [11] (см. рис. 103).



Как видно на рис. 104, на воздухе вследствие окислительных процессов термостойкость заметно убывает по сравнению с тем, что наблюдается в инертной атмосфере [11].

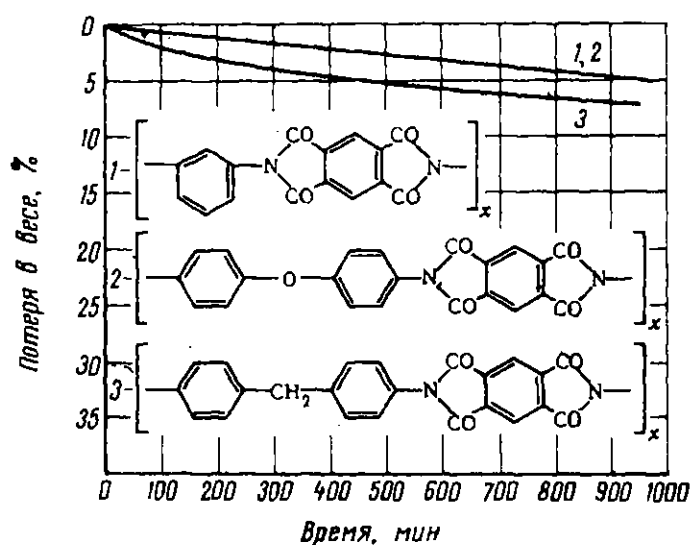
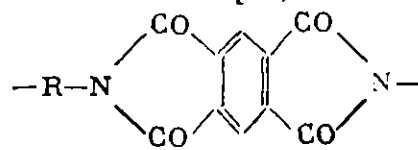


Рис. 102. Изотермический термогравиметрический анализ полипиромеллитимидов строения [13]



В атмосфере сухого гелия, при 450° С

В гелиевой атмосфере потеря в весе составляет только 1,5% после 15-часового нагревания при 400° С, 3,0% через 15 час. при 450° С и 7% через 15 час. при 500° С. Полимер через месяц пребывания на воздухе при 275—300° С полностью теряет свою прочность [11].

На термостойкость полиимидов значительное влияние оказывает их химическая структура. Введение боковых групп или алифатических звеньев в основную цепь полиимиды понижает их термостойкость. Было показано, что полиимиды на основе бис-(4-аминофенил)метана или

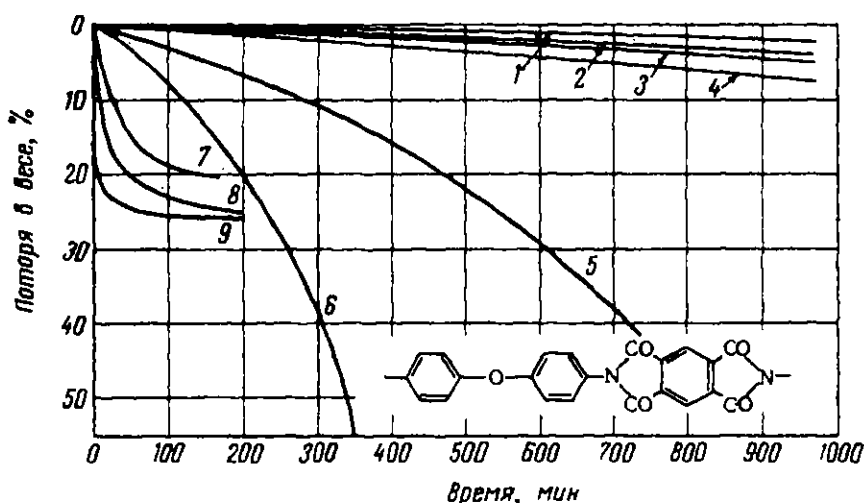


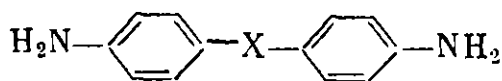
Рис. 103. Изотермический термогравиметрический анализ полипиромеллитимида [13].

1 — 400° С, в атмосфере гелия; 2 — 450° С, в атмосфере гелия; 3 — 400° С, на воздухе; 4 — 425° С, на воздухе или 500° С, в атмосфере гелия; 5 — 450° С, на воздухе; 6 — 500° С, на воздухе; 7 — 550° С, в атмосфере гелия; 8 — 575° С, в атмосфере гелия; 9 — 600° С, в атмосфере гелия

бис-(4-аминофенил)-2,2-пропана являются более гибкими и менее термостойкими, чем полностью ароматические полиимиды [11, 12]. Полиимиды на основе пара-замещенных диаминов превосходят по термостойкости орто- и мета-изомеры [23].

Джонс, Очинский и Раклей [24] исследовали свойства полипиромеллитимидов, полученных на основе различных диаминов: *n*- и *m*-фенилендиаминов, 1,5-, 1,8-, 2,7-нафталиндиаминов, 2,6-диаминопиридина, бензи-

дина и диаминов типа

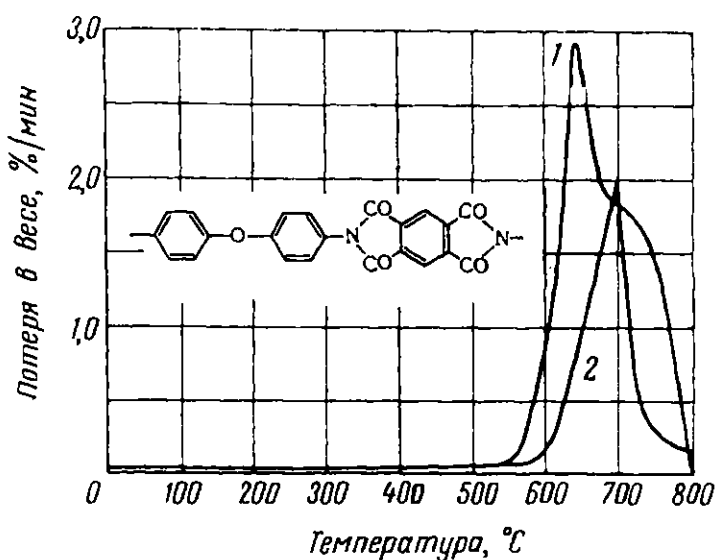


(X = O, SO, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, CO)

Полимеры из *m*-фенилендиамина, бензидина и 4,4'-диаминодифенилового эфира оказались устойчивыми к действию всех растворителей, обладают высокой диэлектрической постоянной и не плавятся. Наилучшими

Рис. 104. Дифференциальный термогравиметрический анализ полипиромеллитимида [13]

1 — в атмосфере воздуха;  
2 — в атмосфере аргона  
Скорость нагревания 4 град/мин



механическими свойствами и термическими характеристиками обладали пленки, приготовленные на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира [24]. Таким образом, оказалось, что введение простой эфирной связи в звено полиимида резко повысило его механические свойства.

Как показали Котон и др. [19], еще более эффективно действуют две эфирные связи в звене, что имеет место в случае использования для конденсации с пиромеллитовым ангидридом 4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона.

Т а б л и ц а 68

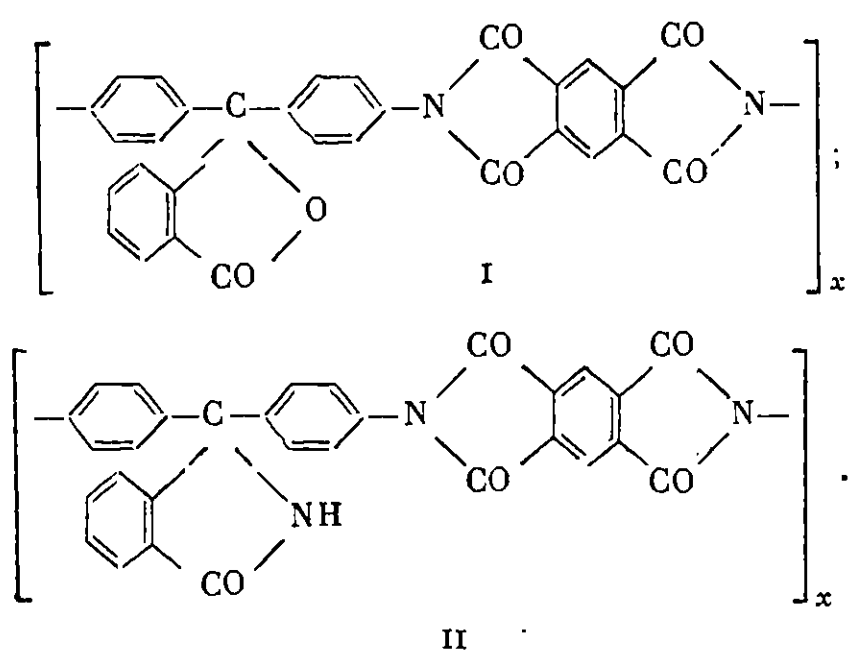
Свойства алифатических полипиромеллитимидов [11]

Исходный диамин	Окислительная устойчивость, часы *	Вязкость расплава при 360° С, пз	Т. стекл., °С	Т. пл., °С
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	20—25	3·10 <sup>6</sup>	110	—
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	20—30	8,6·10 <sup>3</sup>	135	320
H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	8—10	6·10 <sup>6</sup>	135	—

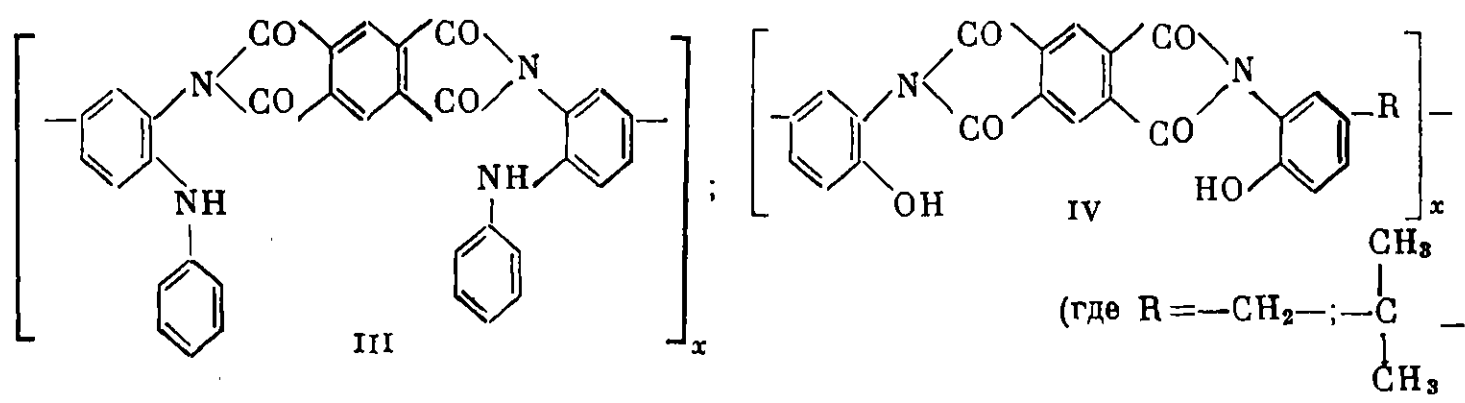
\* Время сохранения прочности при 175° С.

Полипиромеллитимиды представляют собой окрашенные в желтый или темно-красный цвет продукты. Алифатические полиими́ды растворимы в *m*-крезоле. В табл. 68 приведены свойства алифатических полипиромеллитимидов. Ароматические полиими́ды не растворяются в обычных растворителях. Они растворяются лишь в концентрированной серной кислоте или дымящейся азотной. Однако эти растворы не стабильны, так как при стоянии и растворении происходит деструкция полимера [11, 12]. На рис. 105 показано, как изменяется вязкость раствора полиимида в азотной кислоте [25].

Единственным известным исключением являются растворимые в органических растворителях полиимиды, полученные Виноградовой, Коршаком и Выгодским [26, 27] при действии пиромеллитового ангидрида на 3,3-бис-(4-аминофенил)фталид (анилинфталейн) (I) или 3,3-бис-(4-аминофенил)фталимин (имид анилинфталейна) II):



а также Коршаком, Русановым и др. [27а] из 4,4'-дианилино-3,3-диаминодифенила и ряда ангидридов (III) и Коршаком, Цейтлиным и др. [164] из 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенила и его гомологов с пиромеллитовым ангидридом (IV):



Эти полиимиды после циклизации хорошо растворяются в таких растворителях, как нитробензол, диметилформамид, диметилацетамид, диметил-

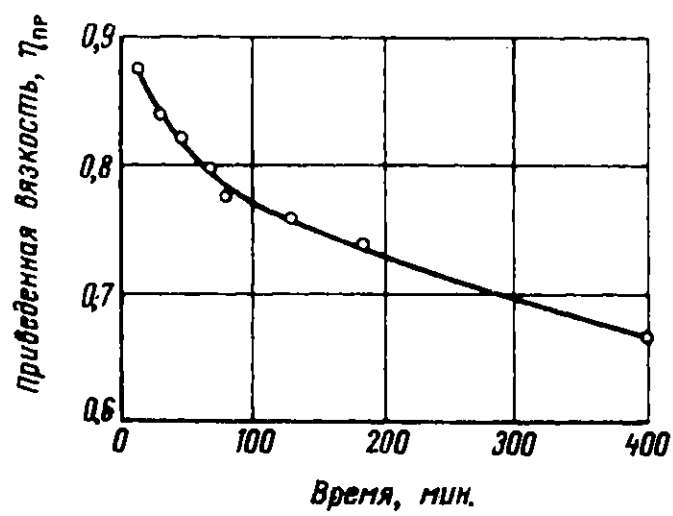


Рис. 105. Изменение приведенной вязкости раствора полиимида в азотной кислоте (0,5 г 1100 мл кислоты при 15° С) [25]

сульфоксид и оксим гексафторацетона, даже при комнатной температуре. Из этих растворов после испарения растворителя образуется прочная пленка [26, 27], которая не размягчается до 600° С и начинает терять в весе

## Температура стеклования полипиромеллитимидов и других полимеров

Полимер	Т. стекл., °C	Полимер	Т. стекл., °C
Политетрафторэтилен . . . . .	—50	Поли-4,4-диметилгептаметиленпиромеллитимид . . . . .	135
Полиэтилен . . . . .	—45	Поли-3-метилгептаметиленпиромеллитимид . . . . .	135
Полигексаметиленсебацинамид	30	Поли-[4,4'-дифенилоксид]-пиромеллитимид . . . . .	385
Поли-ε-капронамид . . . . .	40	Поли-[4,4'-дифенилсульфид]-пиромеллитимид . . . . .	345
Полигексаметиленадипинамид	50	Поли-[4,4'-дифенил-2,5-оксадиазол]-пиромеллитимид . . . . .	525
Полиакрилонитрил . . . . .	60	Поли-[бис-(1,4-фенилен-2,4-тиазоло)-м-фенилен]пиромеллитимид	565
Полиметилметакрилат . . . . .	72		
Полистирол . . . . .	80		
Полиэтилентерефталат . . . . .	110		
Полинонаметиленпиромеллитимид . . . . .	110		

Таблица 70

## Свойства ароматических полипиромеллитимидов

Исходный диамин	Растворитель	Кристалличность	Температура полевой прочности, °C	Термостойкость на воздухе при температуре		Литературная ссылка
				275° C	300° C	
	Аморфный растворим в конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; кристаллический нерастворим	Кристаллизуется	900	Более 1 года	Более 1 мес.	[11, 12]
	То же	То же	900	То же	—	[11]
	В дымящейся HNO <sub>3</sub>	Высокая кристалличность	>900	—	1 мес.	[11]
	В конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Мало кристаллический	800	—	7—10 дн.	[11]
	То же	Кристаллизуется с трудом	580	—	15—20 дн.	[11]
	В дымящейся HNO <sub>3</sub>	Кристаллизуется	800	10—12 мес.	6 недель	[11, 12]
	То же	То же	850	>1 года	>1 мес.	[11, 12]
	В конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	То же	[11, 12]
	То же	—	—	—	»	[11]
	»	—	—	—	—	[12]

## Свойства Н-пленки [11]

Свойства	Н-пленка	Пленка Майлар *	Свойства	Н-пленка	Пленка Майлар *
Сопротивление разрыву, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ , при			Удлинение, %, при		
25° С . . . . .	1757	1617	25° С . . . . .	70	100
200° С . . . . .	1054	492	200° С . . . . .	90	125
300° С . . . . .	703	—	300° С . . . . .	120	—
500° С . . . . .	281	—	500° С . . . . .	60	—
Модуль эластичности, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ при			Т. пл., °С . . . . .	Не плавится до 900°	260
25° С . . . . .	28120	35150	Т. нулевой прочности, °С . . . . .	815	250
200° С . . . . .	18280	3515	Т. стекл., °С . . . . .	500	80
300° С . . . . .	14060	—	Термостойкость на воздухе при		
500° С . . . . .	2812	—	250° С . . . . .	10 лет	
			275° С . . . . .	1 год	
			300° С . . . . .	1 мес.	
			400° С . . . . .	1 день	

\* Пленка Майлар получена на основе полиэтилентерефталата.

на воздухе при 400—450° С, а в гелии при 460° С. На рис. 106 приведены результаты термогравиметрического анализа такого полипиромеллитимида [26].

Полиимиды в большинстве случаев хорошо кристаллизуются [11, 28]. Ароматические полиимиды не плавятся вплоть до температуры разложения.

В табл. 69 даны для сравнения температуры стеклования полипиромеллитимидов и других полимеров.

Свойства ароматических полипиримеллитимидов приведены в табл. 70.

Ароматические полиимиды имеют выдающиеся механические и электрические свойства в широком диапазоне температур, от —269° С до температуры нулевой прочности (800—900° С).

Пленки, полученные на основе ароматических полиимидов (особенно «Н-пленка»), очень прочны, эластичны и сохраняют механическую прочность до очень высоких температур [14].

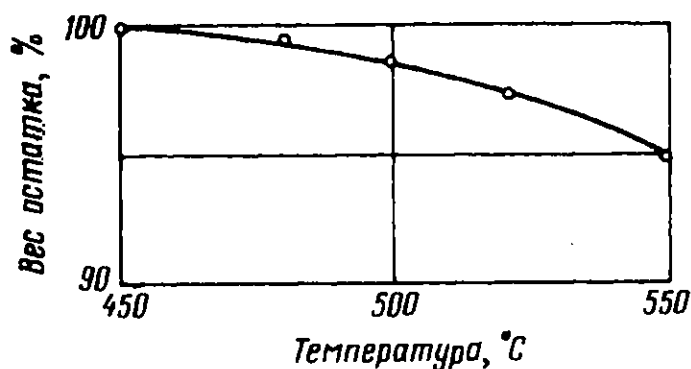
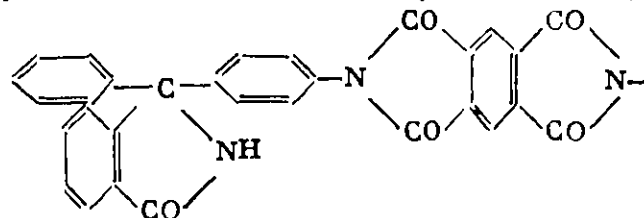


Рис. 106. Динамический термогравиметрический анализ полипиромеллитимида



Скорость нагревания 5 град/мин, в вакууме

Свойства Н-пленки, которая получается реакцией пиромеллитового ангидрида с 4,4'-диаминодифенилоксидом с последующей дегидратацией, приведены в табл. 71. Здесь же для сравнения приведены свойства пленки Майлар.

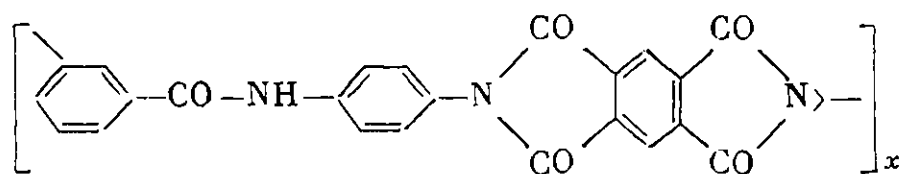
На рис. 107 приведены результаты термогравиметрического анализа Н-пленки в атмосфере гелия [25].

В табл. 72 приведены данные, характеризующие термостойкость полиимидных пленок при длительном воздействии повышенных температур.

## Изменение свойств полиимидных и комбинированных пленок в результате старения в течение 8 недель при различных температурах [29]

Свойства	Изменение при старении пленки		Свойства	Изменение при старении пленки	
	Н-пленка, 0,05 мм	трехслойная пленка (0,012 мм тефлон FER; 0,025 мм Н-пленка; 0,012 мм тефлон FER)		Н-пленка, 0,05 мм	трехслойная пленка (0,012 мм тефлон FER; 0,025 мм Н-пленка; 0,012 мм тефлон FER)
Потеря в весе, %, при			250° С . . . . .	6,2	4,9
200° С . . . . .	2,0	1,0	300° С . . . . .	2,3	2,1
250° С . . . . .	3,0	2,0	Разрывное удлинение, %		
300° С . . . . .	15,7	15,0	начальное при	56	58
Разрывная нагрузка, кг/см <sup>2</sup> , начальная при			200° С . . . . .	48	55
200° С . . . . .	7,8	5,4	250° С . . . . .	21	26
	7,1	5,7	300° С . . . . .	2	3

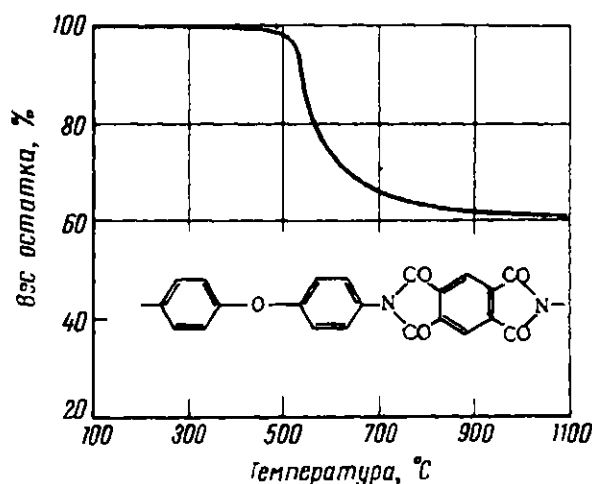
Для синтеза полиимидов кроме пиромеллитового диангидрида, применяются ангидриды бензофенонтетракарбоновой и тримеллитовой кислот [30]. Полиимиды из бензофенонтетракарбонового ангидрида и *м*-фенилендиамина размягчаются при 350° С, растворимы в неотвержденном состоянии и устойчивы в течение 1000 час. при 315° С. Полиамидоимид, полученный из тримеллитового ангидрида, размягчается при 420—440° С [31]. При нагревании в атмосфере кислорода полиамидоимид



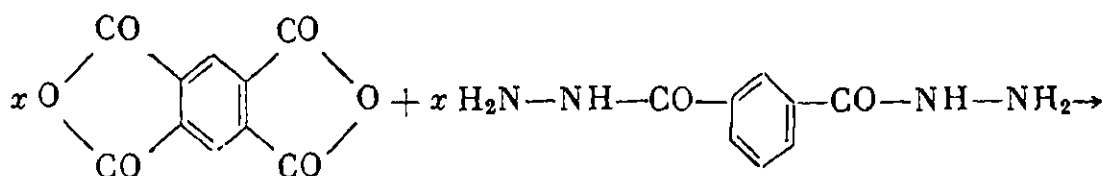
при 300° С потеря в весе была в 3 раза больше, чем у полиимида на основе диаминодифенилового эфира [32]. Деструкция обоих полимеров происходит путем последовательного отщепления звеньев, при этом число концевых групп остается неизменным.

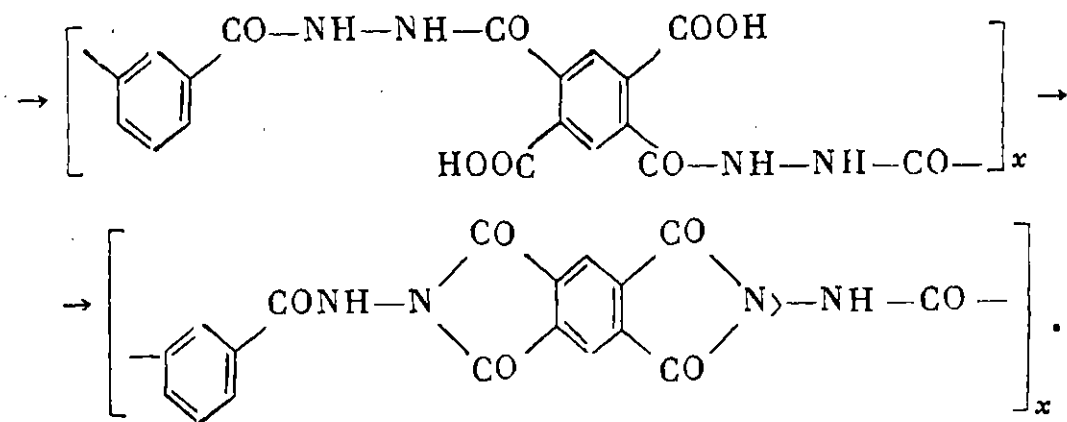
Рис. 107. Динамический термогравиметрический анализ Н-пленки [25]

Скорость нагревания 3 град/мин, в атмосфере гелия



Полиимидоамиды были получены также реакцией пиромеллитового диангидрида с дигидразидом изофталевой кислоты по реакции [33]

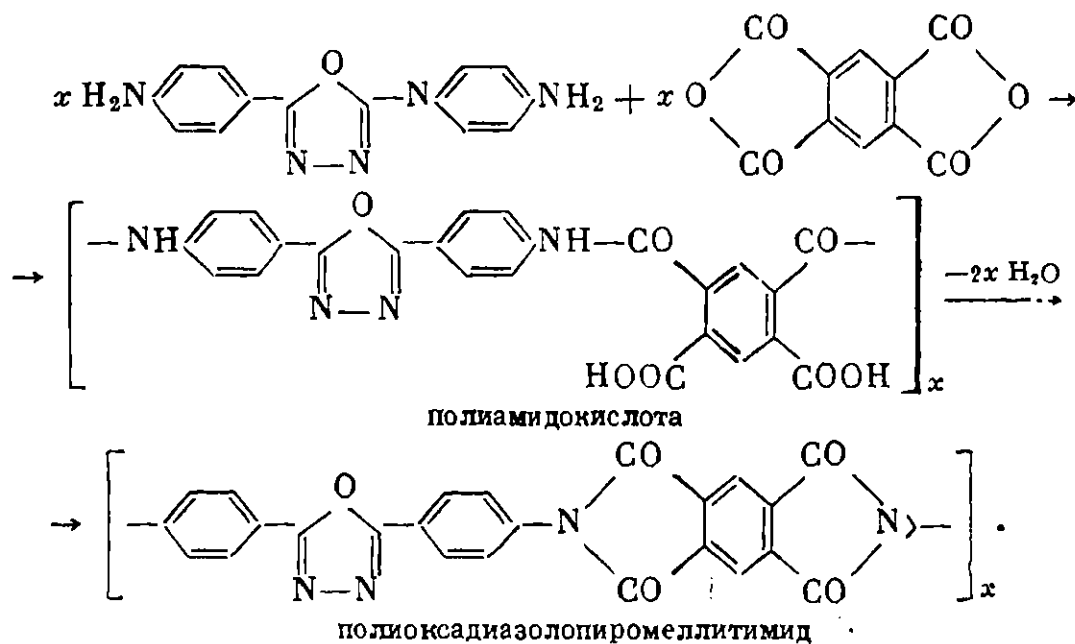




Реакция проводится в две стадии. Первая стадия протекает при  $5-10^\circ\text{C}$  в растворе диметилформаида, вторая стадия — в вакууме при  $200-250^\circ\text{C}$ . Полиамидокислота разлагается при  $440-450^\circ\text{C}$ , растворима в диметилформаида, диметилсульфоксиде, диметилацетаида, пиридине, крепкой серной кислоте и щелочах. После отверждения получается нерастворимый продукт. Он начинает распадаться при  $380^\circ\text{C}$ , при  $700^\circ\text{C}$  в азоте теряет в весе 55% за 2 часа.

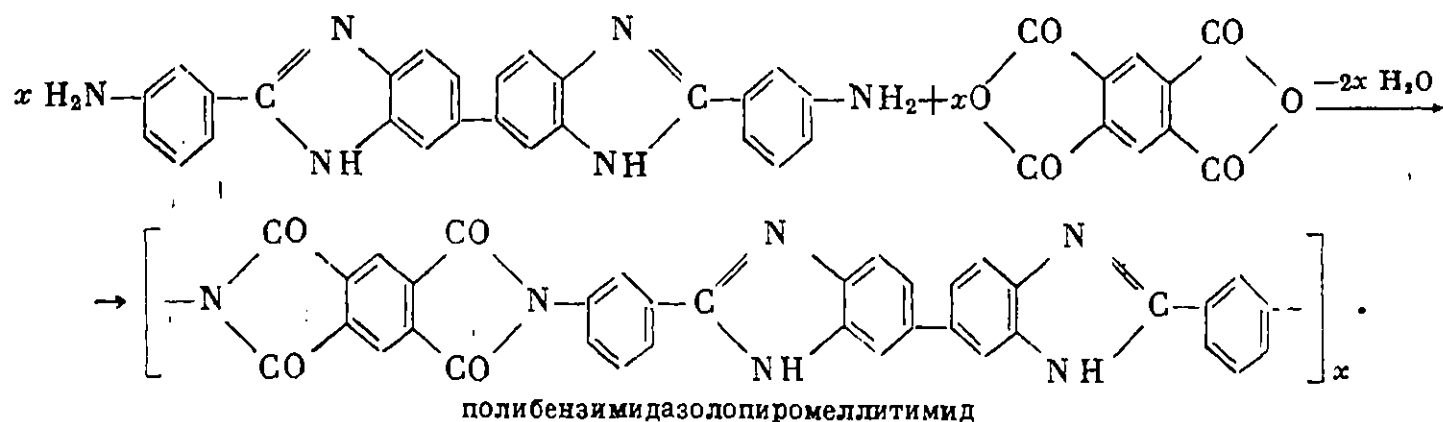
При использовании полиимидоамидов в качестве связующего для стеклопластиков они показывают высокую прочность.

Престон и Блек [34] описали сополимеры, содержащие наряду с пиромеллитимидными звеньями оксадиазольные, бензимидазольные, тиазольные и триазольные звенья. Эти сополимеры были получены конденсацией диангидрида пиромеллитовой кислоты с соответствующими диаминами в растворе диметилформаида или диметилацетаида. В случае синтеза оксадиазолимидного сополимера реакция протекает через промежуточную стадию образования амидокислоты по уравнению



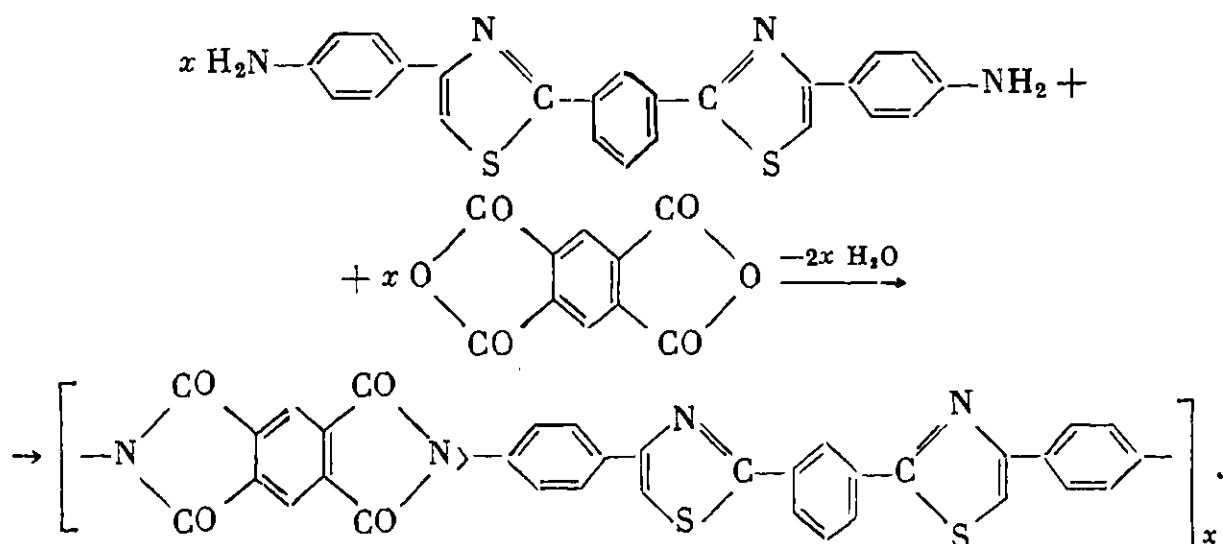
Этот полимер имеет температуру перехода при  $525^\circ\text{C}$  и разлагается на 10% при  $550^\circ\text{C}$ .

Бензимидазололимидный сополимер был получен в одну стадию по реакции [34]



Температура перехода этого сополимера лежит при 530° С и он теряет 10% в весе при 510° С.

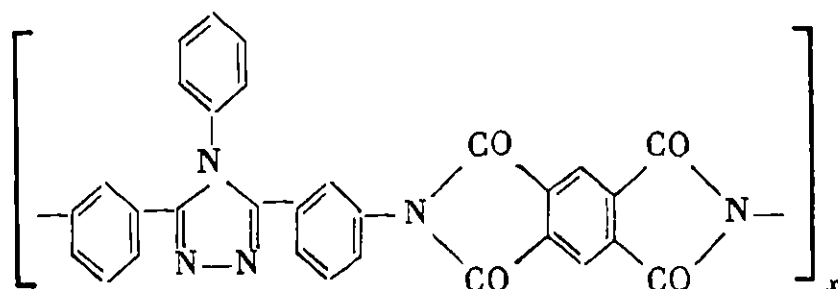
Тиазолоимидный сополимер также образуется в одну стадию [34]



политиазолопиромеллитимид

Температура перехода для этого сополимера равна 565° С, а разлагается он, теряя в весе 10%, при 550° С.

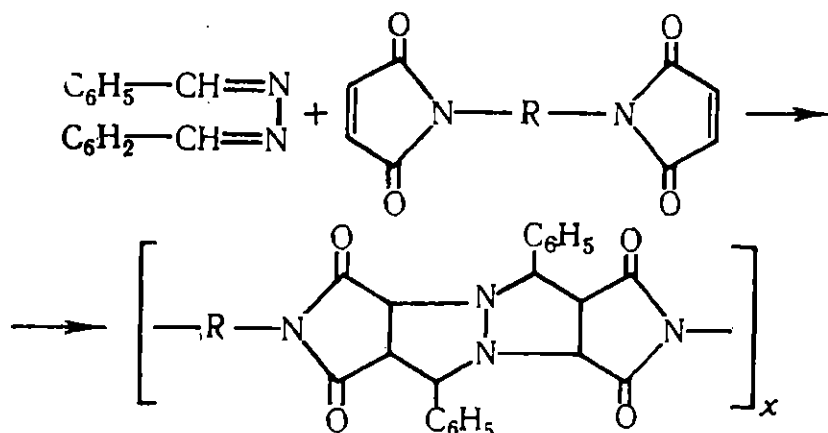
Триазолоимидный сополимер, полученный аналогично описанным выше сополимерам [34],



полифенилтриазолопиромеллитимид

имеет температуру перехода 450° С, а разлагаться начинает, теряя 10% своего веса, при 510° С.

Новый тип полиимидов получил Стилле и др. [35] путем взаимодействия по Дильсу — Альдеру бензальазина с бис-малеинимидами:



Реакция проводилась в атмосфере азота при 180—190° С в течение 10—15 мин. Полученные полимеры растворимы в диметилформамиде. Температура плавления их зависит от природы R: *o*-фенилен, т. пл. 315° С; *m*-фенил — 450° С; *n*-фенилен — 360° С, N,N'-гексаметилен — 315° С.

В табл. 73 приведены исходные диамины, а в табл. 75 ангидриды тетракарбоновых кислот, использованные для синтеза полиимидов.

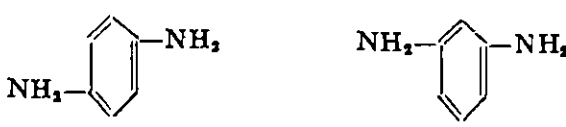
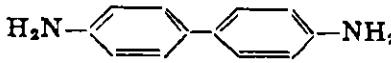
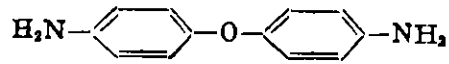
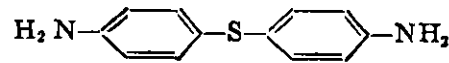
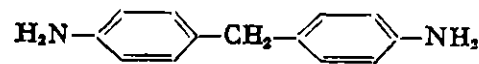
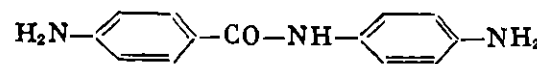
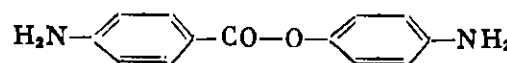
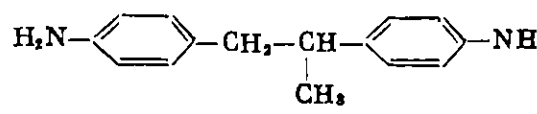
Как показали Боуэр и Фрост [47], природа диамина, использованного для синтеза полипиромеллитимидов, играет существенную роль. В табл. 74



## Исходные диамины для синтеза полиимидов

Диамин	Литературная ссылка	Диамин	Литературная ссылка
<i>м</i> -Фенилендиамин . . .	[3, 4, 7, 11, 15, 24, 30, 36—39]	3,4'-Диаминобензанилид	[11, 36]
<i>п</i> -Фенилендиамин . . .	[4, 7, 11, 15, 24, 37, 38, 40]	<i>м</i> -Ксилилендиамин . .	[7, 11]
2,4-Толуилендиамин . .	[39]	<i>п</i> -Ксилилендиамин . .	[4, 7, 11, 37]
4,4'-Диаминодифенил- 2,2-пропан . . . . .	[4, 7, 11, 36, 37, 41]	2,6-Диаминопиридин . .	[15, 24]
4,4'-Диаминодифенилметан . . . . .	[4, 7, 11, 15, 24, 36—39, 41—43]	Ди-(4-аминоциклогекс- сил)метан . . . . .	[3, 4, 7, 11, 37]
4,4'-Диаминодифенил- 1,2-этан . . . . .	[4, 7, 41]	Триметилендиамин . .	[3]
4,4'-Диаминодифенил- 2,2-гексафторпропан . .	[44]	Тетраметилендиамин . .	[3]
Бензидин . . . . .	[11, 15, 19, 24, 36—40, 43, 45]	Гексаметилендиамин . .	[3, 7, 11, 37, 38]
<i>о</i> -Толидин . . . . .	[38]	Гептаметилендиамин . .	[11]
4,4'-Диаминодифенил- сульфид . . . . .	[4, 7, 11, 12, 15, 19, 33, 37, 41]	Октаметилендиамин . .	[11]
4,4'-Диаминодифенил- сульфоксид . . . . .	[24]	Нонаметилендиамин . .	[1, 3, 11]
4,4'-Диаминодифенил- сульфон . . . . .	[4, 7, 11, 12, 15, 19, 24, 37, 38, 41]	Декаметилендиамин . .	[11]
3,4'-Диаминодифенилок- сид . . . . .	[36]	Диаминотроилтетраме- тилендиамин . . . . .	[11]
4,4'-Диаминодифенилок- сид (4,4'-диаминодифе- ниловый эфир) . . . .	[4, 7, 11, 12, 15, 19, 24, 36—39, 41]	3-Метилгептаметилен- диамин . . . . .	[1, 11]
4,4'-Диаминодифенило- вый эфир гидрохинона	[19, 19a]	4,4-Диметилгептамети- лендиамин . . . . .	[1, 11, 37]
4,4'-Диаминодифенилси- лан . . . . .	[46]	2,11-Диаминододекан . .	[3, 7, 11]
4,4'-Диаминобензофенон	[15, 24]	1,2-бис-(3-Аминопроп- оксиэтан) . . . . .	[11]
1,5-Диаминонафталин	[11, 15, 24]	2,2-Диметилпропиленди- амин . . . . .	[3, 11]
1,8-Диаминонафталин	[15, 24]	3-Метоксигексаметилен- диамин . . . . .	[11]
2,7-Диаминонафталин	[15, 24]	2,5-Диметилгексамети- лендиамин . . . . .	[11]
3,3'-Диметилбензидин	[11]	2,5-Диметилгептамети- лендиамин . . . . .	[11]
3,3'-Диметилбензидин	[11]	3-Метилгептаметиленди- амин . . . . .	[11]
3,3'-Диметоксибензидин	[11]	5-Метилнонаметиленди- амин . . . . .	[11]
4,4'-Диаминодифенил- фталид (анилифталейн)	[26, 27]	2,17-Диаминоэйкозаде- кан . . . . .	[11]
2,4-бис-(3-Амино- <i>трет</i> -бу- тил)толуол . . . . .	[11]	1,4-Диаминоциклогек- сан . . . . .	[11]
бис-( <i>п</i> -3-Амино- <i>трет</i> -бу- тилфениловый) эфир . .	[11]	1,12-Диаминооктадекан	[11]
бис-( <i>п</i> -3-Метил-6-амино- пентил)бензол . . . . .	[11]	$\gamma$ , $\gamma'$ -Диаминодипропил- сульфид . . . . .	[11]
1-Изопропил-2,4- <i>м</i> -фени- лендиамин . . . . .	[11]	$\gamma$ , $\gamma'$ -Диаминодипропил- N-метиламин . . . . .	[11]
		4,4'-Диаминодифенил- 2,5-оксадиазол . . . . .	[34]
		бис-(2-Аминофенилбенз- имидазол) . . . . .	[34]
		4,4'-Диаминодифенил- 3,3'-дитиазоло-1,3-бензол	[34]
		1-Фенил-бис-(3-аминофе- нил-2,5-триазол) . . . .	[34]
		4,4'-Дифеилендигидра- зин	[34a]

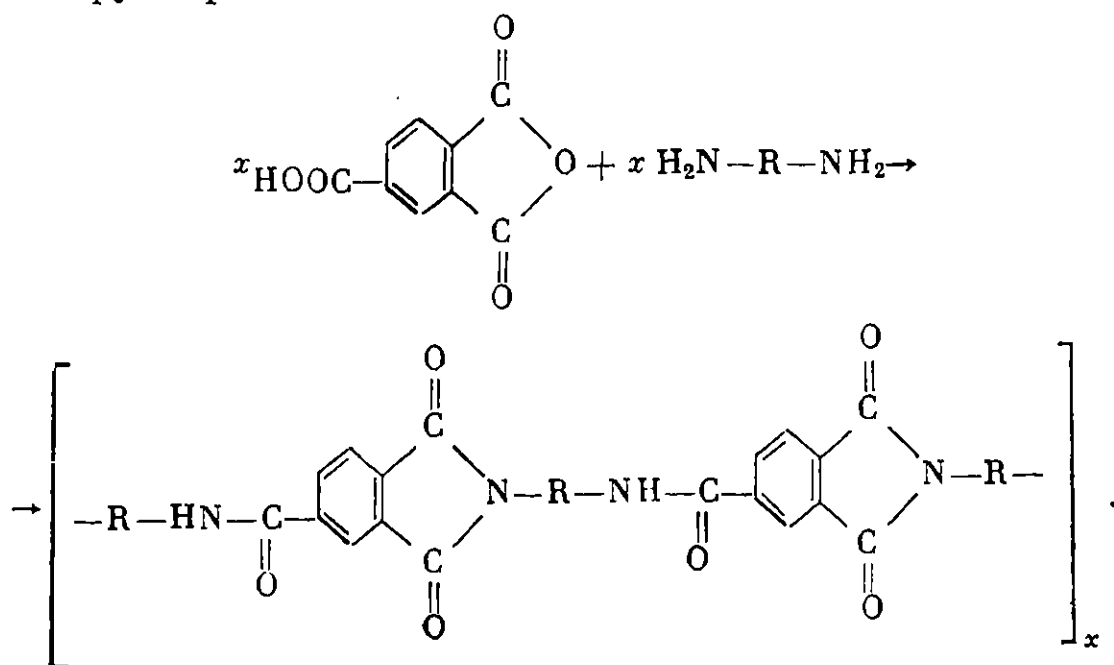
Стабильность пленок полипиромеллитимидов  
в зависимости от природы исходного ароматического диаминa [47]

Диамин	Потеря в весе при 325° С. %	
	200 час.	400 час.
	4,3	5,6
	3,6	6,5
	4,0	6,6
	5,8	7,9
	12,9	16,8
	8,4	12,1
	5,5	9,7
	26,2	36,0

показана потеря в весе пленок из различных полипиромеллитимидов при нагревании их длительное время при 325° [47].

Реакция пиромеллитового ангидрида с диаминами проводилась в среде следующих растворителей [11, 36, 37]: N,N-диметилацетамида, N,N-диметилформамида, N,N-диэтилформамида, N,N-диэтилацетамида, N,N-диметилметоксиацетамида, N-метилкапролактама, диметилсульфоксида, N-метил-2-пирролидона, тетраметиленмочевины, пирипина, диметилсульфона, гексаметилфосфорамида, тетраметиленсульфона, формамида, N-метилформамида, N-ацетил-ε-пирролидона.

При поликонденсации ангидрида тримеллитовой кислоты (бензол-1,2,4-трикарбоновой кислоты) с диаминами образуются полимеры с имидо-амидными группировками:



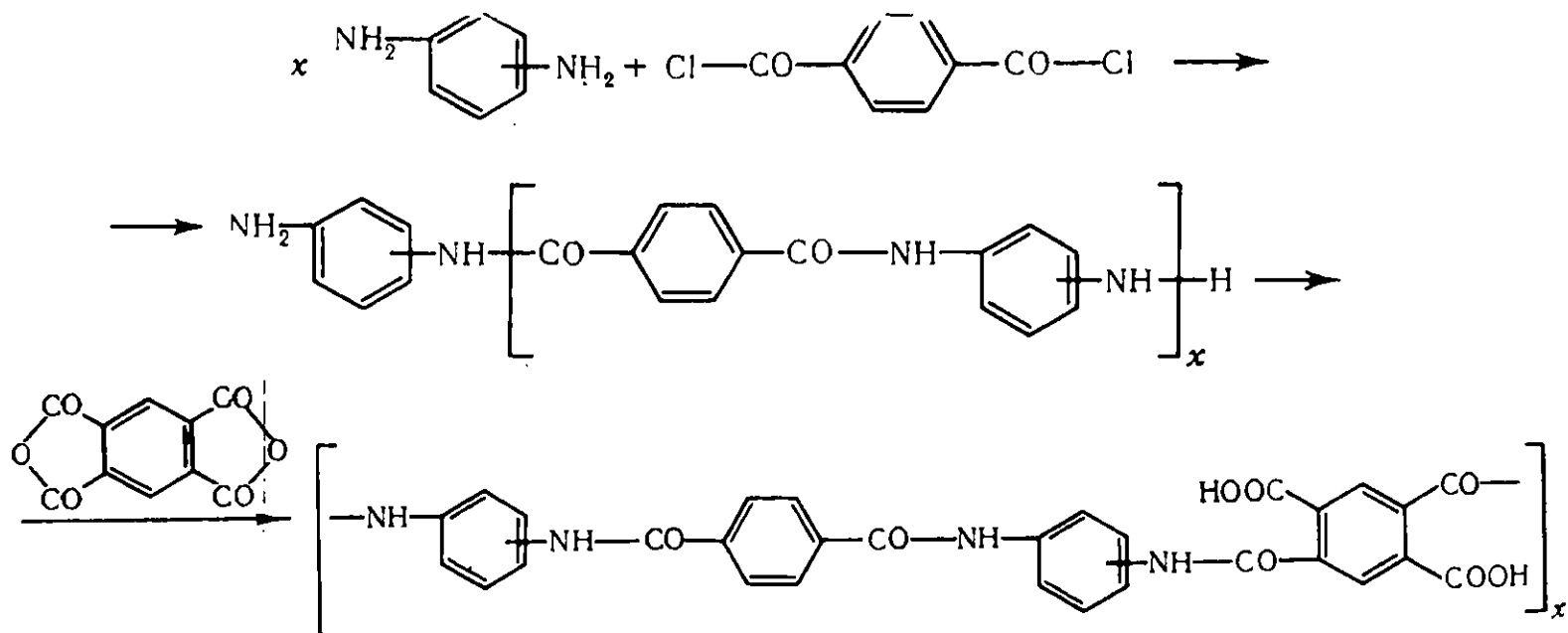
## Исходные ангидриды для синтеза полиимидов

Диангидрид кислоты	Литературная ссылка
Пиромеллитовой . . . . .	[1, 3, 4, 7, 11, 12, 19, 26, 27, 34, 36, 37, 42, 48]
2,3,6,7-Нафталинтетракарбоновой . . . . .	[4, 7, 11, 37]
1,4,5,8-Нафталинтетракарбоновой . . . . .	[11, 38, 39, 45, 49—51]
1,2,5,6-Нафталинтетракарбоновой . . . . .	[11]
3,4,3',4'-Дифенилтетракарбоновой . . . . .	[4, 7, 11, 37, 40]
2,3,2',3'-Дифенилтетракарбоновой . . . . .	[4, 7, 11, 19, 37]
2,3,5,6-Дифенилтетракарбоновой . . . . .	[43]
2,3,4,5-Тиофентетракарбоновой . . . . .	[4, 7, 11, 37]
3,4,3',4'-Дифенил-2,2-пропантетракарбоновой . . . . .	[4, 7, 11, 37]
3,4,3',4'-Дифенилсульфонтетракарбоновой . . . . .	[4, 7, 11, 37]
3,4,9,10-Перилентетракарбоновой . . . . .	[11]
3,4,3',4'-Дифенилоксидтетракарбоновой . . . . .	[4, 7, 11, 19, 19а, 37, 52]
Этилентетракарбоновой . . . . .	[11]
3,4,3',4'-Бензофенонтетракарбоновой . . . . .	[4, 7, 11, 19, 19а, 30, 37]
2,2,2-Бициклооктентетракарбоновой . . . . .	[11]
Дифенил-2,2,2-бициклооктентетракарбоновой . . . . .	[11]
3,4-Диаминфталевой . . . . .	[1]
Тримеллитовой . . . . .	[30, 31, 53, 54]
Трицикло-[4,2,2,2,5]-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракар- боновой . . . . .	[56]
Циклобутан-1,2,3,4-тетракарбоновой . . . . .	[56]
Гемимеллитовой . . . . .	[57]

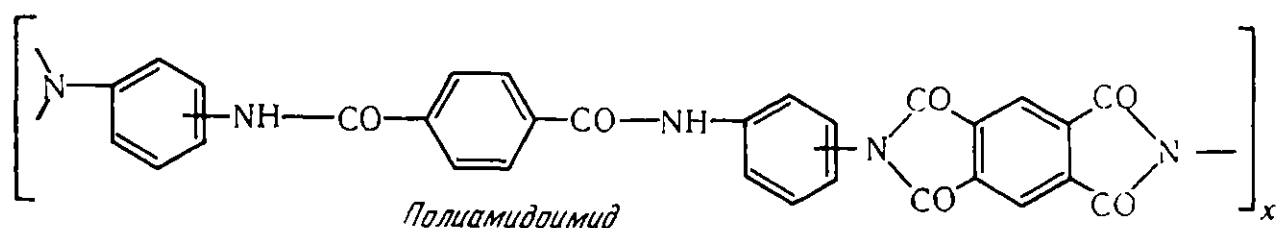
Полимеры имидоамидного типа в отношении термической окислительной устойчивости несколько уступают пиромеллитимидным полимерам [15].

Новый полиимид был получен из гемимеллитового ангидрида, который при реакции с диацетоксипроизводным гидрохинона или иным бис-фенолом [57] дает диангидрид соответствующего эфира. Полученный диангидрид при взаимодействии с 4,4'-диаминодифениловым эфиром образует соответствующий полиэфироимид. Полимер сохраняет гибкость после выдержки при 240° С в течение более чем 750 час. [57].

Ароматические полиамидоимиды получают в три стадии. Сначала получают полиимид действием пихлорангидрида на диамин:

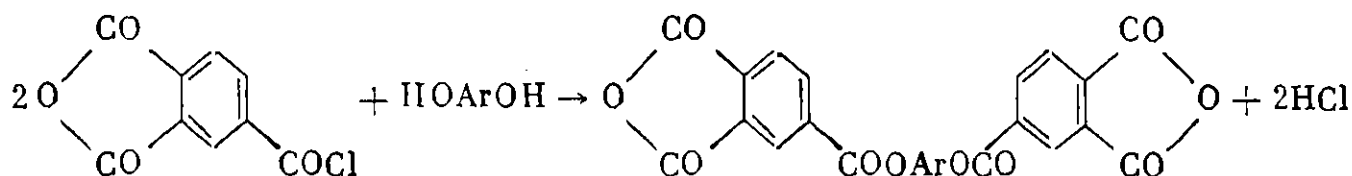


затем полученный продукт обрабатывают пиромеллитовым ангидридом и далее из полученной пиромеллитамидокислоты получают полиамидоимид:

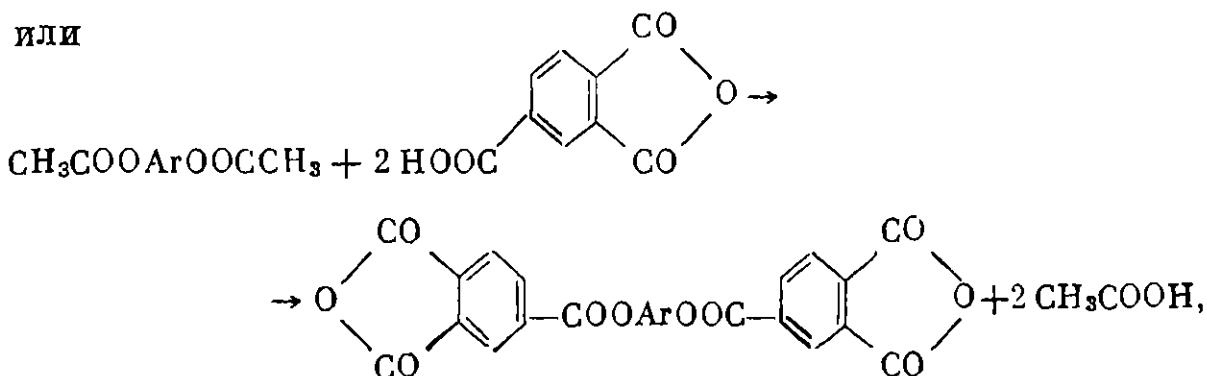


Полиимиды близки по термостойкости к силиконам. Полиамидоимиды уступают им, но значительно превосходят по термостойкости фенол-формальдегидные полимеры.

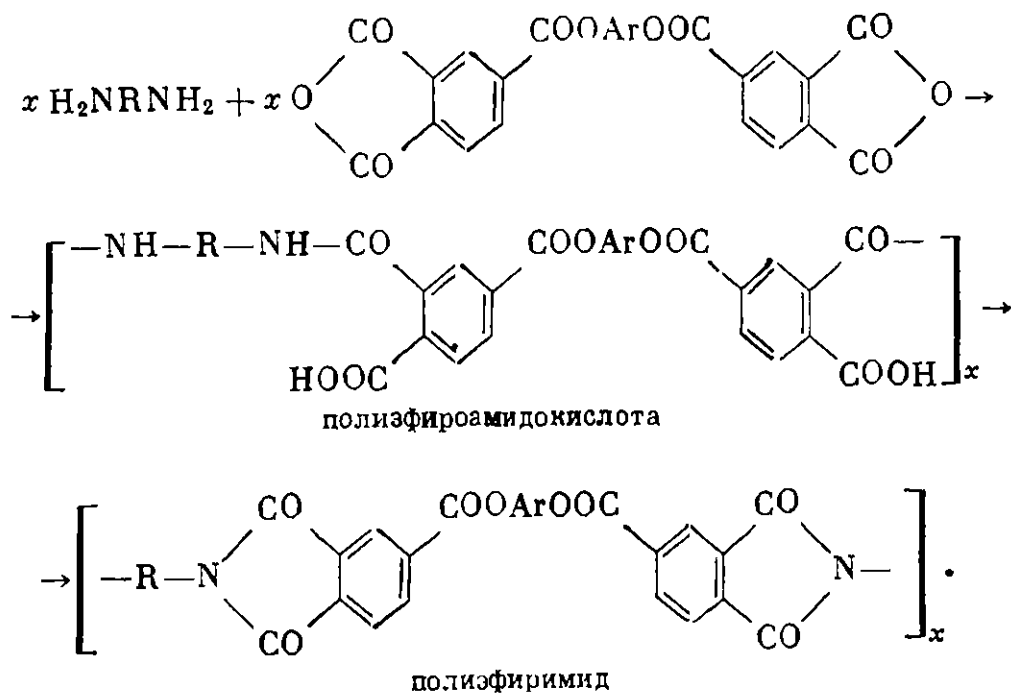
Описаны также полиэфиримиды, получаемые следующим образом [54]: проводят реакцию хлорангидрида тримеллитовой кислоты (или ангидрида) с бис-фенолом (или его диацетатом):



или



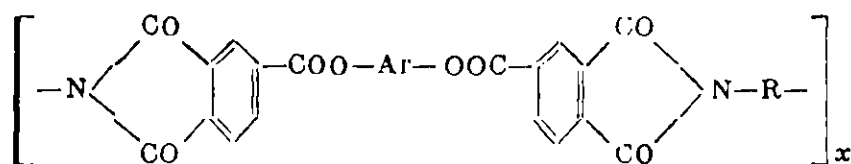
затем полученный арилен-бис-(тримеллитат)диангидрид при действии на различные диаминны образует полиэфиримиды в результате двухступенчатой реакции:



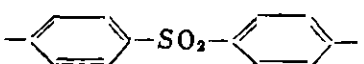
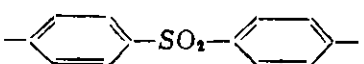
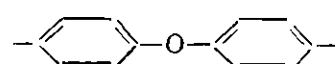
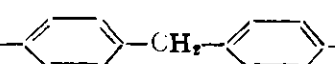
Полиэфиримиды представляют собой весьма термостойкие продукты, превосходя в этом отношении полиамидоимиды и сложные полиэфиры.

В табл. 76 приведены температуры плавления полиэфиримидов, описанных Лонкрини [54].

## Свойства полиэфиминов общей формулы



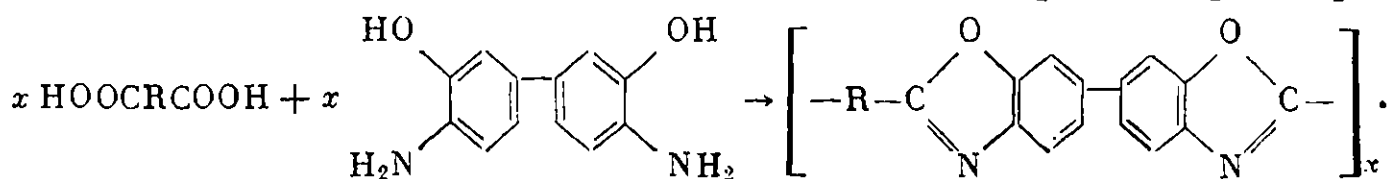
Ar	R	Т. пл., °C
		>500
		>500
		>500
		>500
		>500
		>500
		>500
		>500
		(сополимер 50 : 50)
		>500
		390
		>500
		>500
		235
		>500
		>500

Ar	R	Т. пл., °С
 	 	  
		>500
		>500

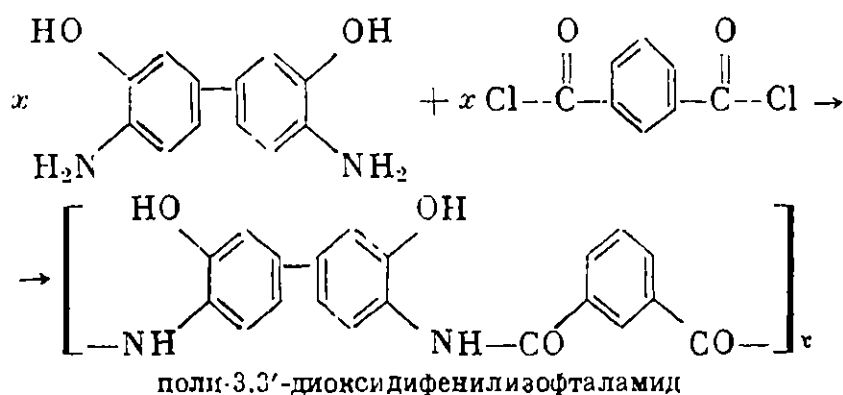
Полиэфиримиды могут быть получены также путем реакции хлорангидридов дикарбоновых кислот с *бис*-оксифенилпиромеллитимидом или *бис*-оксифенилпиромеллитамидокислотой [55]. Эти полимеры не плавятся до 500° С и нерастворимы в органических растворителях.

### ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ

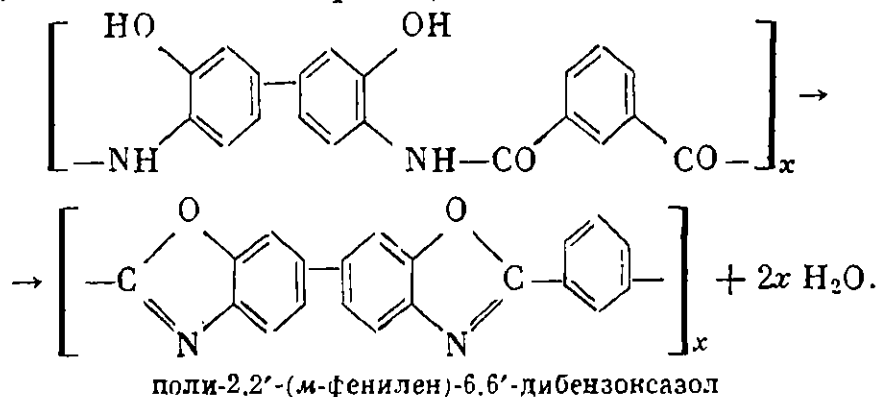
Полибензоксазолы представляют новый класс термостойких полимеров. Впервые поли-2,2'-алкилен-6,6'-дibenзоксазолы были получены в 1959 г. Бринкером и др. поликонденсацией в расплаве *бис*-(*о*-аминофенолов) с алифатическими дикарбоновыми кислотами по реакции [58, 59]



Продукты поликонденсации диоксибензидина с ароматическими дикарбоновыми кислотами были получены Кубота и сотр. [60], а также Якубовичем с сотр. [61] двухстадийной реакцией. На первой стадии 3,3'-диоксибензидин реагирует с дихлорангидридом изофталевой или терефталевой кислоты в растворе *N,N*-диметилацетамида с образованием поли-3,3'-диоксидифенилизофталамида или соответственно терефталамида по уравнению



Полиоксиамид можно получить также при нагревании гидрохлорида 3,3'-диоксибензидина с изофталевой или терефталевой кислотой в полифосфорной кислоте [60]. Полученный таким образом оксиамид нагревают в вакууме (0,01—0,1 мм) при 350 или 200—530° С. В результате получается поли-6,6'-бензоксазол по реакции





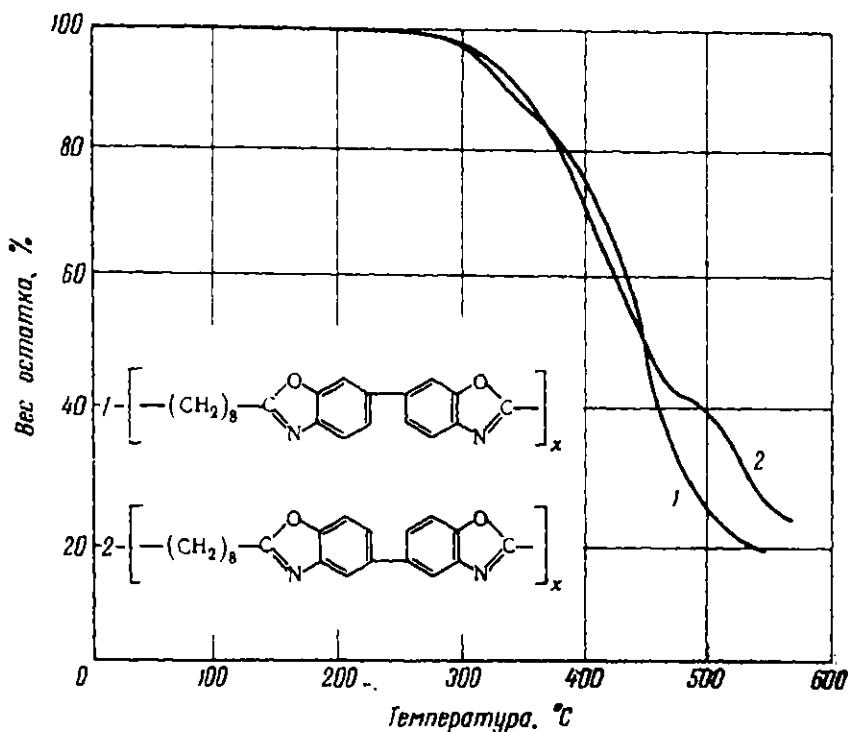


Рис. 109. Динамический термогравиметрический анализ  
изомерных алифатических полибензоксазолов [65]

1 — поли-2,2'-октаметилен-6,6'-дибензоксазол;  
2 — поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дибензоксазол.  
Скорость нагрева 3 град/мин

Как видно из этих рисунков, изомерные полимеры несколько отличаются друг от друга по своей термостойкости и наблюдается большая разница в термостойкости полибензоксазолов, содержащих ароматические и алифатические звенья.

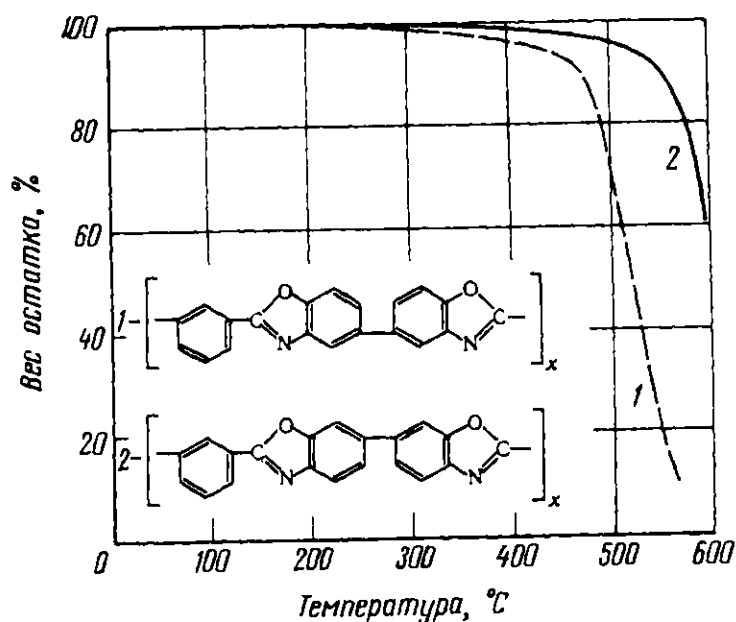


Рис. 110. Динамический термогравиметрический анализ  
изомерных ароматических полибензоксазолов [65]

1 — поли-2,2'-м-фенилен-5,5'-дибензоксазол;  
2 — поли-2,2'-м-фенилен-6,6'-дибензоксазол.  
Скорость нагрева 3 град/мин

На рис. 111 приведены термограммы поли-2,5-бензоксазола и для сравнения поли-2,5-бензимидазола [65].

Алифатические полибензоксазолы значительно уступают ароматическим аналогам по термостойкости [58]. Они размягчаются при температуре около 250°С и начинают разлагаться на воздухе при температуре около 300°С. Полибензоксазолы менее устойчивы к гидролизу, чем полибенз-



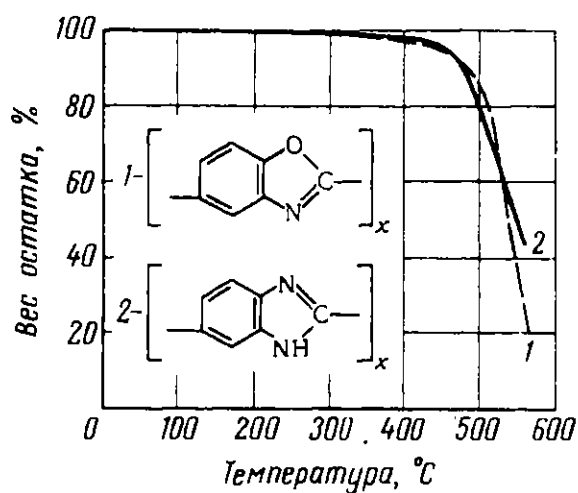
**Изменение характеристической вязкости полибензоксазолов  
и полибензтиазолов в результате гидролиза \***

Формула звена	До гидро- лиза	После гидролиза	
		в кислоте	в щелочи
	1,50	0,44	0,76
	2,09	0,32	1,01
	1,02	0,61	0,97

\* Вязкость измерена для раствора в концентрированной серной кислоте, содержащего полимера 0,2 г/100 мл при 30° С.

имидазолы. При нагревании в течение 5 час. при 120° С в 10N серной кислоте или 5N едком кали вязкость не изменяется.

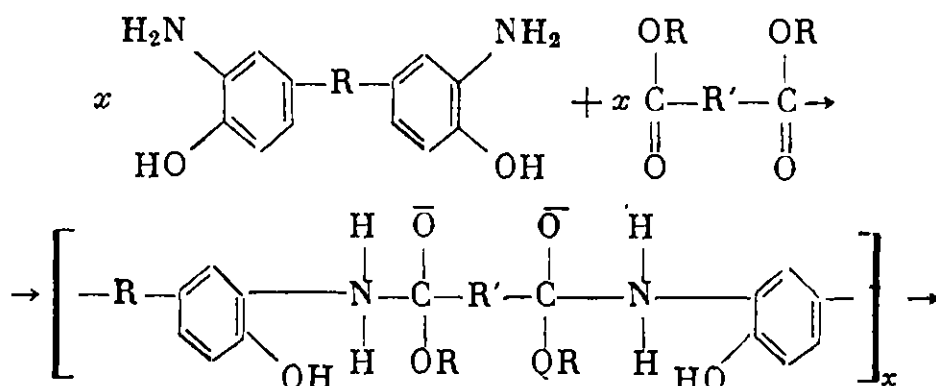
Полибензтиазолы более устойчивы к гидролизу, чем полибензоксазолы, как это видно из данных табл. 77.

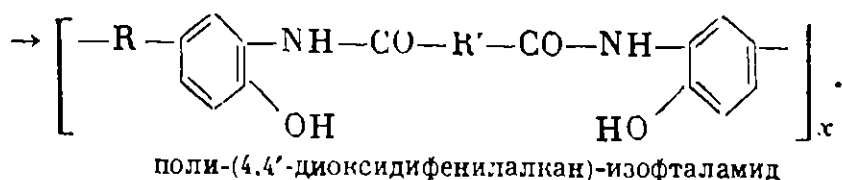


**Рис. 111.** Динамический термогравиметрический анализ поли-2,5-бензоксазола (1) и поли-2,5-бензимидазола (2) [65]

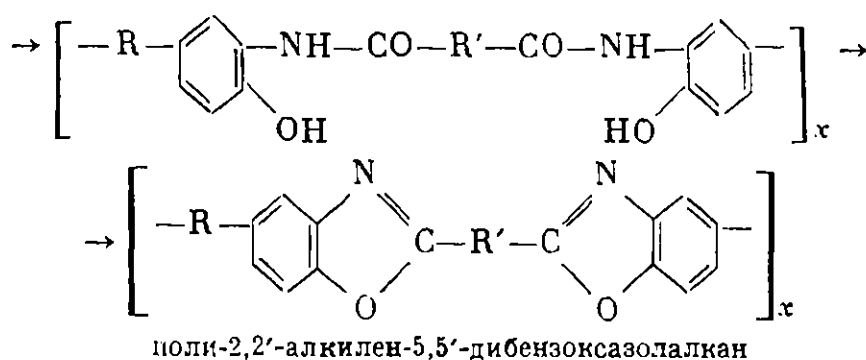
Скорость нагревания 3 град/мин

Изомерные поли-2,2'-арилден-5,5'-дибензоксазолы были получены Коршаком, Цейтлиным и Павловым [66—68] поликонденсацией эфиров или хлорангидридов дикарбоновых кислот с различными 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилалканами по реакции





При нагревании до 220—290° С происходит полициклизация, приводящая к образованию полибензоксазола по уравнению



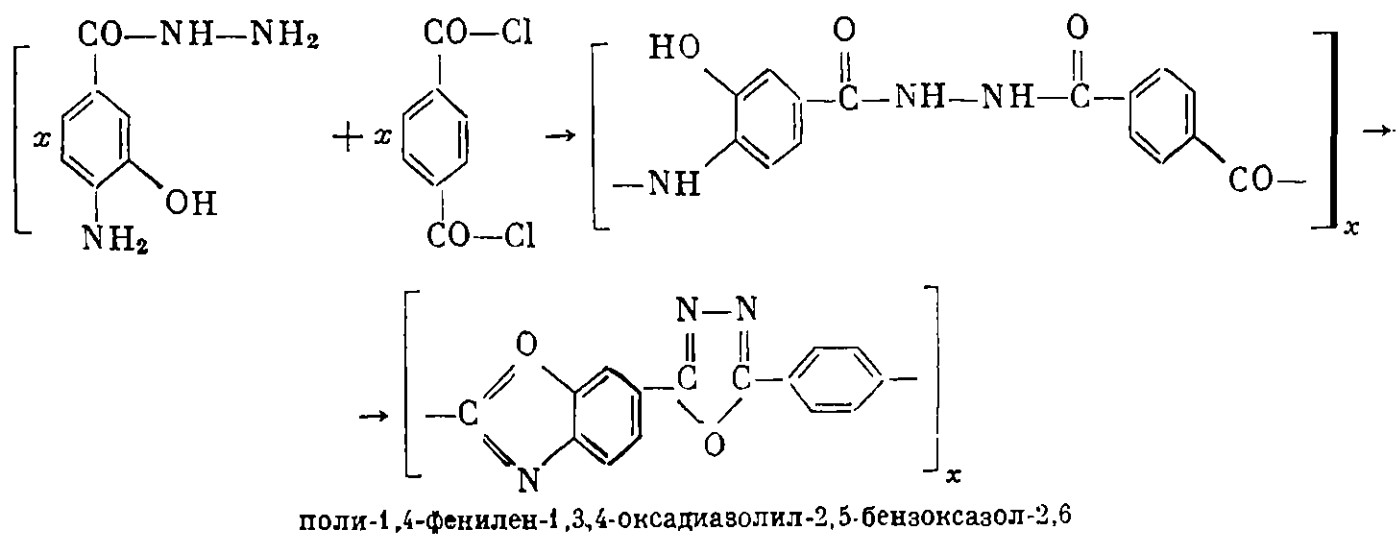
Полученные этим путем поли-5,5'-дибензоксазолы представляют собой продукты, в большинстве случаев легко растворимые в таких органических растворителях, как хлороформ, тетрагидрофуран, пиридин, тетрахлорэтан, крезол, бензиловый спирт, а также в кислотах (серная, муравьиная).

Они отличаются высокой термостойкостью, не уступая в этом изомерным поли-6,6'-дибензоксазолам. Полимеры, полученные из алифатических кислот, начинают терять в весе при 300—400° С, а продукты, полученные из ароматических кислот, обнаруживают потерю в весе при 500° С. На рис. 112 и 113 приведены термограммы этих поли-5,5'-бензоксазолов [68].

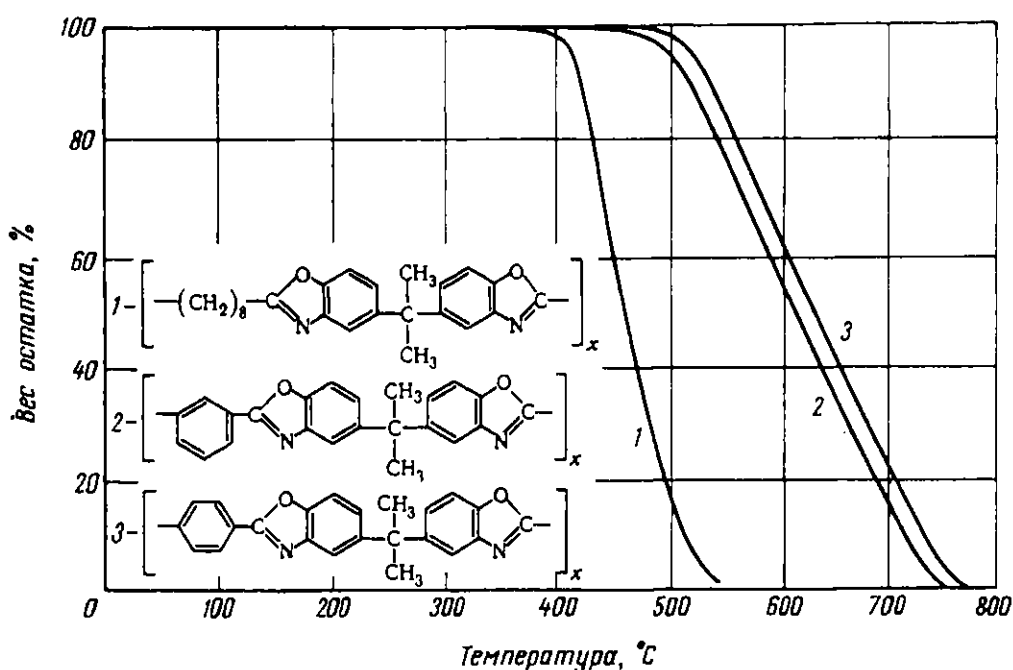
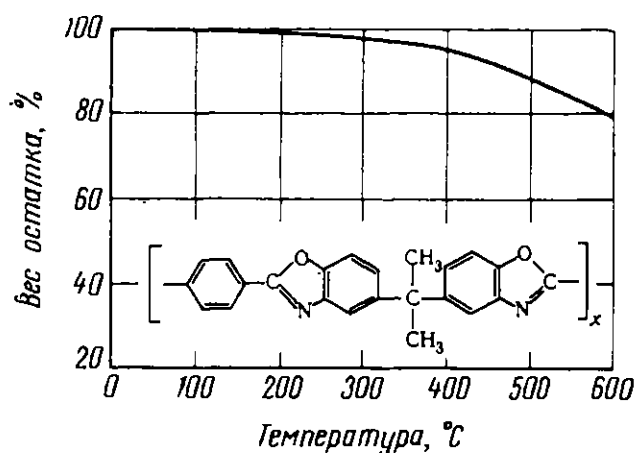
Имай и сотр. [64] получили полибензоксазолы, исходя из 3,3'-диаминно-4,4'-диоксидифенила, которые растворимы лишь в кислотах.

В табл. 78 указаны характеристики описанных в литературе полибензоксазолов.

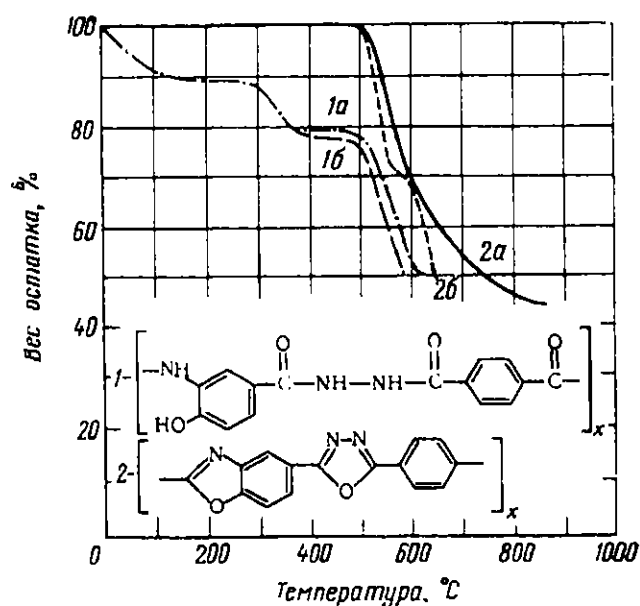
Термостойкие полимеры, содержащие наряду с бензоксазольными также и оксидиазольные циклы, были получены Кальбертсоном и Марфи [71] путем двухстадийной поликонденсации 4-амино-3-оксибензоилгидразида или 3-амино-4-оксибензоилгидразида с терефталойлхлоридом по реакции



Первая стадия проводится в растворе N-метилпирролидона, вторая стадия — при нагревании в вакууме до 200—350° С. Полифениленоксидиазолилбензоксазолы только при 520° С начинают терять в весе. Получены аналогичные полимеры реакцией этих же гидразидов с изофталойлхлоридом. На рис. 114 также приведены результаты термогравиметрического анализа полиамидогидразидов и полибензоксазолов [71].

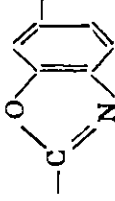
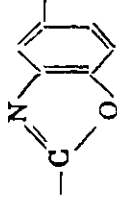
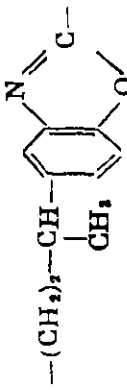
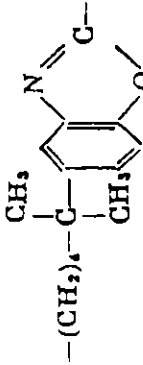
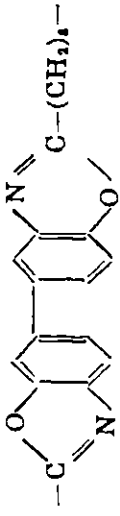
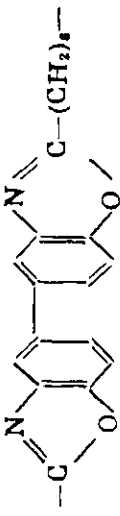
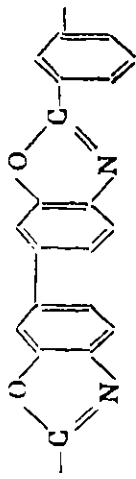


1 — поли-[2,2'-октаметилен-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропан]; 2 — поли-[2,2'-*m*-фенилен-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропан]; 3 — поли-[2,2'-*p*-фенилен-5,5'-дибензоксазол-2,2-пропан]  
Скорость нагрева 10 град/мин, в атмосфере воздуха



1а — в азоте; 1б — на воздухе;  
2а — в азоте; 2б — на воздухе  
Скорость нагрева 2,5 град/мин

## Полибензоксазолы

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
диоксидиамин	дикарбоновая кислота			
3-Окси-4-аминобензойная кислота	—		500 (разл.) (при 400° теряет в весе 5,4%)	[65, 69]
3-Амино-4-оксибензойная кислота	—		450 (разл.) (при 400° теряет в весе 2,6%)	[59, 65, 69]
3-(3-Амино-4-оксифенил)- 3-метилмасляная кисло- та	—		—	[59]
5-(3-Амино-4-оксифенил)- 5-диметилвалерьяновая кислота	—		—	[59]
3,3'-Диоксибензидип	Себациновая		300 (разл.)	[59, 64]
3,3'-Диамино-4,4'-диок- сидифенил	То же		300 (разл.)	[64]
3,3'-Диоксибензидин	Изофталевая		550 (разл.) (при 400° теряет 8% веса)	[60, 61, 64, 69]

Т а б л и ц а 78 (продолжение)

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
диоксидиамин	дикарбоновая кислота			
3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенил	Изофталевая		500 (разл.)	[64]
3,3'-Диоксибензидин	Терефталевая		— (при 450 теряет 8,7% веса)	[60, 61, 64, 69]
3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенил	То же		—	[64]
3,3'-Диоксбензидин	Фталевая		—	[69]
То же	5-Хлоризофталевая		400 (потеря в весе 5,2%)	[69]
3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан	Адипиновая		420 (разл.)	[70]

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
диоксидиамин	дикарбоновая кислота			
3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан	Себациновая		425 (разл.)	[67, 68, 70]
То же	Дигликолевая		250 (разл.)	[70]
»	Изофталевая		250 (разл. 500)	[66—68, 70]
»	Терефталевая		290 (разл. 510)	[66—68, 70]
3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан	4,4'-Дикарбоксидифенил-2,2-пропан		295	[66, 70]
То же	2,5-Фурандикарбоновая		450 (разл.)	[70]

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
диоксидиамин	дикарбоновая кислота			
3,3'-Диамино-4,4'-диокси- дифенилметан	Терефталевая		500 (разл.)	[66]
3,3'-Диамино-4,4'-диок- си-5,5'-диметилдифенил- 2,2-пропан	Адипиновая		400 (разл.)	[70]
То же	Себациновая		300 (разл.)	[70]
»	Дигликолевая		200 (разл.)	[70]
»	Изофталевая		400 (разл.)	[70]

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
диоксидиамин	дикарбоновая кислота			
3,3'-Диамино-4,4'-диокси-5,5'-диметилдифенил-2,2-пропан	Терефталевая		400 (разл.)	[70]
То же	4,4'-Дифенилдиоксиддикарбоновая		300 (разл.)	[70]
»	2,5-Фурандикарбоновая		300 (разл.)	[70]
3,3'-Диамино-4,4'-диоксидифенилфталил	Себаценовая		330 (разл.)	[70]
3,3'-Диамино-4,4'-диокси-5,5'-дихлордифенил-2,2-пропан	Адипиновая		227 (разл.)	[70]



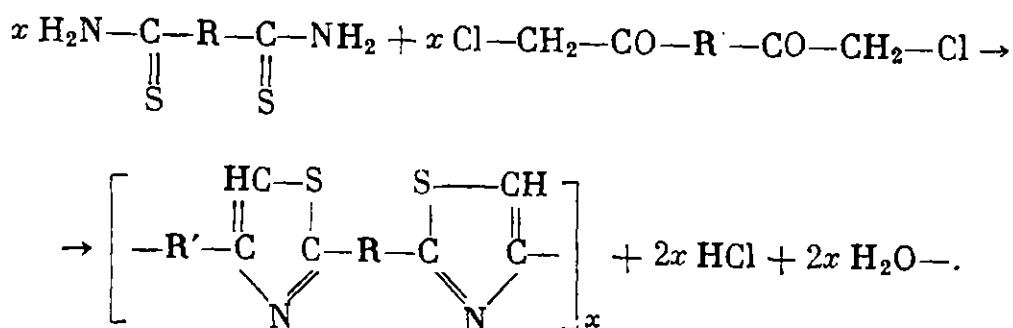
Т а б л и ц а 78 (окончание)

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
Диоксидиамин	дикарбоновая кислота			
3,3'-Диамино-4,4'-диокси-5,5'-дихлордифенил-2,2-пропан	Себацдиновая		280 (разл.)	[70]
	Дигликолевая		250 (разл.)	[70]
	Изофталевая		180 (разл.)	[70]

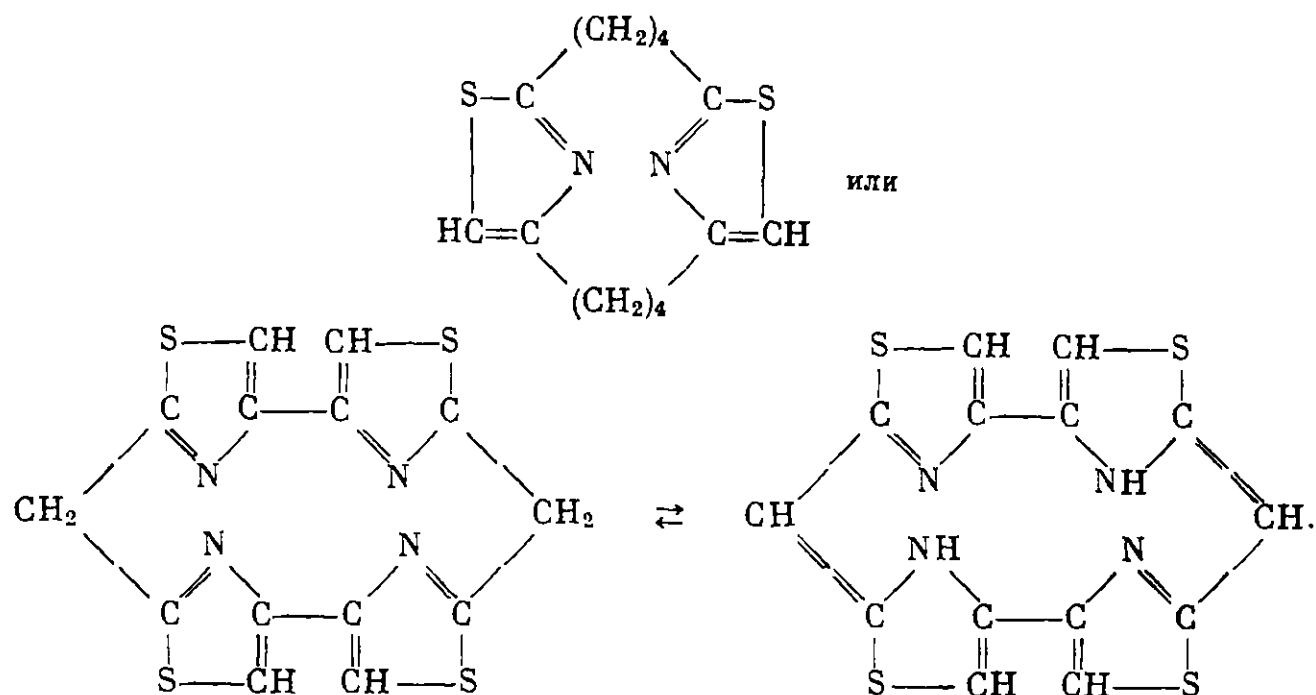
## ПОЛИТИАЗОЛЫ

Политиазолы представляют собой новый класс термостойких полимеров.

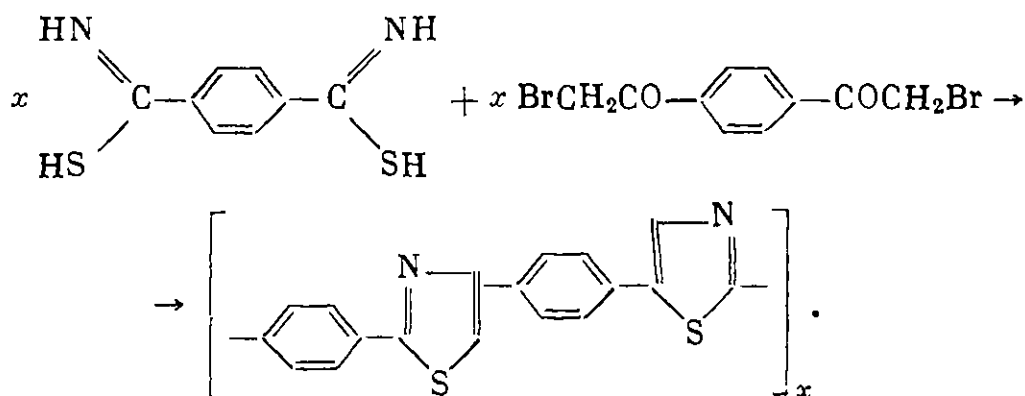
Политиазолы впервые были получены Эрленмейером [72], исходя из бис-тиоамидов и бис-хлоркетонов по реакции



Когда в реакции участвуют алифатические тиомиды и хлоркетоны, Эрленмейер и др. [73, 74] допускают возможность образования макроциклических систем типа:



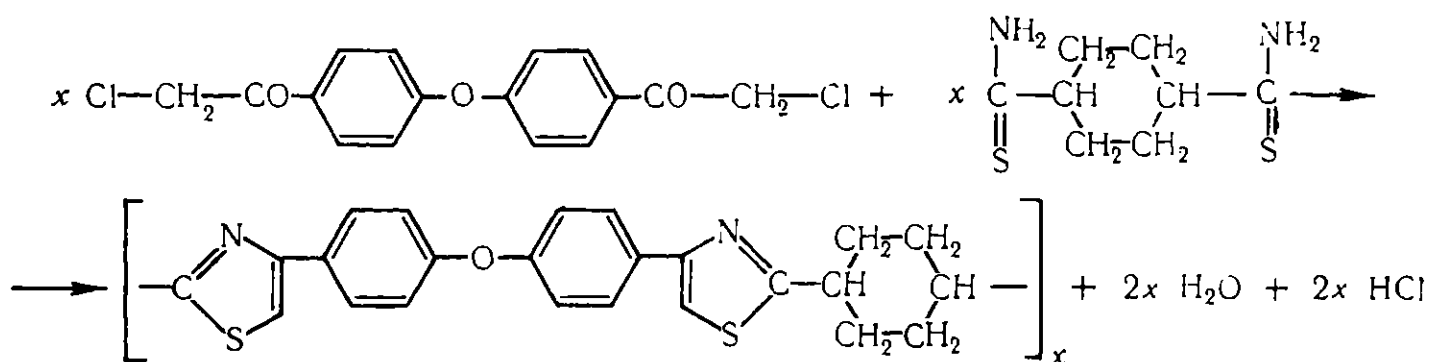
Поликонденсацией *n*-ди(бромацетил)бензола с различными дитиоамидами кислот Марвел и др. [75] синтезировали полимеры, содержащие в своей цепи тиазольные циклы:



Иноуэ с сотр. [76], Лонгон, Шихау и др. [77—79] этим же способом получили аналогичные полимеры. Политиазолы имели в обоих случаях мол. вес 5300—5400, желтый цвет и растворялись лишь в серной, трифторуксусной и муравьиной кислотах.

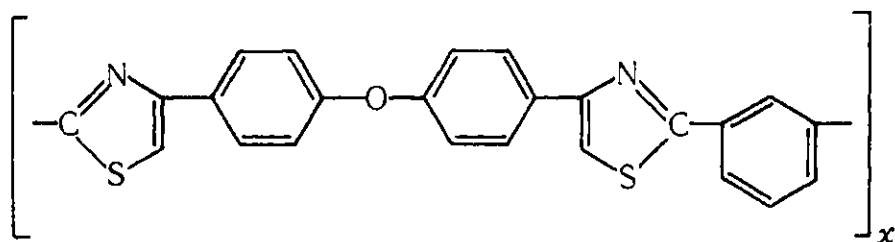
Политиазолы с алифатическими звеньями разлагались при 350°С в азоте, в то время как полностью ароматические политиазолы выдерживали температуру 500 и 600°С и лишь при 900°С теряли в весе 40%. На

рис. 115 приведены термограммы политиазолов [80]. Кривен и Фишер [81] получили политиазол в результате реакции 1,4-циклогександитиокарбоксиамида с бис-(*n*-хлорацетилфениловым) эфиром в кипящей муравьиной кислоте:



Он размягчается при 226° С и растворяется только в сильных кислотах, образует прозрачную прочную пленку. На воздухе потери в весе полимера при нагревании со скоростью 6 град/мин составили: при 320° С — 2%; при 440° С — 20% и 530° С — 50%.

Кривен и Фишер [81] также получили политиазол при реакции бис-(*n*-хлорацетилфенилового) эфира с дитиоизофталамидом. Его строение:



Он растворяется только в дихлоруксусной кислоте, размягчается при 368° С. Потери в весе при нагревании со скоростью 6 град/мин на воздухе при 400° С — 2%, при 450° С — 20%, 530° С — 50% и в атмосфере гелия при 500° С — 2%, 590° С — 20% и 700° С — 40%.

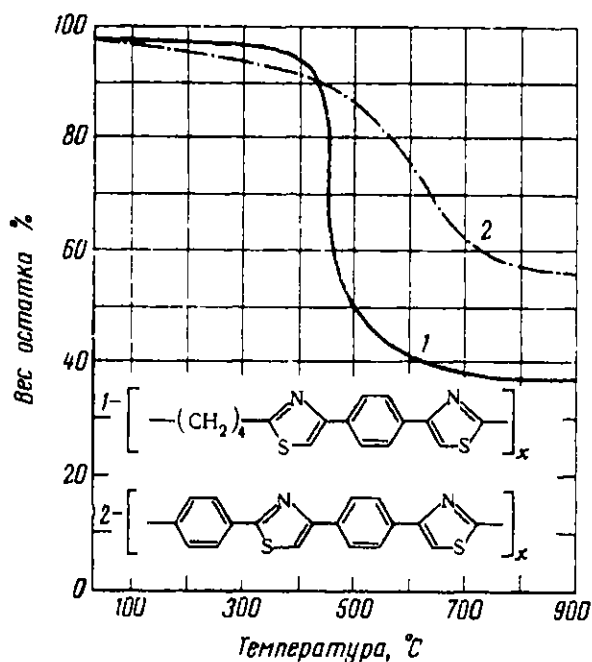


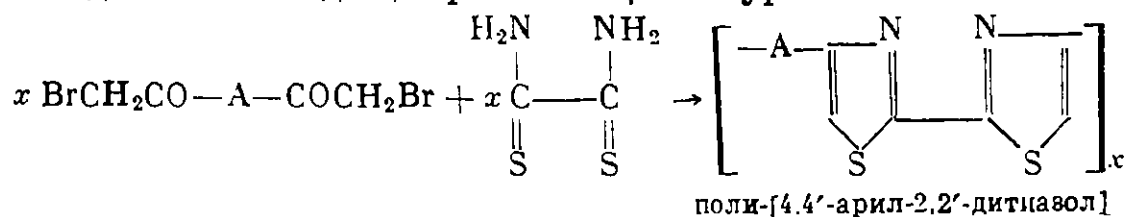
Рис. 115. Динамический термогравиметрический анализ политиазолов [81]:

1 — поли-[2,2'-тетраметилен-4,4'-диптиазобензол];  
2 — поли-[2-фенилен-4-тиазол]

Политиазолы обладают заметной кристаллическостью [79]. Растворимость зависит от гибкости цепи. Чем больше гибкость цепи, тем выше молекулярный вес полимера, лучше его растворимость и тем ниже температура плавления [79]. Все политиазолы хорошо растворимы в серной кислоте и бензолсульфокислоте. Некоторые из них растворяются в фосфорной, соляной и других кислотах, а также в тетрагидрофуране. Некоторые политиазолы образуют прочные волокна и пленки [79, 82].

Политиазолы весьма устойчивы химически и не изменяются при действии кипящих растворов 20- и 40%-ного едкого натра и 20%-ной серной кислоты. После кипячения в 40%-ной серной кислоте прочность волокна составила 68% от исходной, а разрывное удлинение и модуль упругости упали лишь незначительно [82].

Лонгон и Ан [77] получили полидитиазолы реакцией арилбромметил-кетонов с дитиооксамидом, протекающей по уравнению



(A = —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, [—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—]<sub>n</sub>, —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—R—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—, —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— и др., см. табл. 79).

Полидитиазолы не растворимы в органических растворителях и растворяются в крепкой серной кислоте на холоду. Они являются высококристаллическими веществами. Полимер на основе бис-бромацетильного производного 1,6-дифенилоксида растворим в диметилформамиде. Полидитиазолы обладают очень высокой термостойкостью. В атмосфере азота потеря в весе наблюдается выше 500° С и достигает при 900° С 50 % от исходного.

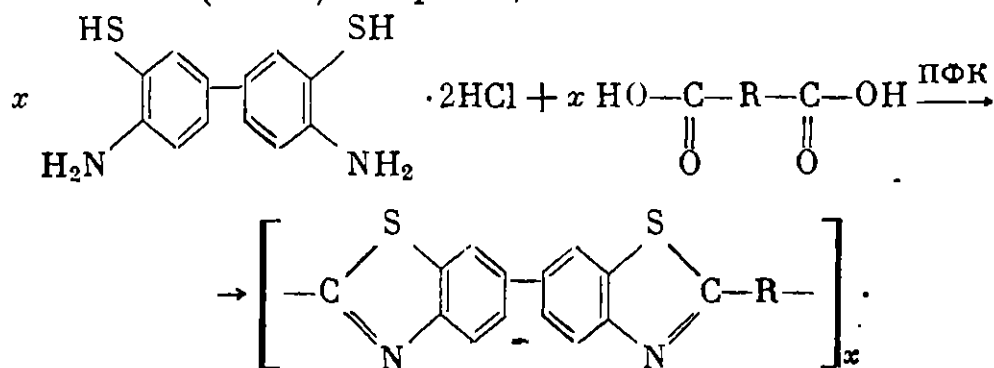
В табл. 79 приведены исходные вещества и свойства ряда описанных в литературе политиазолов.

Фокс [83] получил полиэферы, содержащие 2,5-дифенилтиазоло-(5,4-*d*)-тиазольные звенья, исходя из трех бис-фенолов (2,5-бис-(4-оксифенил)тиазоло-(5,4-*d*)-тиазол, 2,5-бис-(3-кисфенил)тиазоло-5,4-*d*-тиазол и 2,5-бис-(4-окси-3-метоксифенил)тиазоло-(5,4-*d*)-тиазол) посредством межфазной поликонденсации с фосгеном или бис-хлорформиатом этиленгликоля или 2,2-диметилолпропана или же хлорангидридами адипиновой, себациновой и янтарной кислот (см. стр. 132). Эти полиэфиротиазолы имеют более высокие температуры размягчения, чем соответствующие им полиэферы диана.

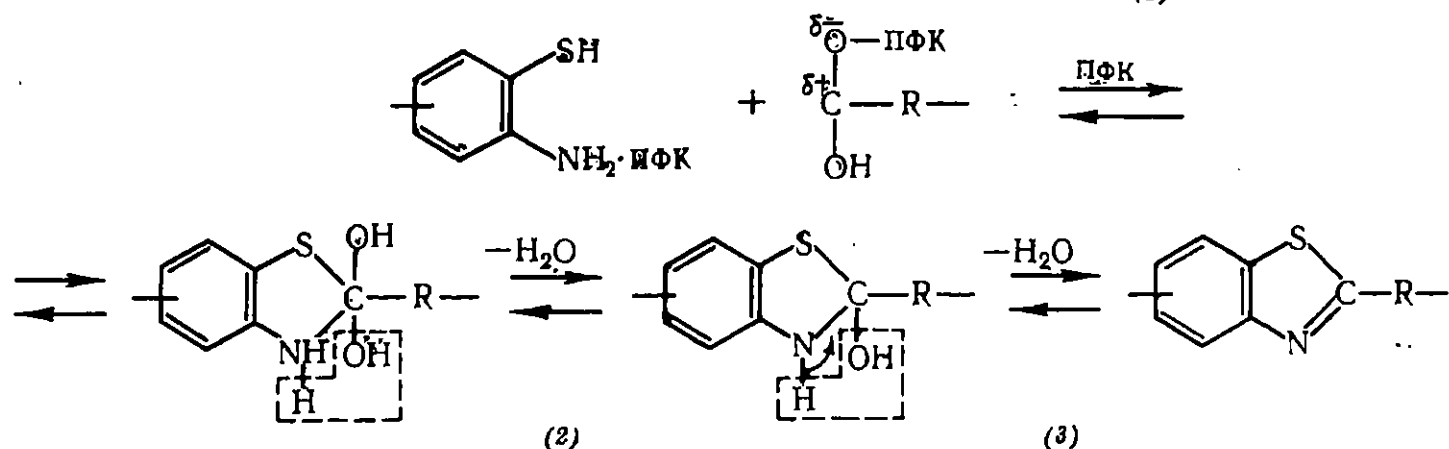
### ПОЛИБЕНЗТИАЗОЛЫ

Полибензтиазолы недавно начали привлекать большое внимание исследователей как вещества, обладающие высокой тепло- и термостойкостью.

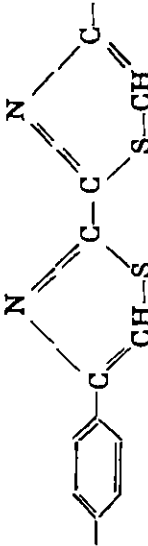
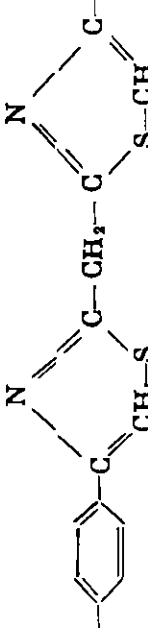
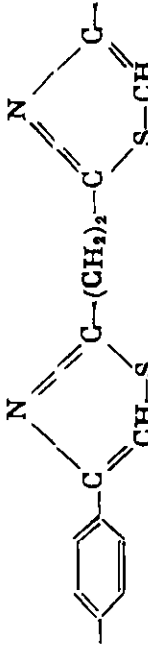
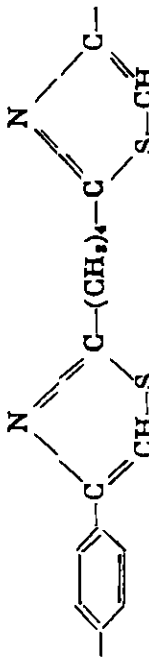
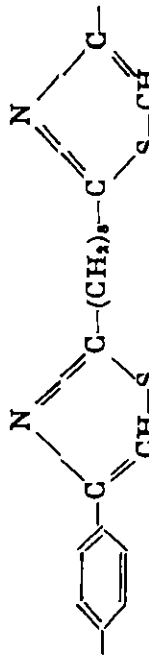
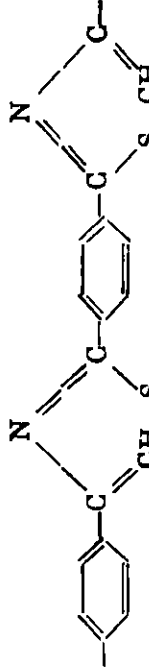
Сшитые нерастворимые полибензтиазолы были получены Мортонем и др. [85] при нагревании толуидина с серой. Хергенротер и др. [86], а затем Имаи и др. [64] получили полибензтиазолы при нагревании дигидрохлорида 3,3'-димеркаптобензидина с дикарбоновыми кислотами в растворе полифосфорной кислоты (ПФК) по реакции



По Имаи и др. [64] механизм этой реакции следующий:



Температура плавления описанных политиазолов

Исходные вещества		Формула звена	Т. пл., °С	Литературная ссылка
серосодержащий компонент	кетон или кислота			
Дитиооксамид	$\omega, \omega'$ -Дибром-1,4'-диацетилбензол		520 (разл.)	[77, 79]
Дитиомалон-амид	То же		500 (разл.)	[79]
Дитиосукцин-амид	»		265 (разл. при 290°)	[79]
Дитиоадипин-амид	»		250 (разл. при 487°)	[79, 82]
Дитиосеба-цинамид	»		164 (разл. при 493°)	[79]
Дитиотереф-таламид	»		500 (разл.)	[79]

Исходные вещества		Формула звена	Т. пл., °С	Литературная ссылка
серусодержащий компонент	кетон или кислота			
Дитиоизофталамид	ω,ω'-Дибром-1,4'-диацетилбензол		500 (разл.)	[79]
Дитио-4,4'-дифенилдикарбоамид	То же		520 (разл.)	[77, 79]
Дитио-3,3'-дифенилдикарбоамид	»		240—250 (разл. при 500°)	[79]
Дитио-2,6-пиридинадикарбоамид	»		500 (разл.)	[79]
Дитиоадипин-амин + дитиотерефталамид	»		240 (разл. при 500°)	[79]

Т а б л и ц а 79 (продолжение)

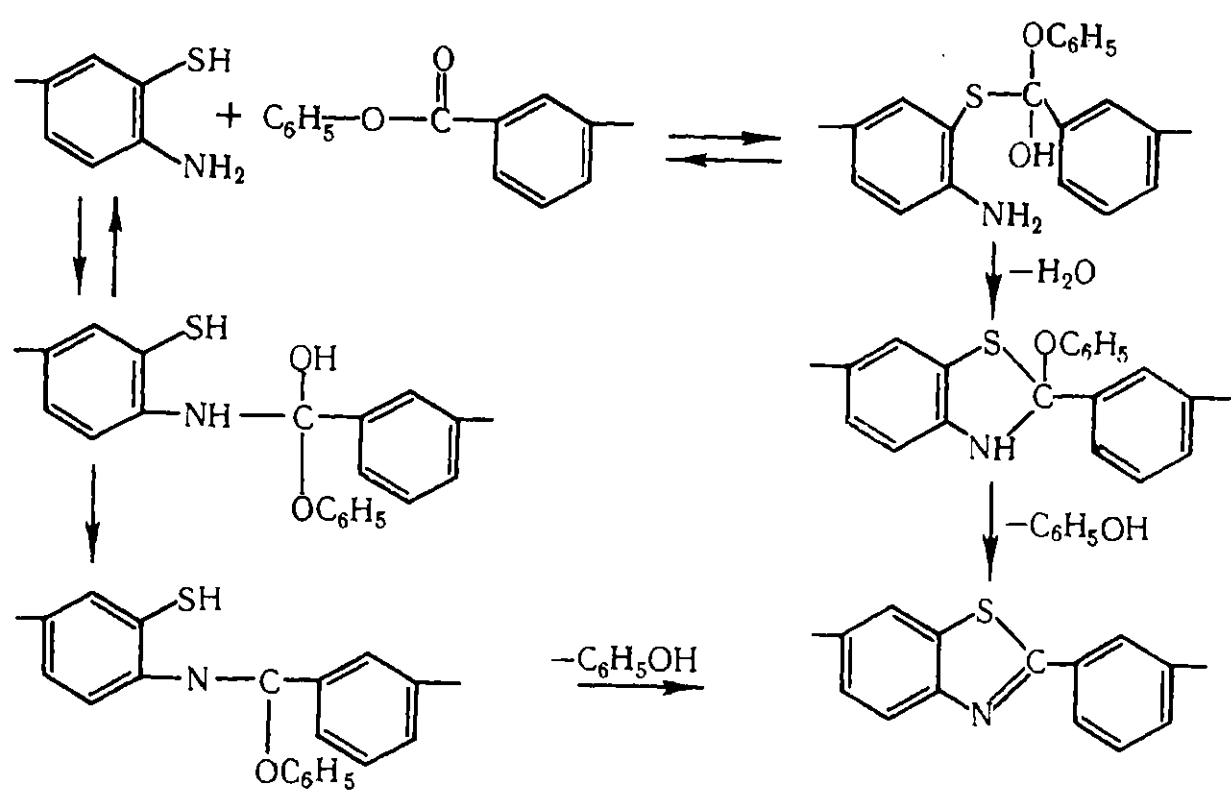
Исходные вещества		Формула звена	Т. пл., °С	Литературная ссылка
серосодержащий компонент	кетон или кислота			
Дитиотерефталамид	ω,ω'-Дибром-4,4'-диацетилдифенилосид		500 (разл.)	[79]
Дитиоизофталамид	То же		340 (разл.)	[79]
Дитио-2,6-пиридиндикарбоамид	ω,ω'-Дибром-4,4'-диацетилдифенилосид		500 (разл.)	[79]
Дитио-3,3'-дифенилдикарбоамид	То же		220—240 (разл. при 500°)	[79]
Дитиотерефталамид	β,β'-Дибром-п-дипропионилбензол		500 (разл.)	[79]

Исходные вещества		Формула звена	Т. пл., °С	Литературная ссылка
серусоержащий компонент	кетон или кислота			
Дитиогекса-гидротерефтал-амид	ω,ω'-Дихлор-4,4'-диацетил-дифенилосид			[81]
Дитиооксамид	ω,ω'-Дибром-4,4'-диацетилди-фенилметан		>520	[77]
То же	ω,ω'-Дихлор-4,4'-диацетил-дифенилосид		>520	[77, 81]
»	ω,ω'-Дибром-4,4'-диацетилди-фенил		>520	[77]
»	ω,ω'-Дибром-4,4'-диацетилди-фенил-1,6-гексан		440	[77]
Дитиооксамид	ω,ω'-Дибромди-ацетил		—	[84]
То же	ω,ω',ω''-Трибром-1,3,5-триацетил-бензол		—	[84]



Полифосфорная кислота повышает реакционную способность электрофильного углеродного атома карбонильной группы, а также является дегидратирующим агентом для реакций (2) и (3).

Хергенротер и др. [87] считают, что механизм образования полибензтиазолов из димеркаптобензидина и эфиров дикарбоновых кислот следующий:



Выделение фенола они наблюдали лишь при достижении температуры 240° С, а сначала выделялась лишь вода.

Полибензтиазолы являются весьма термостойкими полимерами.

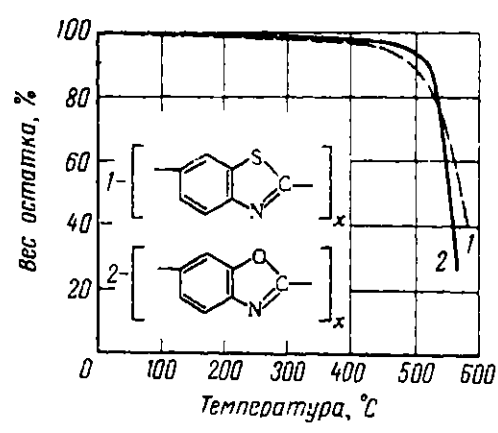
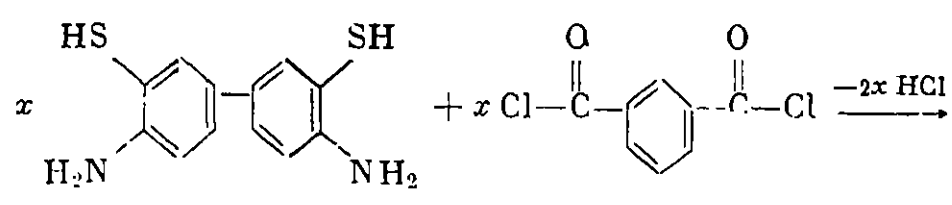
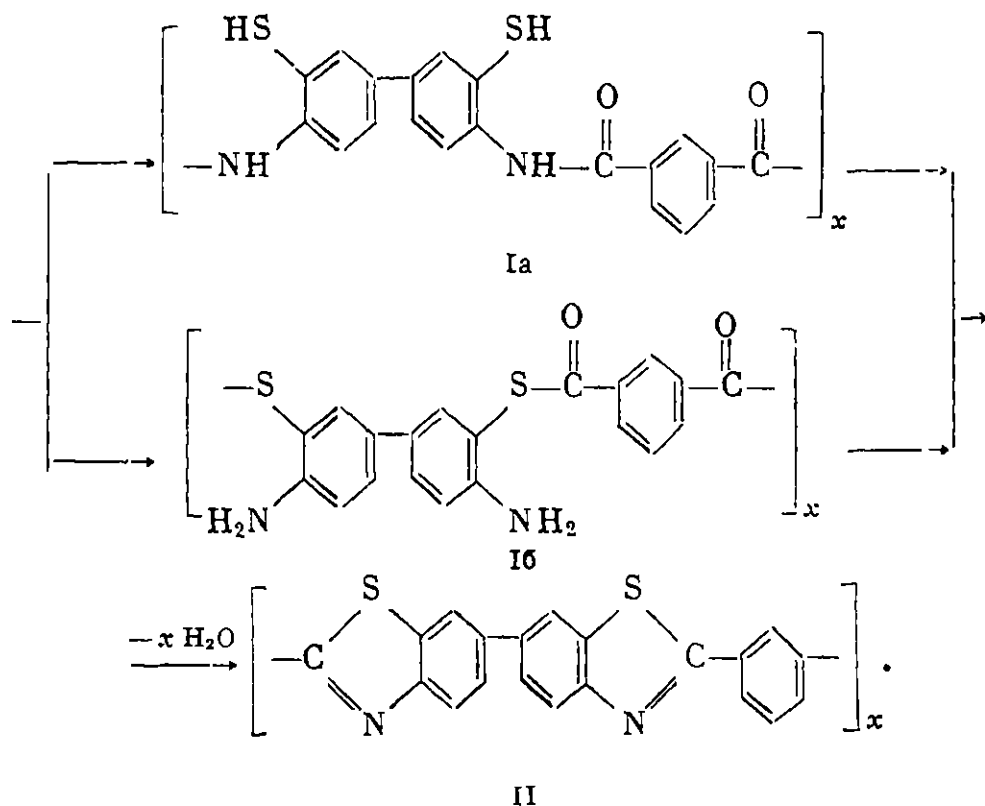


Рис. 116. Динамический термогравиметрический анализ поли-2,6-бензотиазола (1) и поли-2,6-бензоксазола (2) [65]  
Скорость нагревания 3 град/мин

На рис. 116 приведены сравнительные термограммы для полибензтиазола и полибензоксазола [65].

Хергенротер и др. [88] получали также полибензтиазолы путем двухстадийного синтеза: сначала проводилась поликонденсация 3,3'-димеркаптобензидина с изофталойлхлоридом в растворе N,N-диметилформамида, пиридина и N,N'-диметилацетамида или в их смесях с добавлением акцепторов кислоты (триалкиламинов, пиридина, соды или ацетата натрия) на холоду (−5—0° С):

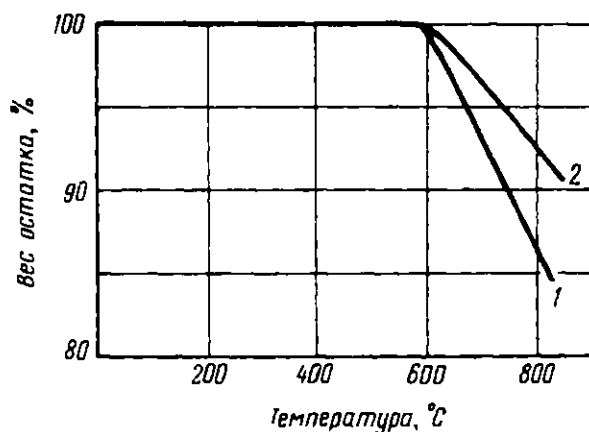




При исследовании ИК-спектров образующегося при этом промежуточного полиамида оказалось, что он имеет строение либо Ia, либо Ib.

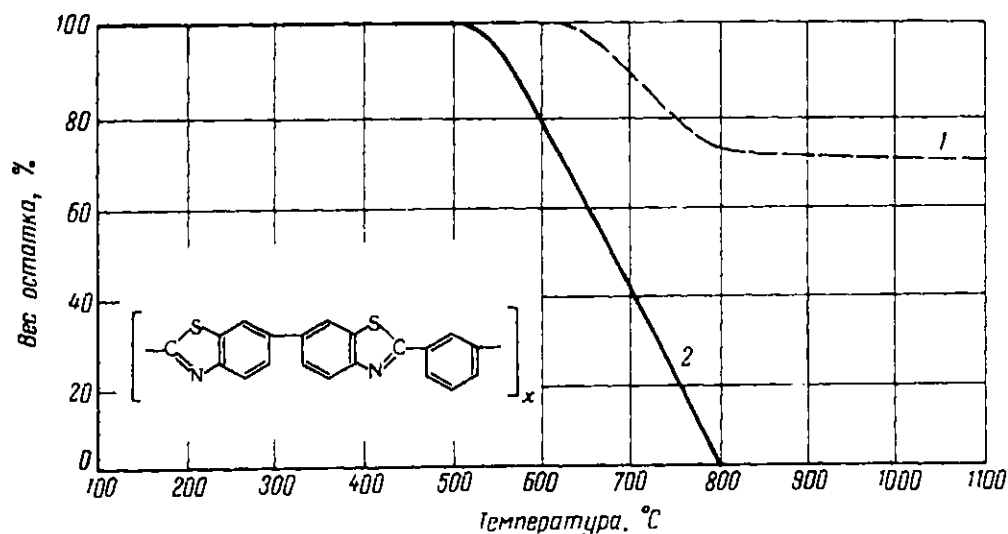
**Рис. 117.** Динамический термогравиметрический анализ поли-2,2'-(*м*-фенилен)-6,6'-добензотиазола [87]

1 — полимер, полученный из изофталевой кислоты; 2 — полимер, полученный из динитрила изофталевой кислоты



При 160° С и выше происходит циклизация с выделением воды и образование полибензотиазола (II). Температура стеклования полиамида равна 395° С, температура стеклования полибензотиазола — 495° С.

Полибензотиазолы могут быть получены также из нитрилов дикарбоновых кислот. Природа исходных веществ не влияет существенно



**Рис. 118.** Динамический термогравиметрический анализ поли-2,2'-(*м*-фенилен)-6,6'-добензотиазола [87]:

1 — в атмосфере гелия; 2 — в атмосфере воздуха  
Скорость нагревания 6,67 град/мин

на свойства полимера, как это видно из данных рис. 117, где приведены термограммы полибензтиазола, полученного из изофталевой кислоты и из ее динитрила [87].

Поли-2,2'-(*м*-фенилен)-6,6'-добензтиазол имеет высокую термостойкость (см. рис. 117). На рис. 118 приведены данные термогравиметрического анализа [87], проведенного на воздухе и в инертной атмосфере. Этот полимер начинает разлагаться при 570° С (на воздухе) и 625° С (в азоте), максимальная потеря веса имеет место в интервале температур 650—700° С

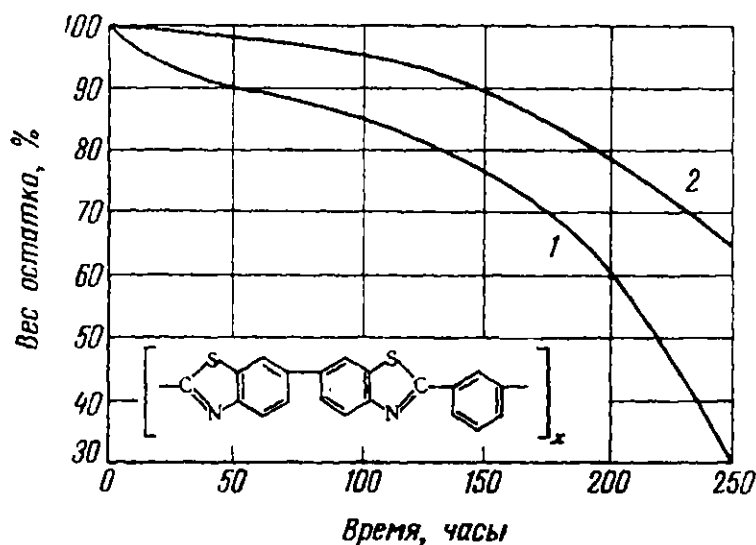


Рис. 119. Изотермический термодинамический анализ поли-2,2'-(*м*-фенилен)-6,6'-добензтиазола при 371° С на воздухе

1 — полимер подвергался циклизации в течение часа в атмосфере аргона при 400° С; 2 — полимер подвергался циклизации в течение 5 час. в атмосфере аргона при 400° С

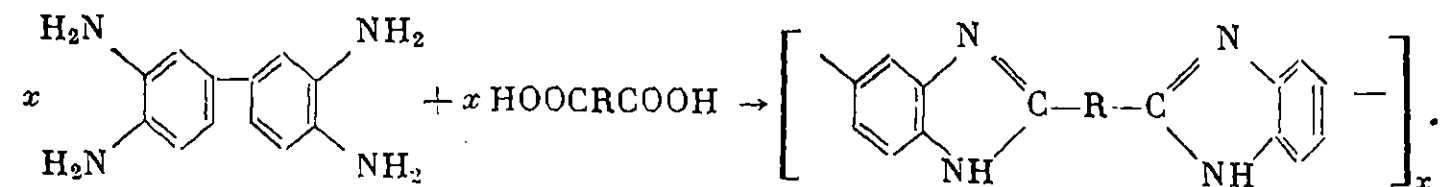
(на воздухе) и 700—750° С (в азоте); его термостойкость зависит также от условий циклизации, как это видно на рис. 119, где приведены кривые изотермической потери веса при 371° С полимера, подвергнутого циклизации в различных условиях. Полимер, полученный нагреванием в течение 6 час. при 400° С, имеет более высокую термостойкость, чем тот же полимер, протретый при 400° С в течение часа [87].

В табл. 80 приведены данные о теплостойкости описанных в литературе полибензтиазолов.

## ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЫ

Полибензимидазолы относятся к группе полимеров, отличающихся выдающейся тепло- и термостойкостью, а также исключительной химической устойчивостью. В связи с этим они привлекли большое внимание исследователей, в результате чего за сравнительно короткий промежуток времени было получено много новых соединений этого типа и были детально исследованы их физические и химические свойства [25, 62, 63, 90—100].

Бринкер и Робинсон [90] в 1955 г. впервые сообщили о получении полибензимидазолов из алифатических дикарбоновых кислот и ароматических тетраминов по реакции



Однако эти полимеры были значительно менее термостойкими, чем полностью ароматические полибензимидазолы, синтезированные несколько позже Марвелом и др. [91—95] действием дифениловых эфиров дикарбоновых кислот на ароматические тетрамины.

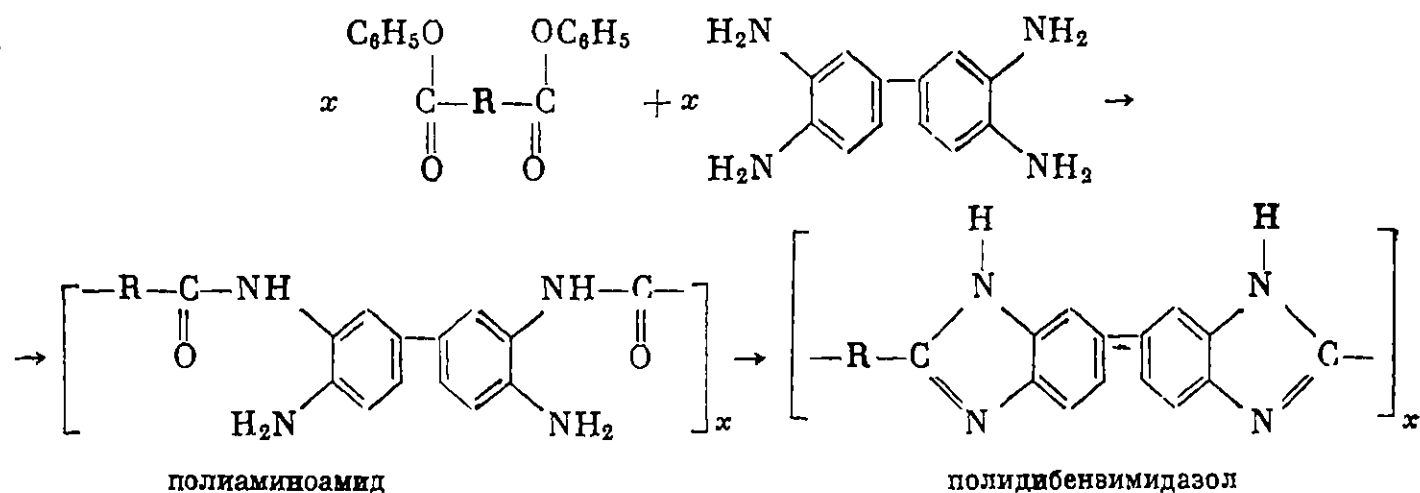
Реакция проводилась сначала при 220—280° С, а затем при температуре около 400° С при пониженном давлении (0,1 мм рт. ст.).

Реакция между ароматическими тетраминами и дифениловыми эфирами

## Полибензтиазолы

Исходные продукты		Формула звена	Т. размягч., °С	Интератур- ная ссылка
бис-тиоамин	кислота			
3,3'-Дитио- бензидин	Изофталевая		538 (разл. и теряет в весе 2,0%), 593 (теряет 4%)	[64, 86—88]
То же	Терефталевая		500 (разл.)	[64]
»	Себациновая		300 (разл.) 450 (разл.)	[64] [89]
»	Дифениловый эфир n,n'-дифенилдикар- боловой		538 (разл. и теряет в весе 2,1%) 593 (теряет 4,8%)	[87]
»	Дифениловый эфир n,n'-бензофенон- дикарбоновой		538 (разл. и теряет в весе 3,9%) 598 (теряет 8,8%)	[87]

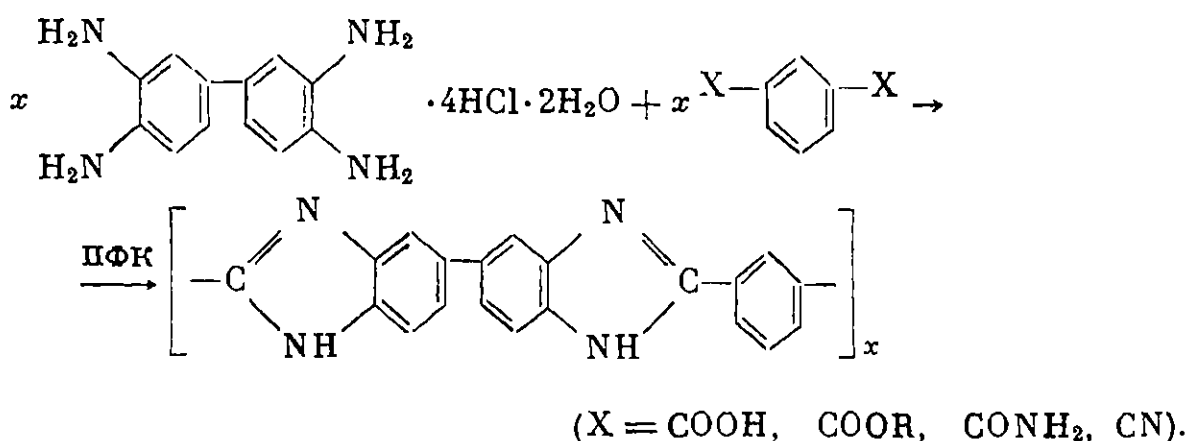
ми дикарбоновых кислот протекает через промежуточную стадию полиаминоамида, как это показано ниже [92, 96]:



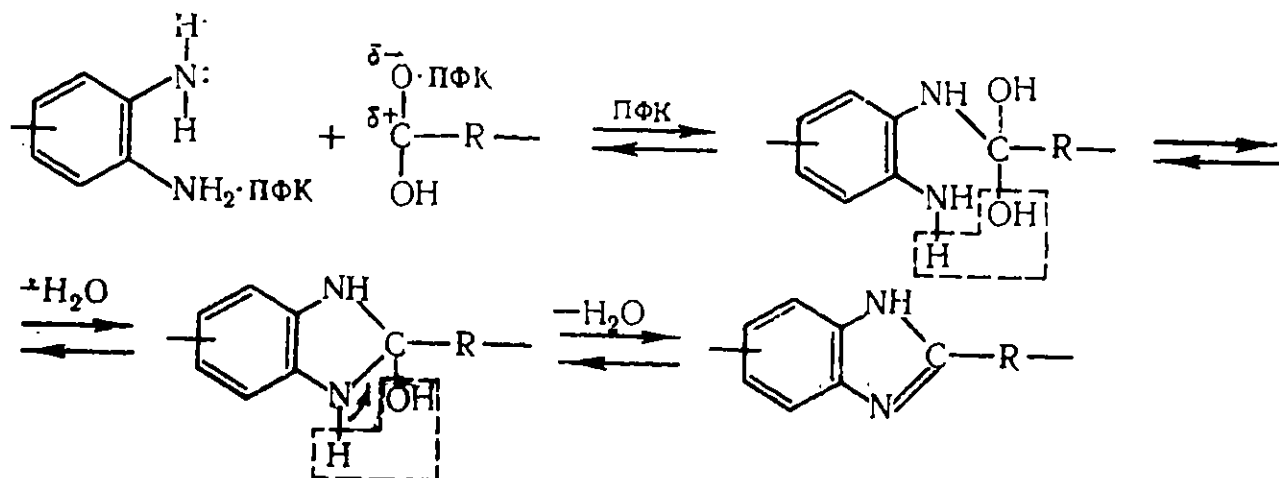
Образующаяся реакционная масса на первой стадии не плавится при температуре реакции и поэтому процесс полициклизации на второй стадии протекает как поликонденсация в твердой фазе. Целесообразно проводить реакцию в металлическом вращающемся сосуде из нержавеющей стали, куда помещают шары из нержавеющей стали, которые дробят и перемешивают реакционную массу, улучшая теплообмен.

Полимеры, полученные при температурах выше 290° С, являются нерастворимыми. Их высокую термостойкость и нерастворимость можно объяснить, вероятно, образованием связей между макромолекулами за счет NH-групп имидазольного цикла [92, 96].

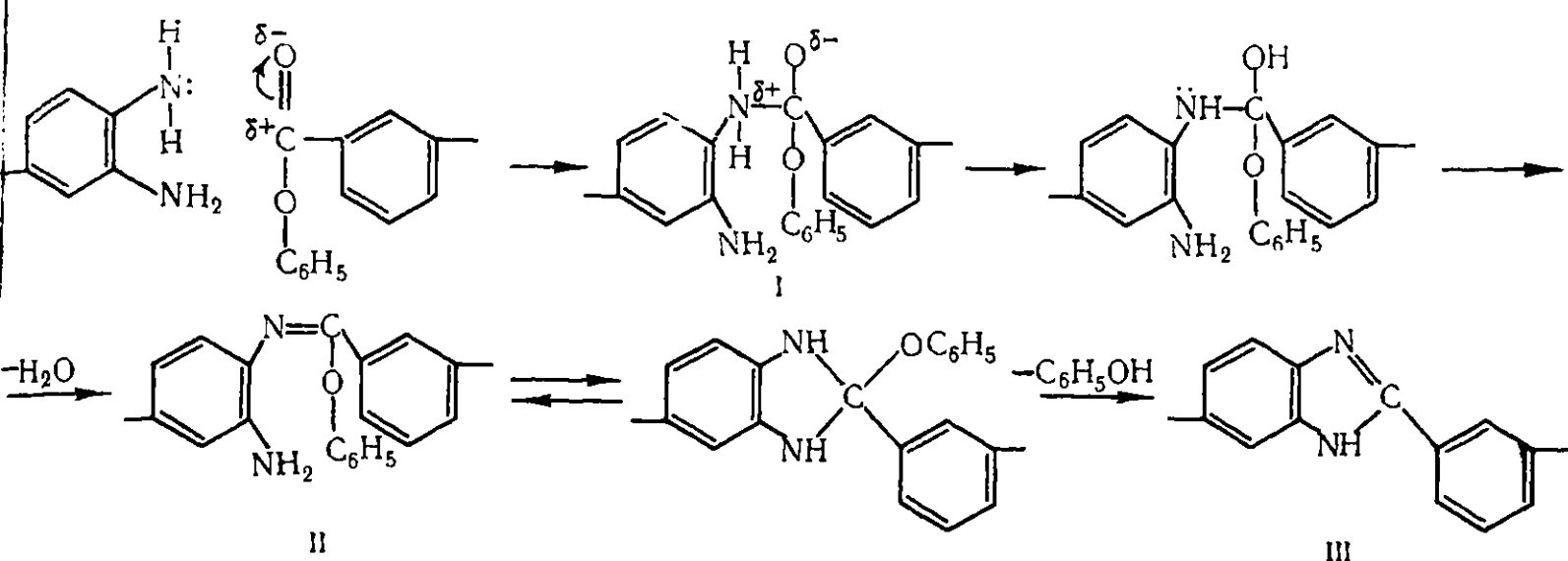
Ивакура и сотр. [62, 63] нашли, что полностью ароматические полибензимидазолы высокого молекулярного веса могут быть легко получены поликонденсацией тетрагидрохлорида 3,3'-диаминобензидина с производными дикарбоновых кислот в растворе полифосфорной кислоты. Реакция протекает по уравнению



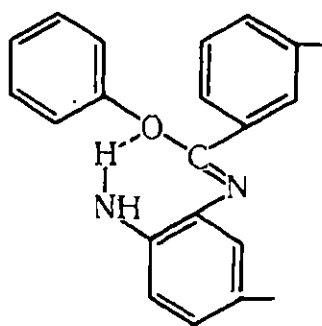
Механизм реакции образования бензимидазольного цикла в присутствии полифосфорной кислоты, по мнению Имаи и др. [64], следующий:



Бразидло и Левин [101] исследовали реакцию образования полибензимидазолов из тетраминов и эфиров дикарбоновых кислот и пришли к выводу, что она протекает по такому механизму:



Таким образом, в этом случае промежуточным продуктом реакции является соединение II, которое имеет структуру, подобную основанию Шиффа, и может существовать в двух изомерных формах (*син*-форма и *анти*-форма). Фенол отщепляется путем внутримолекулярной реакции из *син*-формы промежуточного соединения, чем и можно объяснить образование только линейных полимерных соединений:

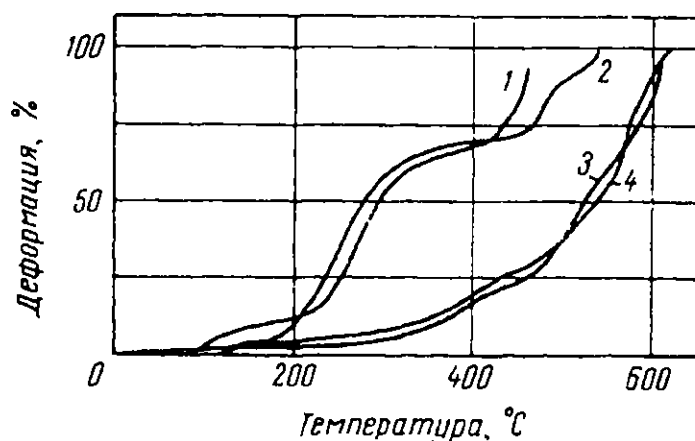


Полностью ароматические полибензимидазолы более термостойки, чем полибензимидазолы, содержащие алифатические звенья. Однако недостатком полностью ароматических полибензимидазолов является их высокая жесткость и нерастворимость в обычных органических растворителях.

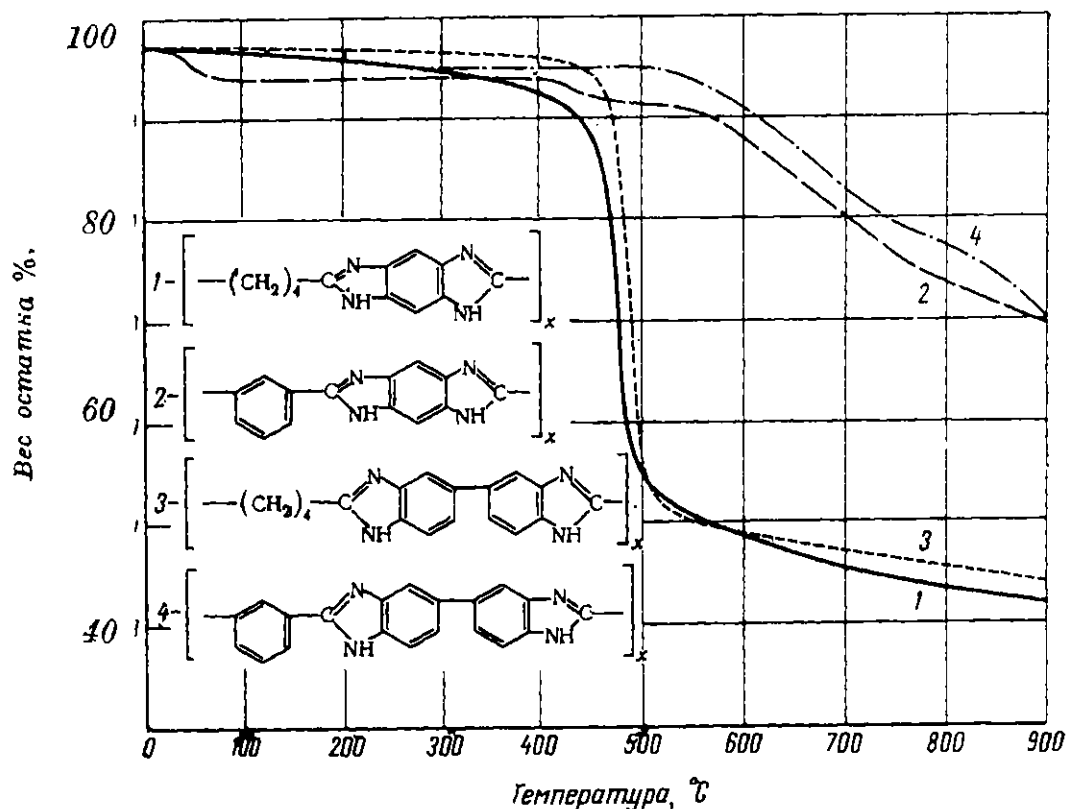
Рис. 120. Термомеханические кривые полибензимидазолов, полученных из 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот:

1 — адипиновой; 2 — себаценовой; 3 — изофталевой; 4 — терефталевой.

Диаметр пуансона 4 мм, нагрузка 100 г



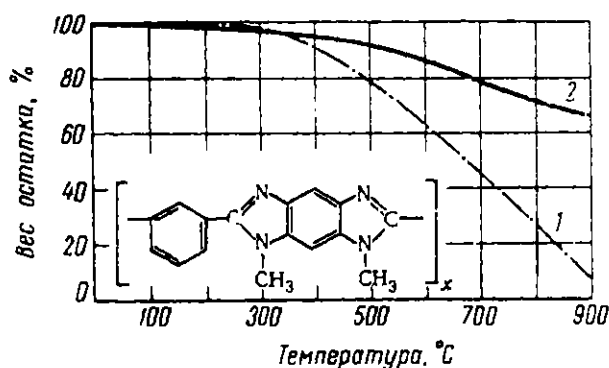
В связи с этим ряд авторов [102—104] предприняли попытки синтезировать полибензимидазолы, в которых сочетались бы гибкость молекул и термостойкость полимера одновременно. С этой целью были синтезированы полибензимидазолы из перфтордикарбоновых кислот [102—104]. Однако исследование продуктов реакции показало, что свойства полученных полимеров оказались хуже ожидаемых так как они начинали разлагаться при температурах выше 200° С [102].



**Рис. 121.** Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолов [80]:

- 1 — поли-2,6-тетраметилendioбензимидазол; 2 — поли-2,6-(*м*-фенилен)диимидазол; 3 — поли-2,2'-тетраметил-5,5'-добензимидазол; 4 — поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-добензимидазол.  
Скорость нагрева 2,5 град/мин

Бурмейстер и др. [105] показали, что при поликонденсации перфторглютаровой кислоты или ее дифенилового эфира с 3,3'-диаминобензидином получаются неплавкие, темно-коричневые порошки, частично растворимые в серной или муравьиной кислоте, диметилформамиде или *м*-крезоле. Содержание фтора было много ниже теоретического (18,6% вместо 29,87%). Во время реакции при 190°C происходило отщепление фтористого водорода и углекислоты. В случае эфира выделение CO<sub>2</sub> начиналось при 230°C. Можно было бы полагать, что уже образовавшиеся перфторалкиленбензимидазолы должны быть стабильными. Однако полученные модельные соединения как со свободной NH-группой в имидазольном кольце, так и N-замещенные полностью разлагались уже при 300°C через 3 часа. Авторами было доказано, что при поликонденсации образуется сложная смесь различных продуктов, которую разделить не удалось, поэтому говорить об образовании перфторбензимидазолов нет основания.



**Рис. 122.** Динамический термогравиметрический анализ поли-2,6-(*м*-фенилен)-3,5-диметилдиимидазобензола [80, 107]

- 1 — на воздухе; 2 — в атмосфере азота

Полибензимидазолы имеют очень высокую теплостойкость [106]. Чисто ароматические полибензимидазолы не размягчаются до температуры разложения. Полимеры, содержащие метиленовые группы в цепи, размягчаются при высоких температурах, как это можно видеть на рис. 120.

Полибензимидазолы являются весьма термостойкими соединениями. Полимеры, включающие алифатические звенья, значительно уступают по своей термостойкости полимерам с ароматическими звеньями, как это вид-

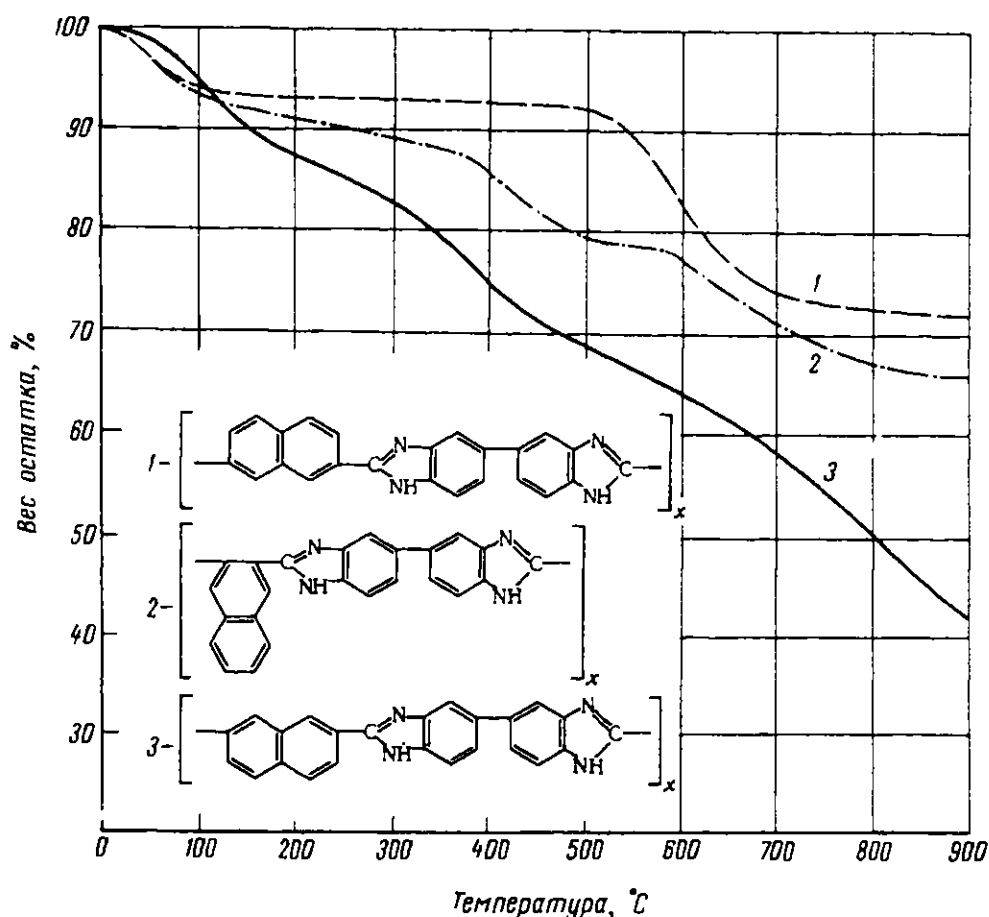


Рис. 123. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолов, полученных из нафталиндикарбоновых кислот [80]

1 — поли-2,2'-(2,6-нафтилен)-5,5'-дибензимидазол; 2 — поли-2,2'-(2,3-нафтилен)-5,5'-дибензимидазол; 3 — поли-2,2'-(2,7-нафтилен)-5,5'-дибензимидазол. Скорость нагрева 2,5 град/мин

но на рис. 121, где приведены термогравитогаммы для двух полимеров с алифатическими и двух с ароматическими звеньями [80].

Замещение водорода у атомов азота также понижает термостойкость полибензимидазолов, как это можно видеть на рис. 122, где приведены термогравитогаммы для поли-2,6-(*m*-фенилен)-3,5-диметилдиимидазобензола [80, 107], и на рис. 127, где дана термогравитогамма для поли-2,2'-(*m*-фенилен)-1,1'-дифенил-5,5'-диимидазола [78, 109].

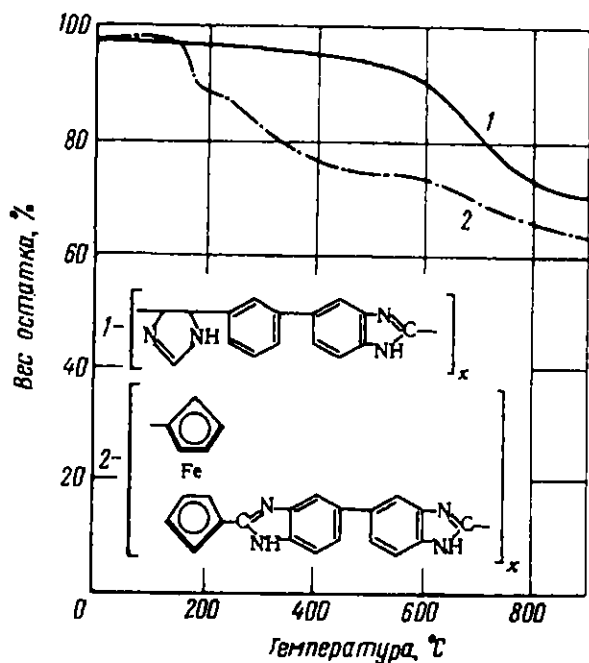


Рис. 124. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолов [80]:

1 — поли-2,2'-(4,5-имидазолилен)-5,5'-дибензимидазол; 2 — поли-2,2'-(1,1'-ферроценилен)-5,5'-дибензимидазол.

Скорость нагрева 2,5 град/мин

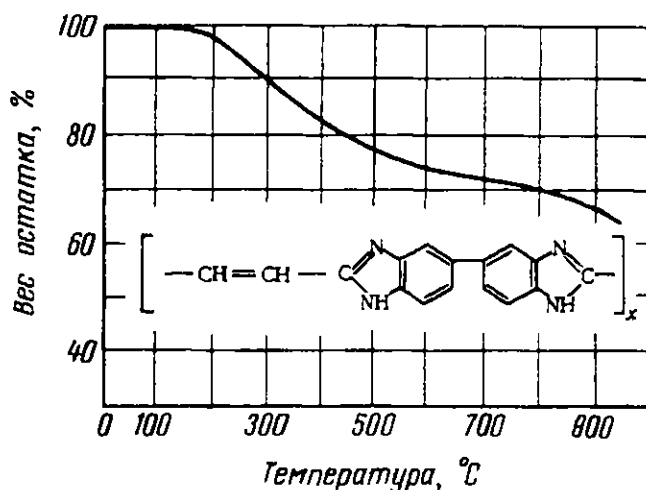
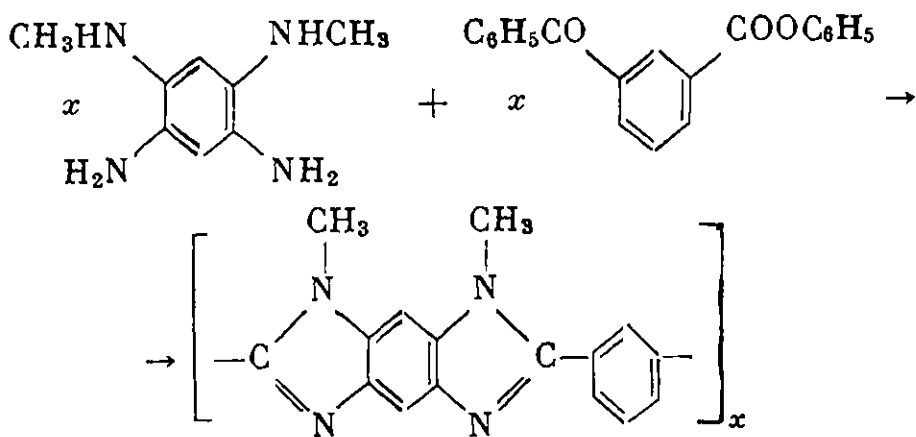


Рис. 125. Динамический термогравиметрический анализ поли-2,2'-(1,2-этилен)-5,5'-дибензимидазола [80]

Скорость нагрева 2,5 град/мин



Митсухашии и Марвел [107] получили полибензимидазол, у которого атомы водорода в имидазольных циклах были замещены метильными группами поликонденсацией в расплаве 1,3-диметиламино-4,6-диаминобензола с дифенилизофталатом по реакции



Полимеры из нафталиндикарбоновых и ферроцендикарбоновых, так же как и из фенилендиборных кислот уступают по термостойкости полимерам, полученным из бензолдикарбоновых кислот (см. рис. 123 и 124).

Т а б л и ц а   81

Растворимость полифениленбензимидазолов

Растворитель	I	II
Серная кислота . . . . .	++	++
Диметилсульфоксид . . . . .	++	+
N,N-Диметилацетамид . . . . .	++	+
N-Метилпирролидон . . . . .	++	+
N,N-Диметилформамид . . . . .	+	+
Муравьиная кислота . . . . .	+	—
Ледяная уксусная кислота . . . . .	—	—
m-Крезол . . . . .	—	—

Пр и м е ч а н и е: ++ — растворим при комнатной температуре; + — частично растворим или набухает; — — нерастворим.

бензимидазолов, полученных на основе 3,3'-диаминобензидина и изофталевой (I) и терефталевой (II) кислот. Положительным качеством полибензимидазолов, полученных из 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилоксида или из 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты является способность растворяться в крезоле и диметилформамиде (для продуктов, полученных из арома-

Полибензимидазолы, полученные из таких ненасыщенных кислот, как малеиновая, также имеют более низкую термостойкость, чем ароматические полибензимидазолы, как это показано на рис. 125.

Все полибензимидазолы окрашены в желтый, коричневый и даже в черный цвет. Они растворяются в серной и уксусной кислотах. Аморфные полибензимидазолы растворимы в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, N-метилпирролидоне и гексаметилфосфорамиде.

В табл. 81 приведены данные о растворимости поли-

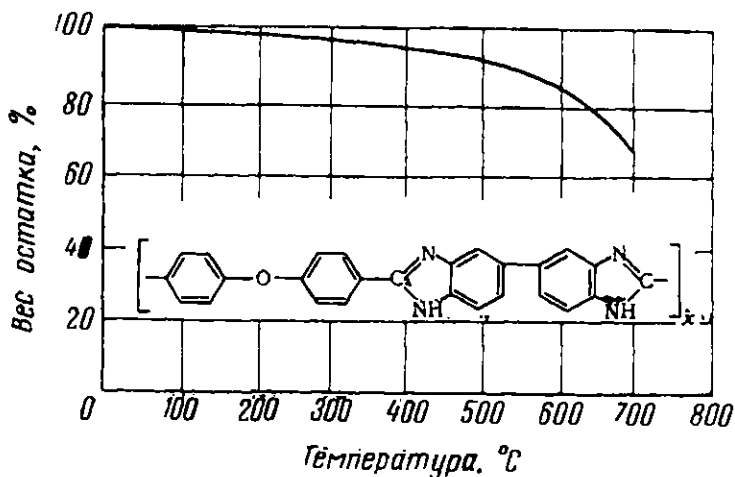


Рис. 126. Динамический термогравиметрический анализ поли-2'2-(*n*-дифениленоксид)-5,5'-добензимидазола [108]  
Скорость нагревания 2,5 град/мин в атмосфере азота

тических кислот) и в бензиловом спирте (для алифатических соединений) [108]. Термостойкость такого полибензимидазола показана на рис. 126.

Термостойкость поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазола в присутствии кислорода воздуха эквивалентна термостойкости сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [109]. Механические свойства пленки из этого полимера при различных температурах приведены в табл. 82.

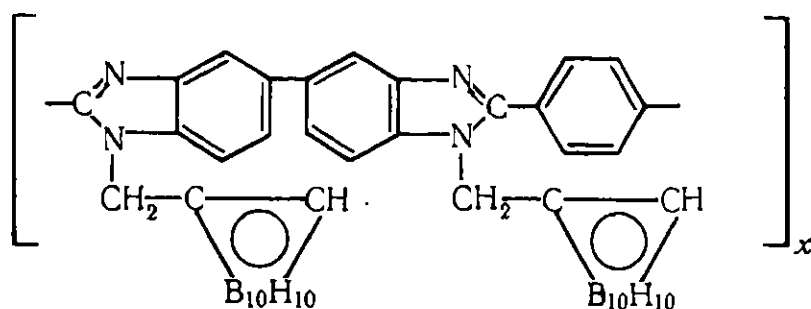
Таблица 82

Свойства пленки  
из поли-2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазола  
[91]

Свойства	25° С	200° С
Прочность на разрыв, г/денье . . .	0,7	0,5
Удлинение, % . . . . .	7	9
Модуль упругости, кг/см <sup>2</sup> . . . . .	35	15

На рис. 127 приведены данные термогравиметрического анализа поли-2,2'-(*о*-фенилен) - 5,5'-дибензимидазола и для сравнения поли-2,2'-(*м*-фенилен)-1,1'-дифенил-5,5'-диимидазола.

При реакции натриевой соли полибензимидазола с бромметилкарбораном получается поликарборанилметилбензимидазол строения



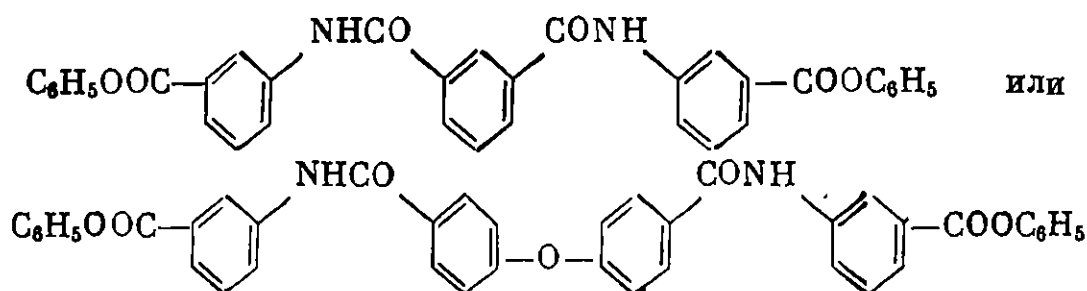
Этот полимер отличается высокой термостойкостью и при нагревании до 900° С в атмосфере азота теряет только 18% в весе, а на воздухе — 25% [110]. Пленки из этого полимера на нержавеющей стали и титане при нагревании до 427° С не изменяются в течение 10 час., а через 25 час. становятся пористыми. При 1010° С на воздухе полимер теряет в весе лишь 15% [30, 110, 111]. Тепловое отверждение полимера проводится при 343° С.

В табл. 83 приведены исходные продукты и свойства описанных в литературе полибензимидазолов.

Получены смешанные полибензимидазолы из 3,3'-диаминобензидина и смеси дифениловых эфиров двух различных дикарбоновых кислот [103].

Описаны также смешанные полимеры, содержащие бензимидазольные и полиамидные или полиэфирные звенья, которые получают путем совместной поликонденсации фениловых эфиров дикарбоновых кислот со смесью диамина и тетрамина [112, 113] или тетрамина и гликоля [114]. Они являются хорошо растворимыми продуктами и имеют теплостойкость более высокую, чем соответствующие полиамиды или полиэфиры.

Полиамидобензимидазолы получены также из ароматических тетраминов и дифениловых эфиров амидокислот строения



и их пара-изомеров [115].

Ивакура и др. [116] получили полиамидобензимидазолы, используя диамин, синтезированный путем конденсации дигидрата тетрагидрохлорида

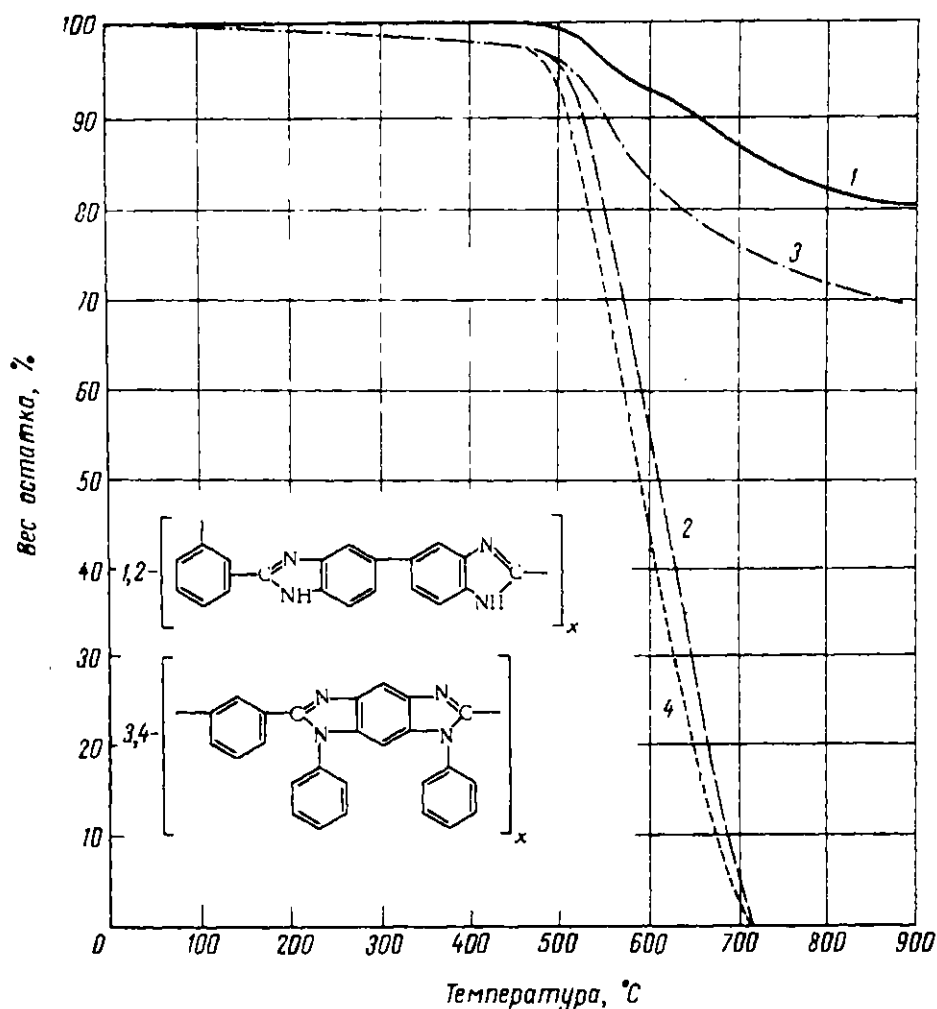
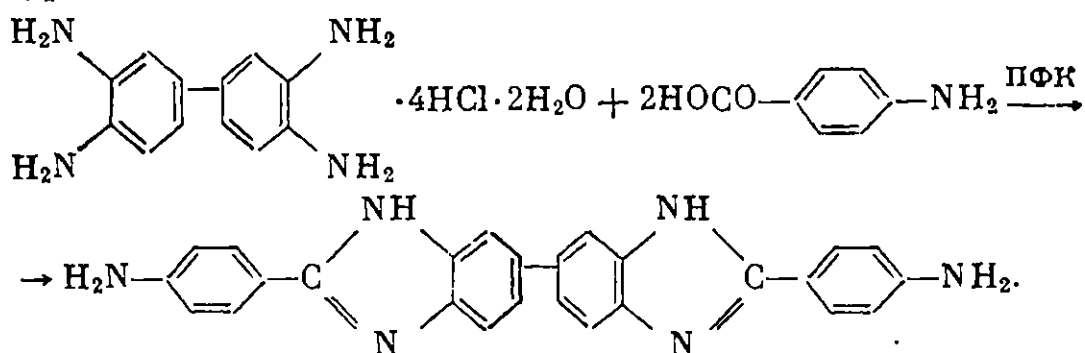


Рис. 127. Динамический термогравиметрический анализ полибензимидазолов [109]:

1 — поли-[2,2'-(о-фенилен-5,5'-дибензимидазол], в атмосфере азота; 2 — то же, на воздухе; 3 — поли-[2,2'-(м-фенилен)-1,1'-дифенил-5,5'-диимидазол], в атмосфере азота; 4 — то же, на воздухе

3,3'-диаминобензидина с *n*-аминобензойной кислотой в полифосфорной кислоте по уравнению

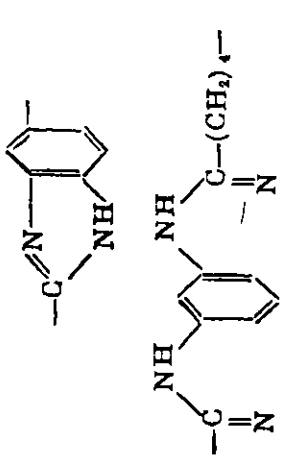
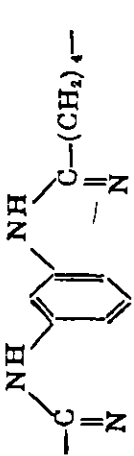
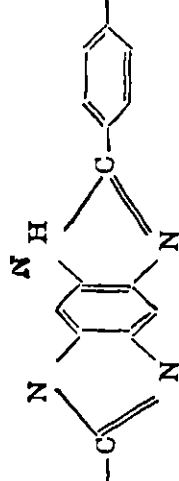
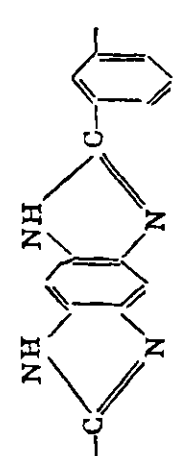
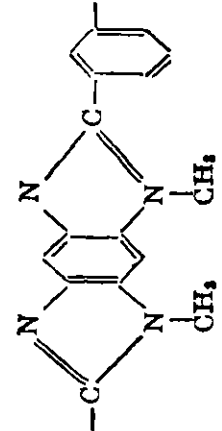


Полученный диамин конденсировали с дихлорангидридами кислот в диметилацетамиде. Полученные полиамидобензимидазолы растворимы в серной кислоте, диметилсульфоксиде, *N,N*-диметилацетамиде, *N,N*-диметилформамиде и *N*-метилпирролидоне; растворимость улучшается при прибавлении хлористого лития. Полимеры не плавятся, но при 400—450°С чернеют и разлагаются.

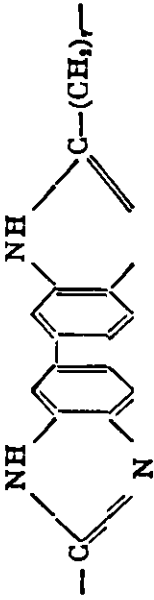
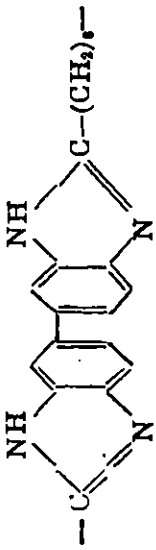
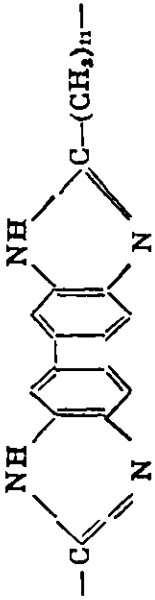
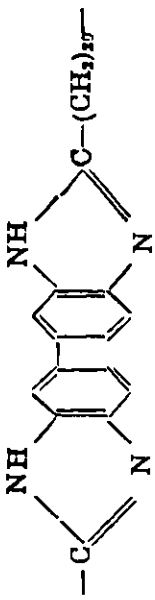
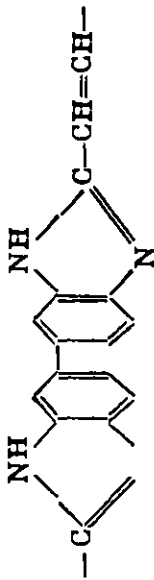
Полибензимидазолы, полученные из 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилметана, по своей теплостойкости не уступают аналогичным полимерам, полученным из 3,3'-диаминобензидина, однако превосходят последние по растворимости в трикрезоле, диметилформамиде, а также в уксусной кислоте и бензиловом спирте [117].

Найдено, что полибензимидазолы из терефталевой кислоты и 3,3'-диаминобензидина являются более термостойкими, чем аналогичные полимеры изофталевой кислоты [118]. Они начинают разлагаться с заметной скоростью выше 550°С.

Полибензимидазолы

Исходные соединения		Формула звена	Т. разлаг., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
—	3,4-Диаминобензойная		450 (разл.)	[65, 91]
1,2,4,5-Тетрааминобензол	Адипиновая		490 (разл.)	[91]
То же	Терефталевая		>600	[80, 91]
»	Изофталевая		>600	[80, 91]
1,5-Диметил-1,2,4,5-тетрааминобен-	»		300	[107]

Исходные соединения		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
1,5-Дифениламино 2,4-диамино- бензол	Изофталевая		500 (разл.)	[80, 93]
3,3',4,4'-Тетра- аминодифенил (3,3'-диаминобензи- дин)	Щавелевая		400 (разл.)	[198]
То же	Малоновая		400 (разл.)	[198]
»	Янтарная		470 (разл.)	[93, 198]
»	Глутаровая		420 (разл.)	[93, 102]
»	Адипиновая		470 (разл.)	[88, 93, 113]

Исходные соединения		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
3,3',4,4'-Тетра- аминодифенил- (3,3'-диаминобен- зидин)	Азелаиновая		400 (разл.)	[63]
То же	Себациновая		400 (разл.)	[63, 92, 103, 113, 198, 199]
»	Брассиловая		400	[63]
»	Эйкозандикарбоновая		400	[63]
»	Фумаровая		400 (разл.)	[104]

Исходные соединения		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
3,3',4,4'-Тетра- аминодифенил- (3,3'-диаминобен- зидин)	2,2-Диметил-3-карбокси- 4-циклобутилуксусная		400 (разл.)	[91]
То же	2,2-Диметилциклобу- тилен-1,3-диуксусная		400 (разл.)	[91]
»	Фталевая		—	[63]
»	Изофталевая		520 (разл.)	[25, 62, 91, 102, 103, 113, 117, 199, 200]
»	Терефталевая		510 (разл.)	[62, 91, 103, 113, 118, 198]

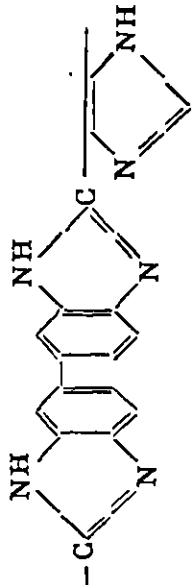
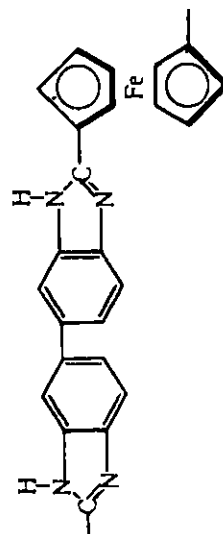
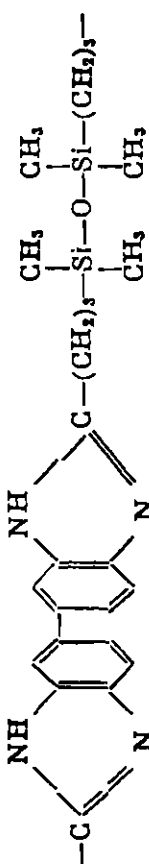
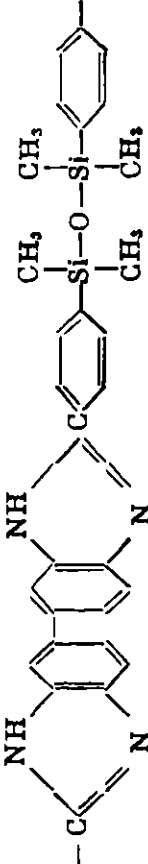
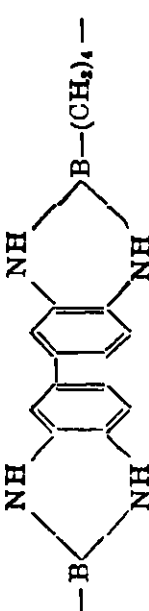
Т а б л и ц а 83 (продолжение)

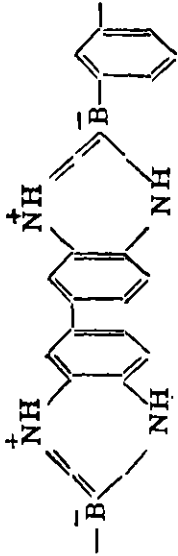
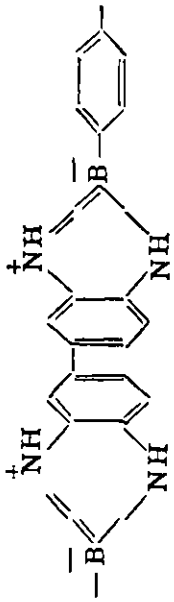
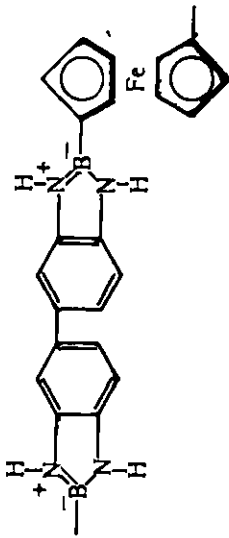
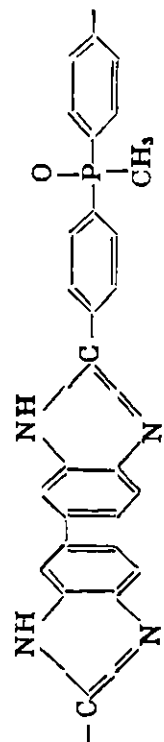
Исходные соединения		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
3,3',4,4'-Тетра- аминодифенил- (3,3'-диаминобен- зидин)	4,4'-Динилд арбоновая		>600	[80, 91]
То же	Дифеновая		430	[91]
»	Изофталева я + дифено- вая		500 (разл.)	[92]
»	1,7-Нафталиндикарбоно- вая		>600	[87, 104]
	2,6-Нафталиндикарбоно- вая		500 (разл.)	[92, 104]



Т а б л и ц а 83 (продолжение)

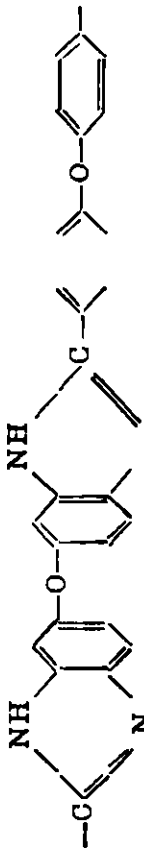
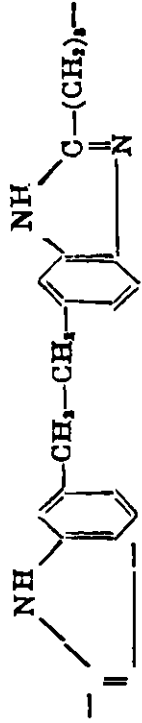
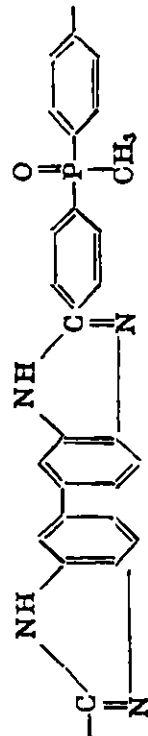
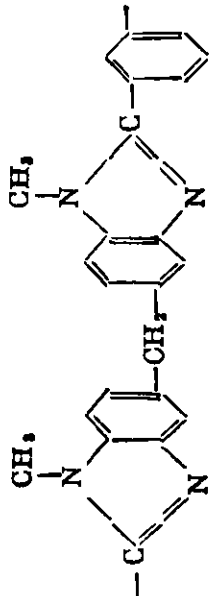
Исходные соединения		Формула звена	Т. разлаг., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
3,3', 4,4'-Тетра- аминодифенил- (3,3'-диаминобен- зидин)	2,7-Нафталиндикарбо- вая		500 (разл.)	[92, 104]
То же	2,3-Нафталиндикарбо- вая		500 (разл.)	[92, 104]
»	3,5-Пиридиндикарбо- вая		>600	[80, 91]
»	2,5-Фурандикарбоновая		480 (разл.)	[80, 91]
»	4,4'-Дикарбоксидифенил- оксид		460 (разл. при 500°)	[201, 235]

Исходные соединения		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
3,3',4,4'-Тетра-аминодифенил-(3,3'-диаминобензидин)	Имидазолдикарбоновая		500 (разл.)	[104]
То же	Ферроцендикарбоновая		500 (разл.)	[104]
»	бис-(γ-Карбоксипропил)-тетраметилдисилоксан		210	[203]
»	бис-(n-Карбоксифенил)-тетраметилдисилоксан		420	[203]
»	Тетраметилендиборная		350	[123, 202]

Исходные соединения		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
тетрамин	дикарбоновая кислота			
3,3',4,4'-Тетра- аминодифенил (3,3'-диаминобен- зидин)	<i>m</i> -Фенилендиборная		500 (разл.)	[80, 121]
То же	<i>p</i> -Фенилендиборная		500 (разл.)	[80, 123]
»	Ферроцендиборная		300 (разл.)	[80, 121]
»	4,4'-Дикарбоксидифенил- м носид		480	[103, 199]

Исходные соединения		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
3,3',4,4'-Тетра- аминодифенил- (3,3'-диаминобен- зидин)	4,4'-Дифенилсульфон- дикарбоновая		—	[113]
бис-(1,2-Диамино- 4-фенил)метана	Адипиновая		290 (разл. при 460°)	[106, 113]
То же	Себациновая		260 (разл. при 460°)	[106, 113]
»	Изофталевая		380 (разл. при 490°)	[106, 113]
»	Терефталевая		400 (разл. при 500°)	[106, 113]

Исходные соединения		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
бис-(1,2-Диамино-4-фенил)метан	4,4'-Дифенилоксиддикарбоновая		350 (разл. при 500°)	[113, 117]
То же	p-Фенилендиборная		500 (разл.)	[43, 113, 117, 121, 122]
3,3',4,4'-Тетра-аминодифенилоксид	Себациновая		240 (разл. при 300°)	[108]
То же	4,4'-Дикарбоксиди-фенил-метилфосфиноксид		380 (разл. при 490°)	[113, 117]
»	Изофталевая		390 (разл.)	[108, 235]

Исходные соединения		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
тетраамин	дикарбоновая кислота			
3,3',4,4'-Тетра- аминодифенил- оксид	4,4'-Дифенилоксиддикар- боновая		500 (разл.)	[235]
3,4',3,4'-Тетра- амино-1,1'-дифе- нил-1,2-этан	Себациновая		—	[90]
3,3'-Диаминобен- зидин	4,4'-Дикарбоксидифе- нилметилфосфиноксид		520 (разл.)	[103]
4,4-Диметиламино- 3,3-диаминодифе- нилметан	Изофталевая		—	[266]



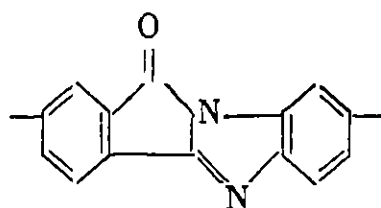
Стеклопластики, изготовленные на основе полибензимидазола, полученного поликонденсацией дифенилизофталата с 3,3'-диаминобензидином, имеют высокую прочность и могут работать длительное время при повышенных температурах [124]: при 316°С — 110 час., а при 371°С — 25 час. При 316°С образец сохраняет 54% от первоначального предела прочности при растяжении. Кратковременно выдерживает температуру 427°С. При 540°С он теряет 10% своего веса.

Из растворов в диметилсульфоксиде и других растворителях из некоторых полибензимидазолов можно изготовить пленки [109].

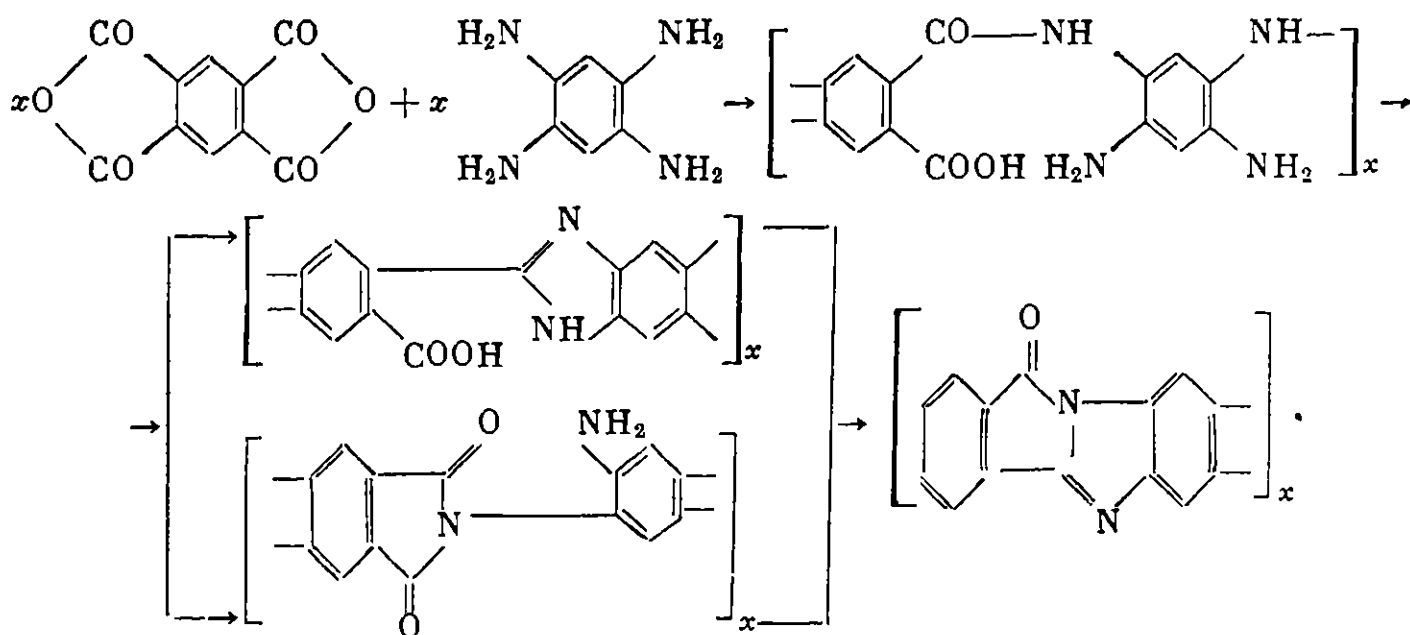
Новое связующее для стеклопластиков (имидит 850) на основе полибензимидазола позволяет получать стеклопластики, выдерживающие длительное время температуру 370°С и непродолжительно 540°С [125]. Предел прочности при растяжении при комнатной температуре составляет 210,9 кг/см<sup>2</sup>. Прочность на сдвиг при 370°С равна 154 кг/см<sup>2</sup>, а после экспозиции в течение 10 час. составляет 105 кг/см<sup>2</sup>. После 2-часового кипячения в воде стеклопластик сохраняет 70% исходной прочности [125]. Нахождение в нефтяном топливе или гидравлической жидкости в течение 7 суток не вызывает понижения прочности.

### ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОПИРРОНЫ (ПИРРОНЫ)

Пирроны представляют новую группу высокотермостойких полимеров, содержащих в цепи полициклическую группировку, состоящую из конденсированных друг с другом бензольных, имидазольных и пирролоновых циклов:

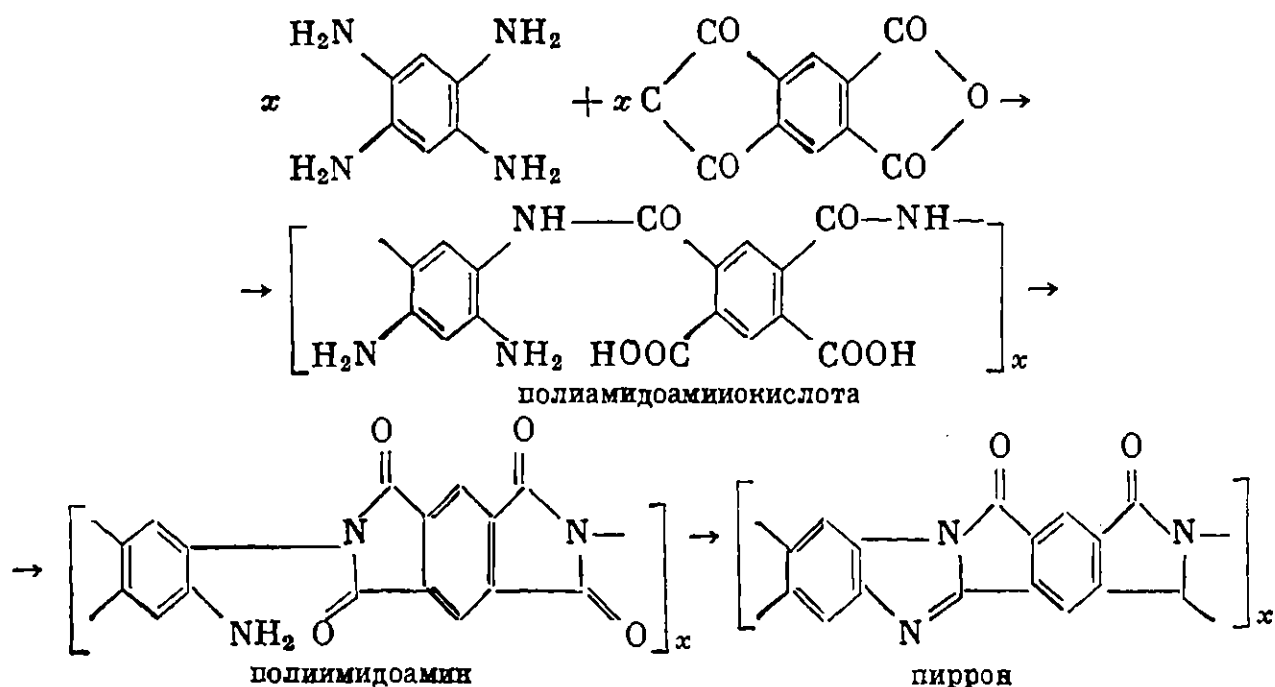


Дауэнс и Марвел [126], а также Белл и Песдиртц [127] и другие [128, 129, 269] в результате поликонденсации диангидридов ароматических кислот с тетрааминами получили новые полимеры лестничной структуры (полибензимидазопирроны). Реакция проводится в две стадии. На первой стадии получается растворимая полиамидоаминокислота, а на второй стадии при повышении температуры происходит ее циклизация, приводящая к образованию нерастворимого полибензимидазопирролона:





Механизм реакции поликонденсации тетрааминов с ангидридами тетракарбоновых кислот был исследован Колсоном и др. [124] на модельных соединениях. На основании результатов исследования они предложили следующий механизм реакции образования пирронов:



Промежуточным продуктом в этой реакции является полиамидоаминокислота, превращающаяся затем в полиимидамин, а последний переходит в полибензимидазопирролон (пиррон).

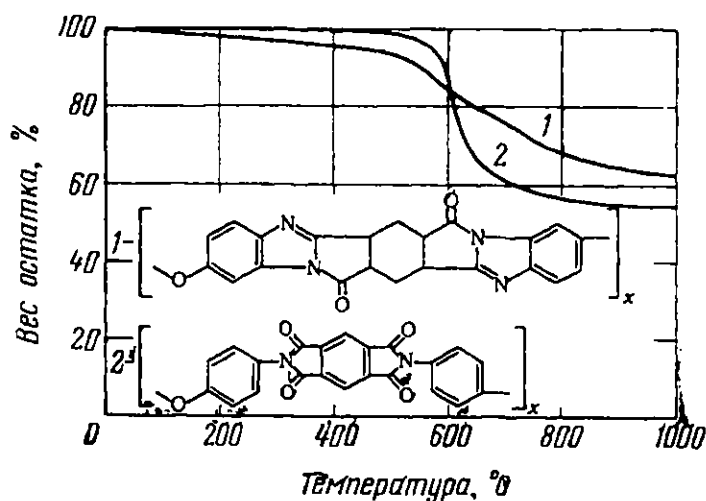


Рис. 128. Динамический термогравиметрический анализ пиррона, полученного из пиромеллитового ангидрида и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира (1), и полиимида, полученного из пиромеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (2) [127]

Реакцию поликонденсации проводили в растворе диметилформамида при 35—40° С. Образовавшийся раствор выливали на стекло для образования пленки. После нагревания при 225—325° С пленки становятся

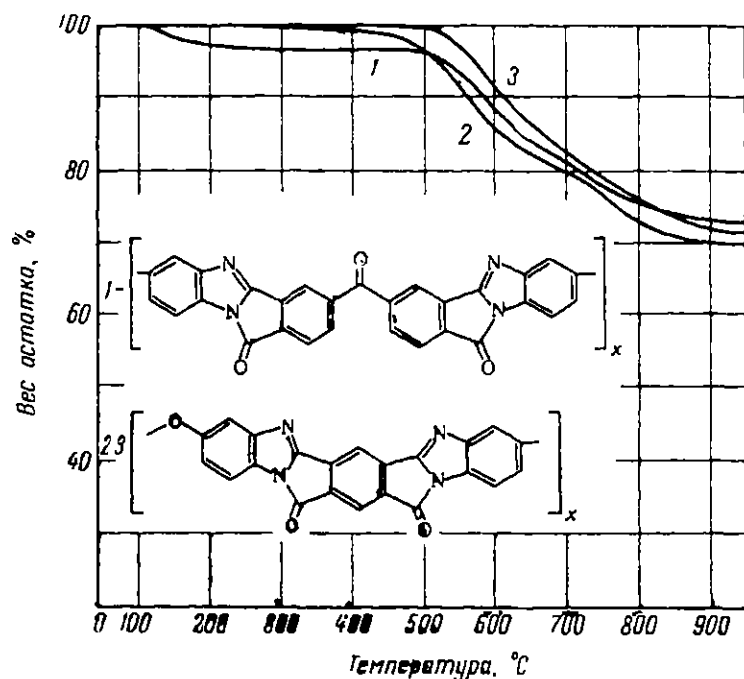


Рис. 129. Динамический термогравиметрический анализ пирронов [126]  
1 — полученный из 3,3'-диаминобензидина и ангидрида бензофеноитетракарбоновой кислоты в расплаве; 2 — полученный из пиромеллитового ангидрида и 3,4,3',4'-тетрааминодифенилового эфира в расплаве; 3 — тот же полимер, полученный в растворе полифосфорной кислоты (116%-ной)

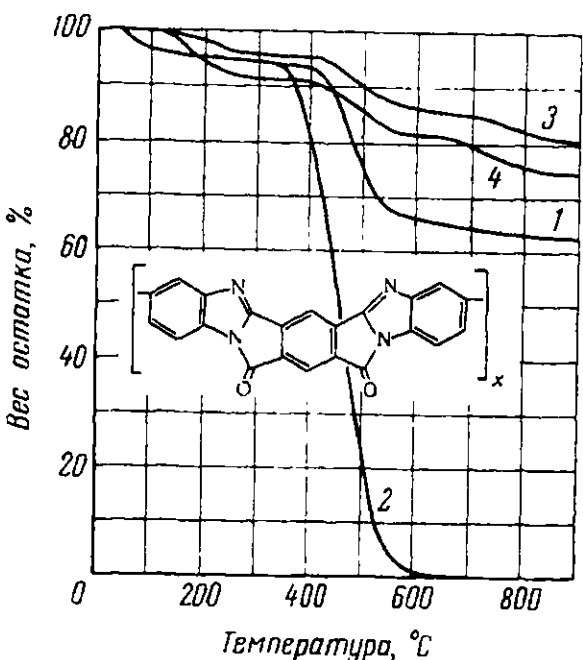
сначала кроваво-красного, а затем черного цвета в отраженном свете и темно-красного в проходящем.

Пленки обладают хорошей прочностью и большой термостойкостью. Термогравиметрический анализ пиррона, полученного из пиромеллитового

Рис. 130. Динамический термогравиметрический анализ пирронов, полученных в различных условиях при поликонденсации 3,3'-диаминобензидина с пиромеллитовым ангидридом [126]

1 — полимер, полученный в расплаве в атмосфере азота; 2 — тот же полимер, полученный в расплаве на воздухе; 3 — тот же полимер, полученный в полифосфорной кислоте в атмосфере азота; 4 — тот же полимер, полученный в растворе диметилацетамида.

Скорость нагревания 6 град/мин



ангидрида и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, приведен на рис. 128 [127]. На этом же рисунке приведены данные для полиимида, полученного из пиромеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Из этого рисунка видно, что пиррон превосходит полиимид

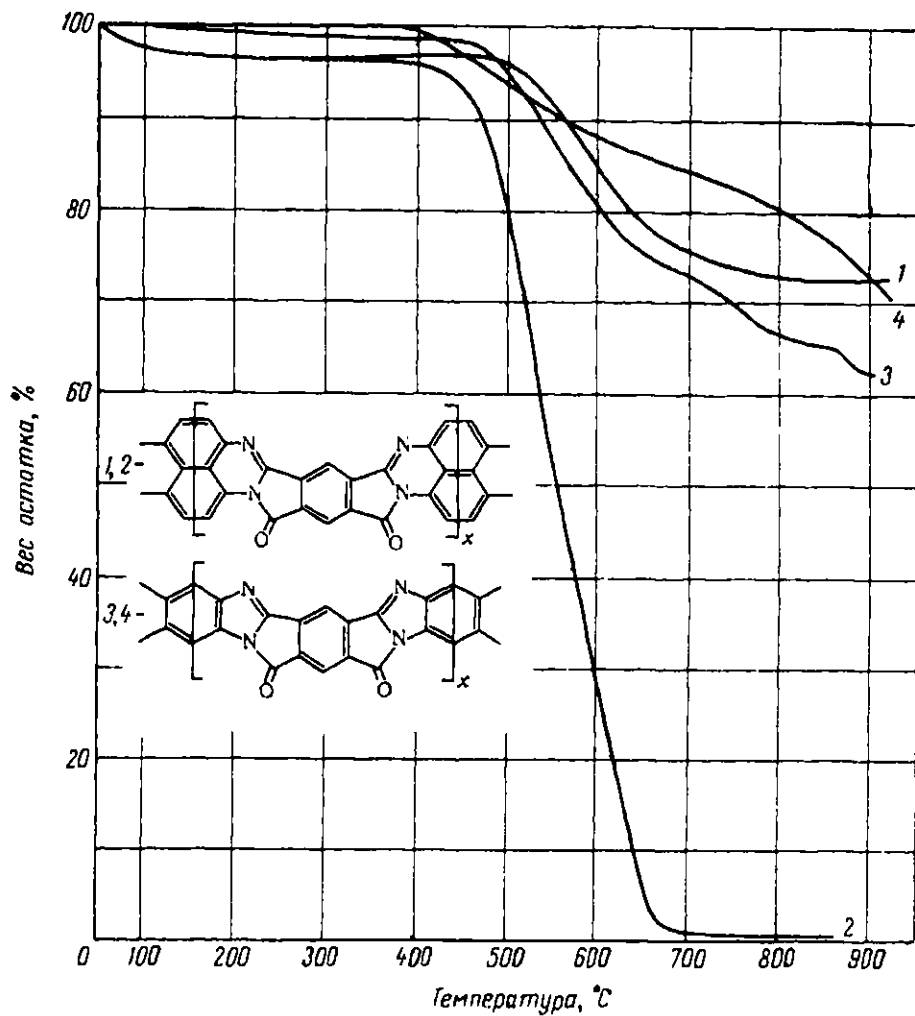


Рис. 131. Динамический термогравиметрический анализ пирронов [126]:

1 — пиррон, полученный из пиромеллитового ангидрида и 1,4,5,8-тетрааминонафталина в расплаве в атмосфере азота; 2 — тот же полимер, полученный в расплаве в атмосфере воздуха; 3 — пиррон, полученный из пиромеллитового ангидрида и 1,2,4,5-тетрааминобензола в расплаве в атмосфере азота; 4 — тот же полимер, полученный в полифосфорной кислоте.

Скорость нагревания 6 град/мин

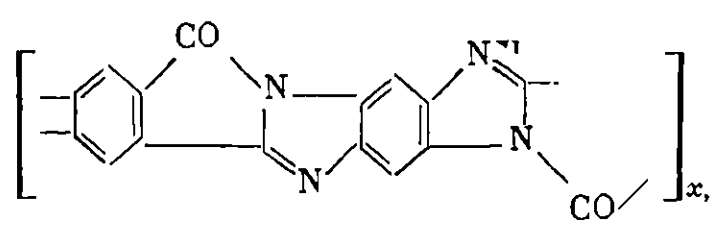
по своей термостойкости. Высокую термическую стабильность пирронов, по-видимому, можно объяснить устойчивостью конденсированных циклов. Даже при проведении элементарного анализа не удается полностью деструктировать полимер, поэтому найденное содержание углерода в пирроне оказывается на 3—7% ниже теоретического. Подобный результат имеет место при анализе пиролитического графита.

Реакцию поликонденсации диангидридов и тетраминов можно проводить также в среде полифосфорной кислоты, что позволяет применять тетрахлоргидраты тетрааминов, вместо не стойких к окислению тетрааминов. В этих условиях удастся получать полимеры с более высоким молекулярным весом [126].

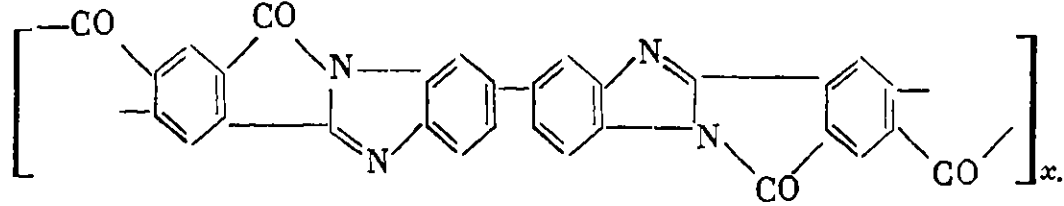
На рис. 129, 130 и 131 приведены данные термогравиметрического анализа некоторых пирронов, полученных в различных условиях [126]. Как видно из этих рисунков, пирроны, полученные в атмосфере воздуха, отличаются значительно более низкой термостойкостью, чем аналогичные полимеры, полученные в атмосфере азота. Особенно термостойкие полимеры получают при проведении реакции в среде полифосфорной кислоты в атмосфере азота.

В зависимости от строения исходного тетраамина и диангидрида полимеры имеют или полностью лестничную структуру или структуру, состоящую из участков лестничного строения, соединенных одинарными связями:

1) полностью лестничный пиррон:



2) частично лестничный пиррон:



Пирроны по термостойкости превосходят полибензимидазолы и полипиромеллитимиды. Они могут применяться в виде пленок, покрытий, адгезивов, в качестве связующего для армированных пластиков и т. п. Их механические свойства следующие: предел прочности при растяжении 1,05—1,54·10<sup>3</sup> кг/см<sup>2</sup>, удлинение 3—7%, модуль упругости 2,4—7·10<sup>4</sup> кг/см<sup>2</sup>, удельное сопротивление при 25° С 3·10<sup>12</sup> ом·ом.

Таблица 84  
Тетраамины, использованные для синтеза пирронов

Тетраамин	Литературная ссылка
3,3'-Диаминобензидин . . . . .	[124, 126, 127, 129]
1,2,4,5-Тетрааминобензол . . . . .	[124, 126]
3,3',4,4'-Тетрааминодифениловый эфир . .	[126, 127]
1,4,5,8-Тетрааминонафталин . . . . .	[126]
3,3',4,4'-Тетрааминодифенилметан . . . .	[269]

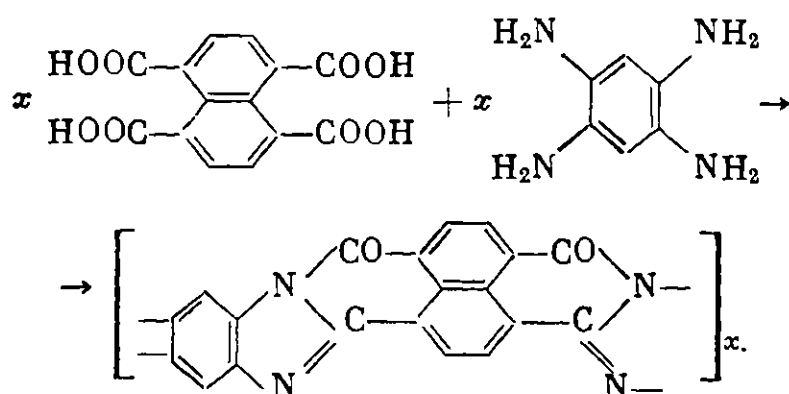
Пирроны весьма устойчивы к действию радиации, выдерживая дозу  $\gamma$ -облучения 1000 *Мрад* [128]. Они могут быть использованы как связующее стеклопластиков [128].

Т а б л и ц а 85

Ангидриды тетракарбоновых кислот, использованные для синтеза пирронов

Кислота	Литературная ссылка
Пиромеллитовая . . . . .	[124, 126—129, 269]
3,3',4,4'-Бензофенонтетракарбоновая . . .	[126, 127, 129]
1,4,5,8-Нафталинтетракарбоновая . . . .	[130, 270]
3,3',4,4'-Перилентетракарбоновая . . . .	[129]
3,4,9,10-Дифенилоксидтетракарбоновая . .	[129]

Весьма близки к пирронам продукты поликонденсации 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 1,2,4,5-тетрааминобензолом, полученные при нагревании исходных веществ в полифосфорной кислоте по реакции [49, 129, 130]



Они отличаются тем, что вместо пятичленного пирролонового цикла содержат шестизвенный пиперидоновый цикл (подробнее см. стр. 305).

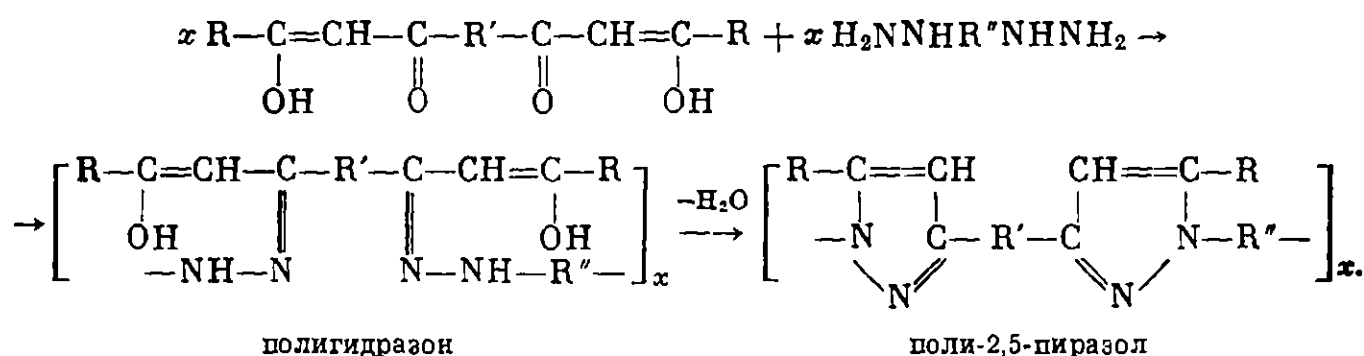
Пиперидоновый цикл, конденсированный с имидазольным, содержат также продукты поликонденсации диангидрида 3,4,9,10-тетракарбоксиперилена с 3,3'-диаминобензидином [129] (см. стр. 306).

В табл. 84 и 85 приведены тетраамины и ангидриды тетракарбоновых кислот, использованные для синтеза пирронов.

## ПОЛИПИРАЗОЛЫ

Полипиразолы впервые были получены Коршаком, Кронгауз, Берлин и Грибковой [131] в 1962 г.

Поли-2,5-пиразолы получают при действии дигидразидов дикарбоновых кислот или дигидразинов на линейные тетракетоны (бис- $\beta$ -дикетоны) по реакции [131—136]



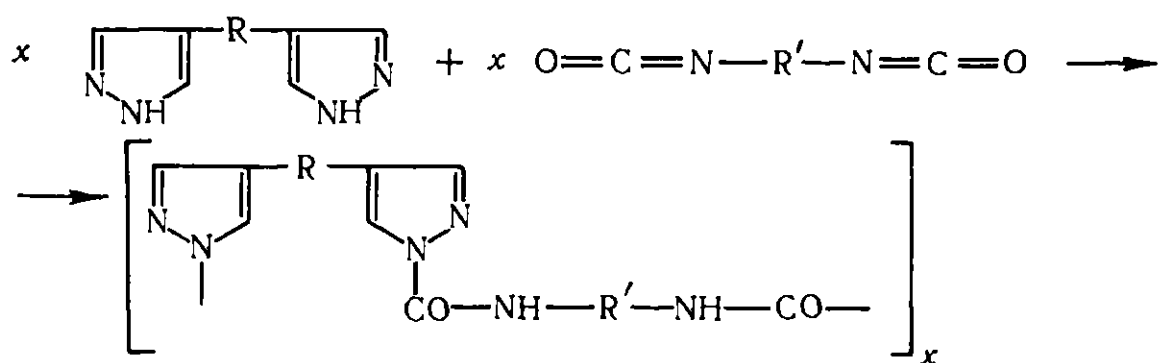
Первая стадия реакции — получение полигидразонов протекает при нагревании исходных веществ в спиртовом растворе. Полигидразоны хорошо растворимы в обычных органических растворителях.

Вторая стадия — превращение полигидразонов в полипиразолы протекает при нагревании в вакууме. Температуры размягчения полученных поли-2,5-пиразолов приведены в табл. 86.

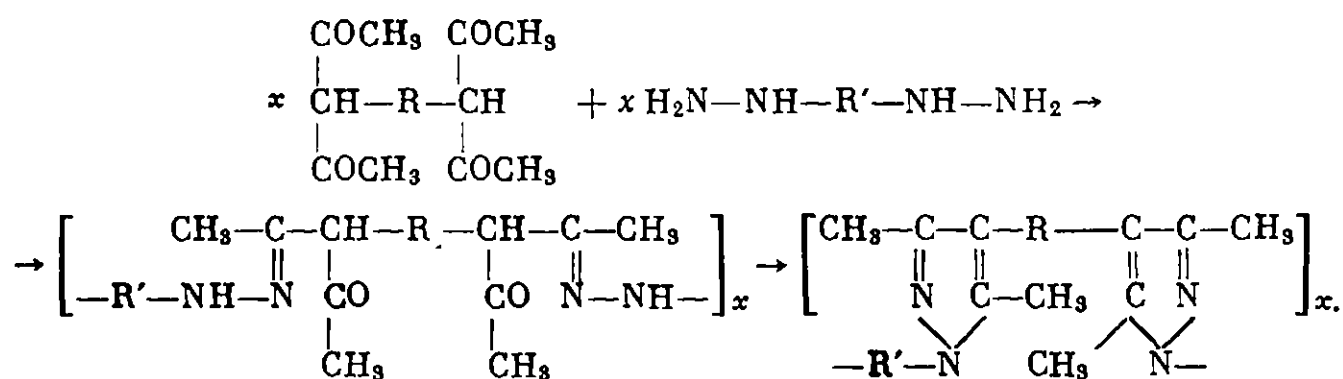
Полученные этим способом поли-2,5-пиразолы представляют собой желтые порошки, растворимые в крезоле, диметилформамиде, концентрированной серной и муравьиной кислотах [132].

Эти полипиразолы гидролизуются при нагревании с кислотами, в то время как полимеры аналогичной структуры, полученные другими путями, более химически устойчивы.

Поли-1,4-пиразолы, содержащие в цепи амидные группы, получили Коршак, Кронгауз и др. [135] из диизоцианатов и биширазолов по реакции миграционной сополимеризации:

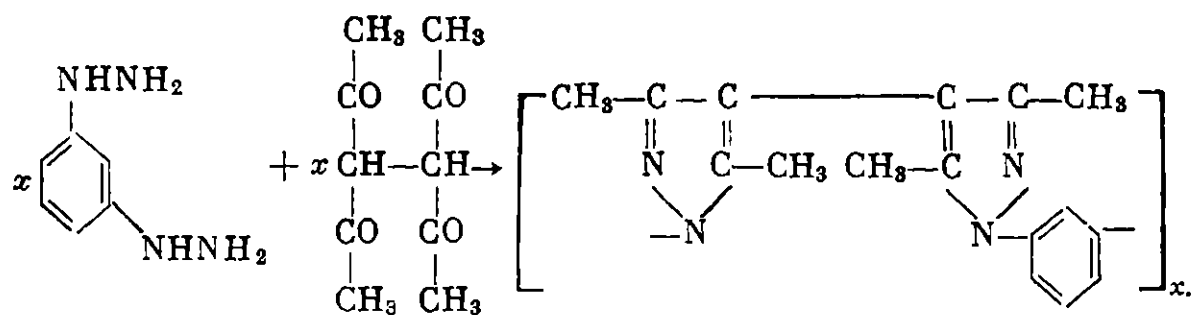


Поли-1,4-пиразолы также могут быть получены реакцией дигидразидов или дигидразинов с разветвленными тетраацетилалканами (типа тетраацетилэтана), протекающей по уравнению [135]



Свойства 1,4-полипиразолов приведены в табл. 87.

Шефер и Бертрам [140] получили полифенил-1,4-пиразол реакцией *м*-фенилендигидразина с 1,1,2,2-тетраацетилэтаном по уравнению

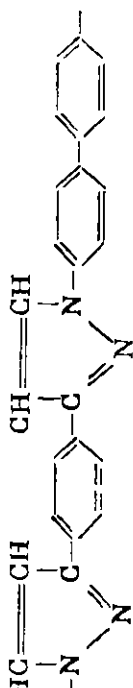
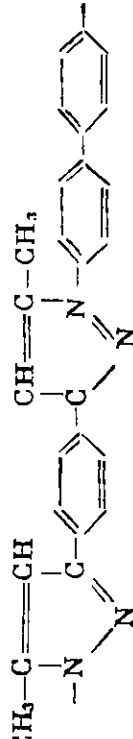
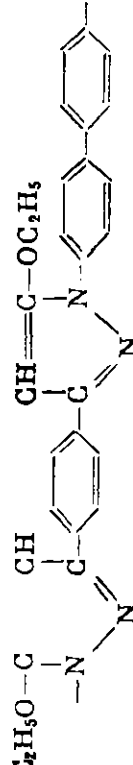
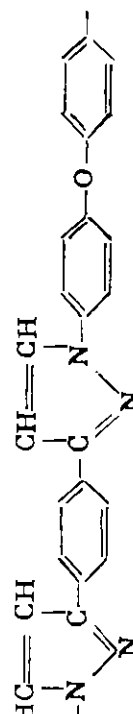
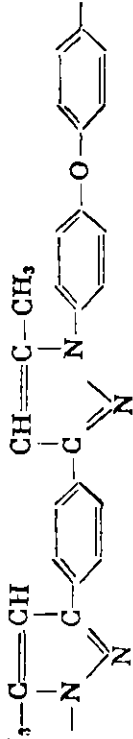
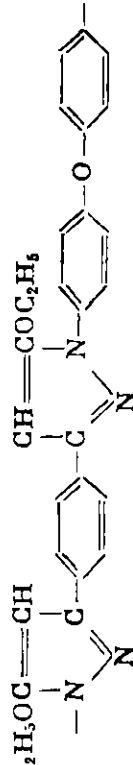


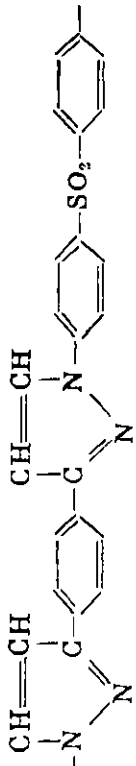
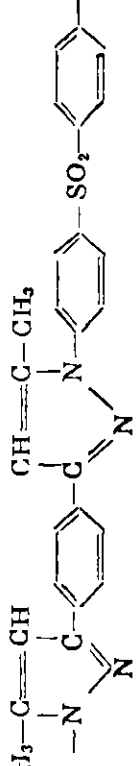
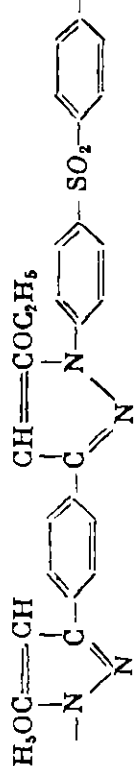
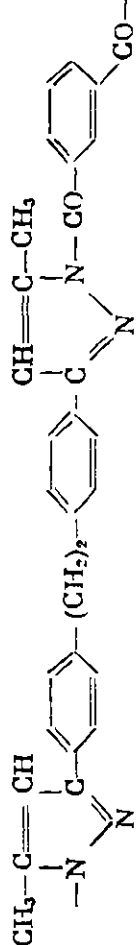
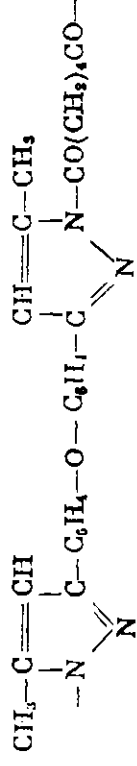
Этот полимер представляет собой черный порошок, неплавкий и нерастворимый во всех растворителях за исключением муравьиной кислоты. При нагревании он не изменяется до температуры 400° С, выше этой температуры он начинает разлагаться.

Коршак, Кронгауз и Берлин [136, 141] получили поли-3,4-пиразолы, имеющие свободные NH-группы путем присоединения *бис*-диазоалканов

## Поли-2,5-пиразолы

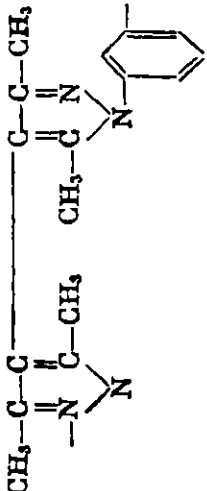
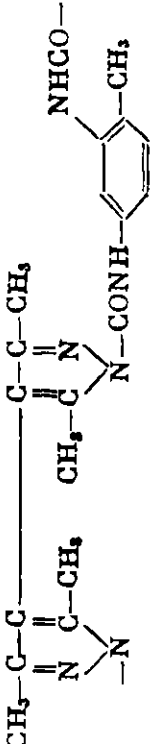
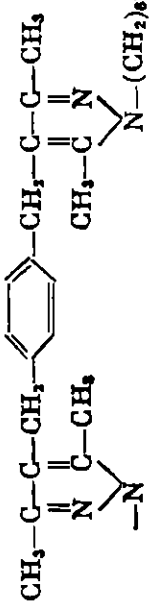
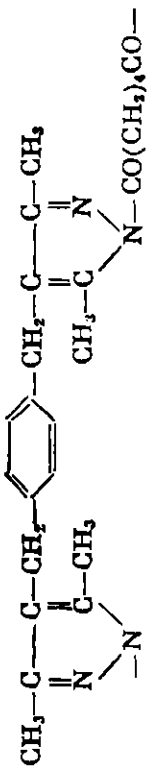
Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
дигидразин или дигидразид	тетракетон			
Адиподигидразид	Себацилдиацетофенон		100—120	[132, 137, 138]
То же	4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилэтан		218—225	[132, 137, 138]
Гексаметилендигидразин	1,4-бис-(Ацетоацетил)-бензол		118—124	[135]
л-Фенилендигидразин	То же		122—140	[135]
То же	1,4-бис-(Формилацетил)бензол		—	[139]
»	1,4-бис-(Этоксикарбонил)ацетил)бензол		—	[139]

Исходные вещества		Формула зсена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
дигидразин или дигидразид	тетракетон			
<i>n</i> -Дифенилен- дигидразин	1,4-бис-(Формилаце- тил)бензол		—	[139]
То же	1,4-бис-(Ацетоацетил)- бензол		—	[139]
»	1,4-бис-(Этоксикарб- оксиацетил)бензол		—	[139]
<i>n</i> -Дифенилоксид- дигидразин	1,4-бис-(Формилаце- тил)бензол		—	[139]
То же	1,4-бис-(Ацетоацетил)- бензол		—	[139]
»	1,4-бис-(Этоксикарб- оксиацетил)бензол		—	[139]

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
дигидразин или дигидразид	тетракетон			
<i>n</i> -Дифенилсульфондигидразин	1,4-бис-(Формил-ацетил)бензол		—	[139]
То же	1,4-бис-(Ацетоацетил)-бензол		—	[139]
»	1,4-бис-(Этоксикарб-оксацетил)бензол		—	[139]
Изофталодигидразид	1,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилэтан		260—280	[132, 138]
Адиподигидразид	4,4'-бис-(Ацетоацетил)-дифенилоксид		210—220	[132, 137, 138]

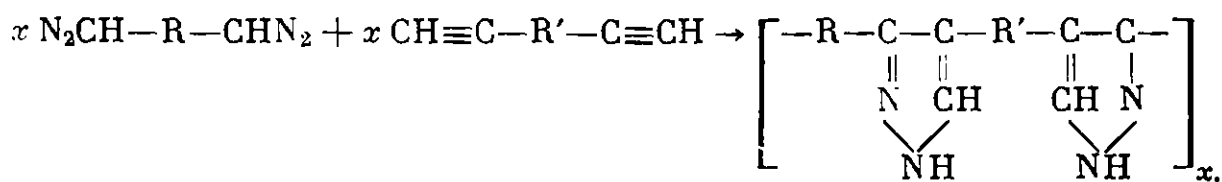


## Поли-1,4-пиразолы

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
дигидразид, дигидразин или диизоцианат	тетракетон или бипиразол			
<i>m</i> -Фенилендигидразин	Тетраацетилтан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3-\text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \end{array}$ 	(450 разл.)	[140]
Гексаметилендиизоцианат	3,3',5,5'-Тетраметилбипиразол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3-\text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	230—246	[135]
Толуилендиизоцианат	То же	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3-\text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \end{array}$ 	230—276	[135]
Гексаметилендиизоцианат	3,3',5,5'-Тетраметилбипиразол-4,4-метан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3-\text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	208—215	[135]
Гексаметилендигидразин	2,2,2',2'-Тетраацетил- <i>n</i> -диэтилбензол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3-\text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \end{array}$ 	156—174	[135]
Адиподигидразид	То же	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{C}-\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3-\text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \end{array}$ 	230—300	[133]

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
дициразид, дицидразин или дивозинанат	тетракетон или бициразол			
<i>n</i> -Фенилендигидразин	2,2,2',2'-Тетраацетил- <i>n</i> -диэтилбензол		262—265	[135]
Толуиленидицианат	3,3',5,5'-Тетраметилдипириразолил- <i>n</i> -ксилол		260—272	[135]
Гексаметилендигидразин	2,2,2',2'-Тетраацетил- <i>n</i> -диэтилдифенил		141—146	[135]
Адиподигидразид	То же		230—260	[133]
<i>n</i> -Фенилендигидразин	»		120—132	[135]
Адиподигидразид	3,3',5,5'-Тетраацетил- <i>n</i> -диэтилдифенилоксид		245—256	[133]

к диацетиленовым соединениям по реакции



Полученные этим путем поли-3,4-пиразолы представляют собой желтые порошки, растворимые в диметилформамиде и крезоле. Они имеют более высокие температуры плавления, чем поли-2,5-пиразолы, указанные выше. В табл. 88 приведены полученные этим путем поли-3,4-пиразолы.

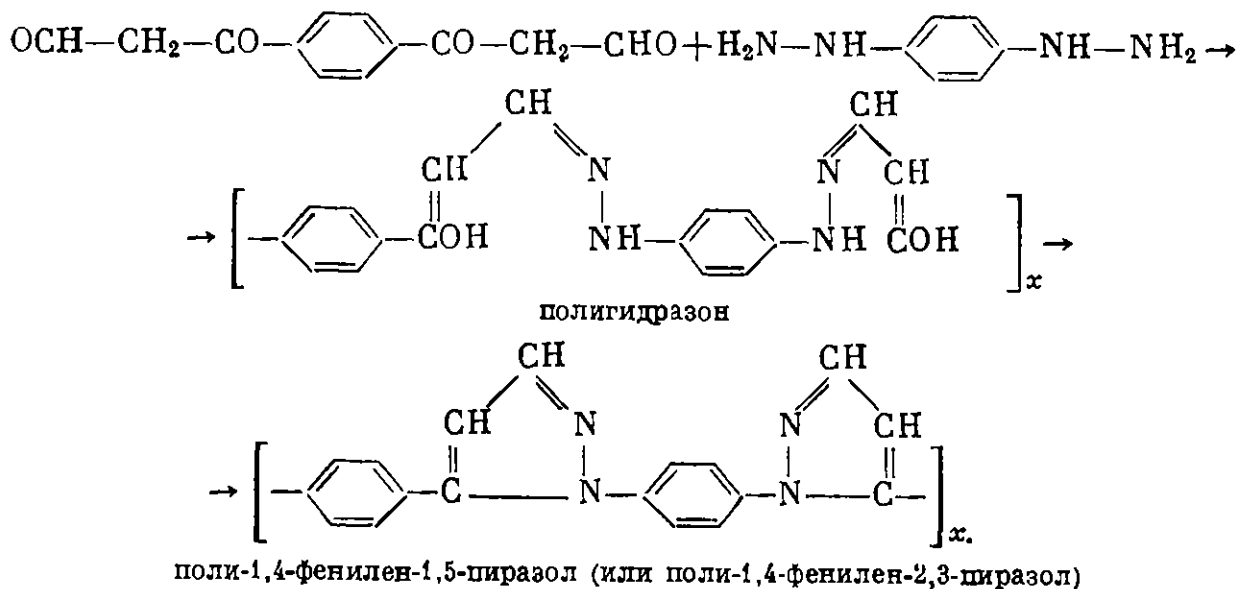
Таблица 88

Поли-3,4-пиразолы

Исходные вещества		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
диацетилен	бис-дiazосоединение			
<i>n</i> -Диэтил-бензол	бис-Диазогексан	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4- \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \parallel \quad \quad \parallel \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{CH} \quad \quad \text{CH} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH} \quad \quad \text{NH} \end{array}$	440	[136, 141]
Диацетилен	То же	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{CH}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4- \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{CH} \quad \text{CH} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH} \quad \quad \text{NH} \end{array}$	350—375	[136, 141]
<i>n</i> -Диэтил-бензол	бис-Диазо-толуол	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \quad \quad \quad \parallel \quad \parallel \quad \quad \parallel \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{N} \quad \text{CH} \quad \quad \text{CH} \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH} \quad \quad \text{NH} \end{array}$	500	[136, 141]

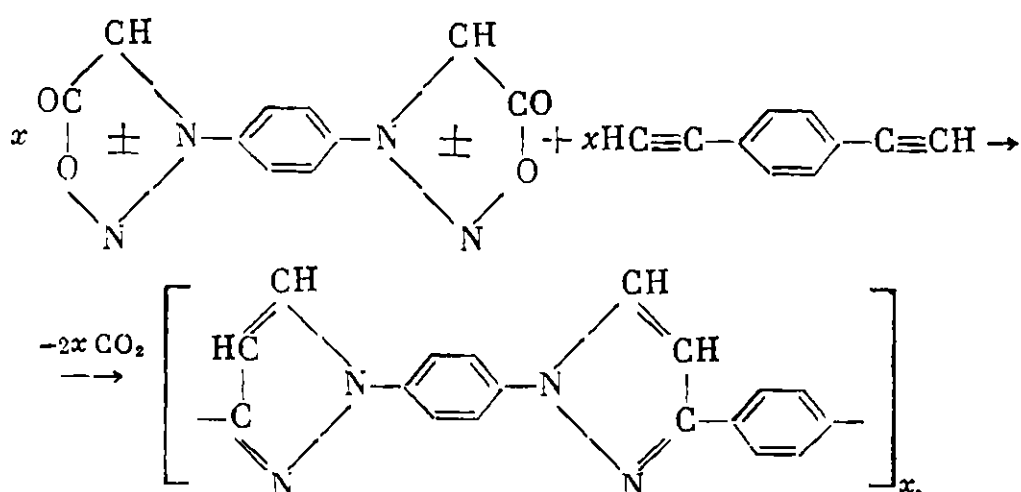
Поли-3,4-пиразолы можно отнести к карбоцепным полимерам в отличие от поли-2,5-пиразолов и поли-1,4-пиразолов, так как основная цепь их не содержит гетероатомов.

Нойзе и Кроссланд [139] получили термостойкие линейные и растворимые полипиразолы в результате реакции 1,4-бис-(формилацето)бензола с гидрохлоридами *n*-фенилендигидразина в растворе гексаметилфосфамида при 25—40° С:



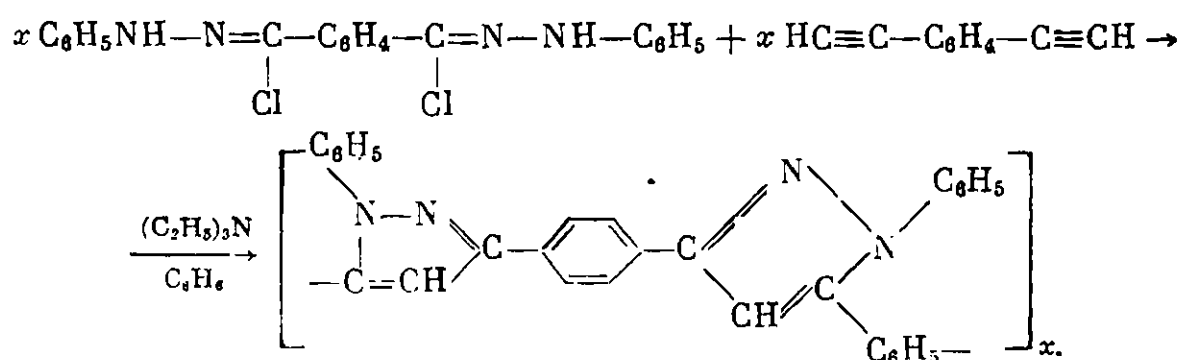
Термогравиметрический анализ показал, что эти полимеры при нагревании на воздухе или в аргоне до 600° С теряют в весе около 20%.

Стилл и Бедфорд [142] получили поли-(1,1'-*n*-фенилен-3,3'-*n*-фенилендипиразол) и поли-(1,1'-*n*-фенилен-3,3'-*m*-фенилендипиразол) путем 1,3-биполярного присоединения *n*- или *m*-диэтинилбензола к *n*-фенилен-3,3'-дисульфону по реакции



Реакция протекает в растворе нитробензола. Полученные полимеры растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде и гексаметилфосфорамиде и весьма термостойки. Они начинают разлагаться на воздухе при 420°C, а в атмосфере азота — при 460°C.

Другой вариант 1,3-биполярного присоединения был осуществлен Стилом и Харрисом [143]. При реакции хлорангидрида терефталойлфенилгидразида с *n*-или *m*-диэтинилбензолом они получили поли-(1,1'-дифенил-3,3'-*n*-фенилен-5,5'-*n*- (или *m*-) фенилендипиразол по уравнению



Полимеры растворяются в диметилацетамиде и в гексаметилфосфорамиде. Распад полимеров по данным термогравиметрического анализа начинается при 420—480°C на воздухе и в азоте.

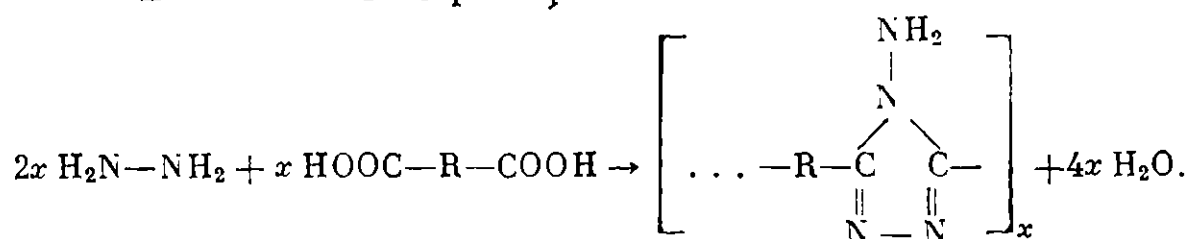
## ПОЛИТРИАЗОЛЫ

Политриазолы представляют группу полимеров, уже давно привлекающую внимание исследователей.

Большая устойчивость триазолового цикла обеспечивает высокую химическую и термическую стойкость полимеров, содержащих 1,3,4-триазольные циклы.

Поли-1-амино-1,3,4-триазолы были впервые получены Карозерсом [144] в 1939 г.

Они получают поликонденсацией гидразина с алифатическими дикарбоновыми кислотами по реакции



Поли-1-амино-1,3,4-триазолы весьма устойчивы к химическим воздействиям [145—147]; они не разрушаются даже при кипячении с концентрированными кислотами и щелочами, некоторые из них имеют высокие температуры плавления.

В табл. 89 приведены описанные поли-1-амино-1,3,4-триазолы.

Т а б л и ц а 89

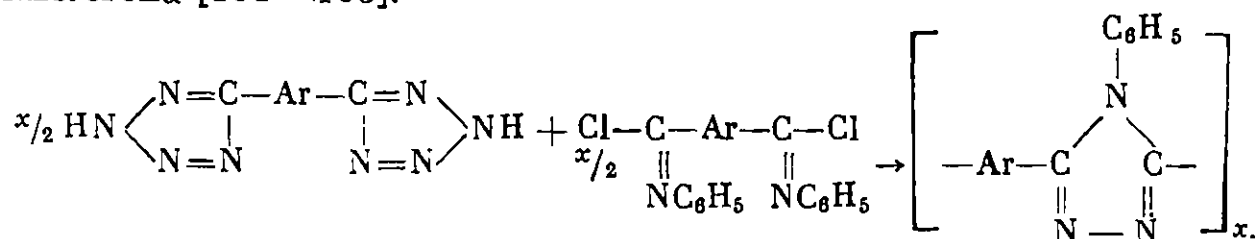
Поли-1-амино-1,3,4-триазолы

Дикарбоновая кислота	Т. пл., °С	Литературная ссылка
Янтарная . . . . .	>360	[146]
Глутаровая . . . . .	150	[146]
Адипиновая . . . . .	320	[146, 147]
Азелаиновая . . . . .	235	[146, 147]
Себациновая . . . . .	252	[146, 147]
Эйкозандикарбоновая	210	[146]
Тюдивалерьяновая . .	180	[146]

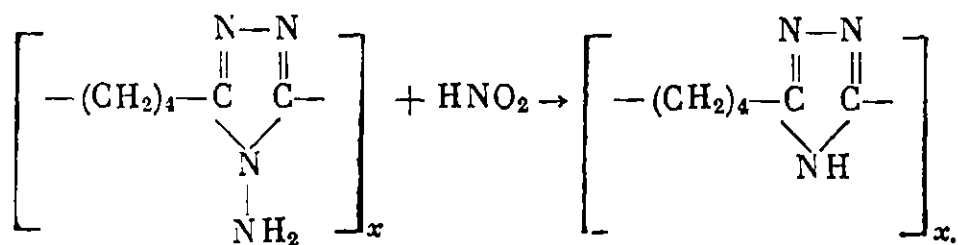
Притчард [148] получил поли-(4-амино-1,2,4-триазолы) при нагревании дигидразидов алифатических кислот в атмосфере азота. Эти политриазолы способны образовывать волокна. Получение аналогичных полиаминотриазолов описано в ряде других работ [149—155]. Полиаминотриазолы плавятся в интервале температур 230—360° С [156].

Синтезом замещенных политриазолов занимались многие исследователи [157—159].

Абшайр и Марвел [160] получили поли-1-фенил-1,3,4-триазолы, исходя из фенилен-бис-тетразолов и *n*-арил-бис-фенилимидохлоридов по реакции Хьюсена [161—163]:



Поли-1,3,4-триазолы были получены Фишером [145] и Ивакура и др. [165] действием азотистой кислоты на поли-1-амино-1,3,4-триазолы по реакции



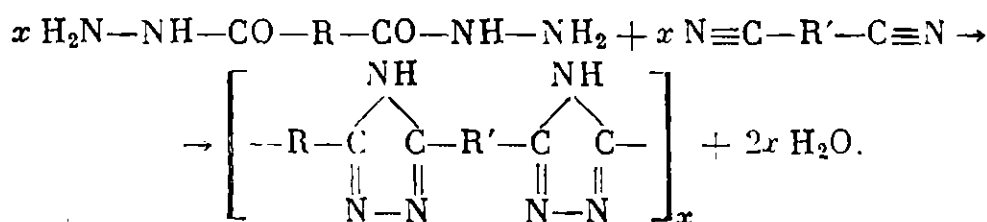
Политетраметил-1,3,4-триазол плавится при 220° С. Он растворим в щелочах и кислотах.

Полифенилентриазолы являются весьма термостойкими полимерами, не разрушаются даже при 538° С и способны образовывать прочные волокна и пленки [166, 167].

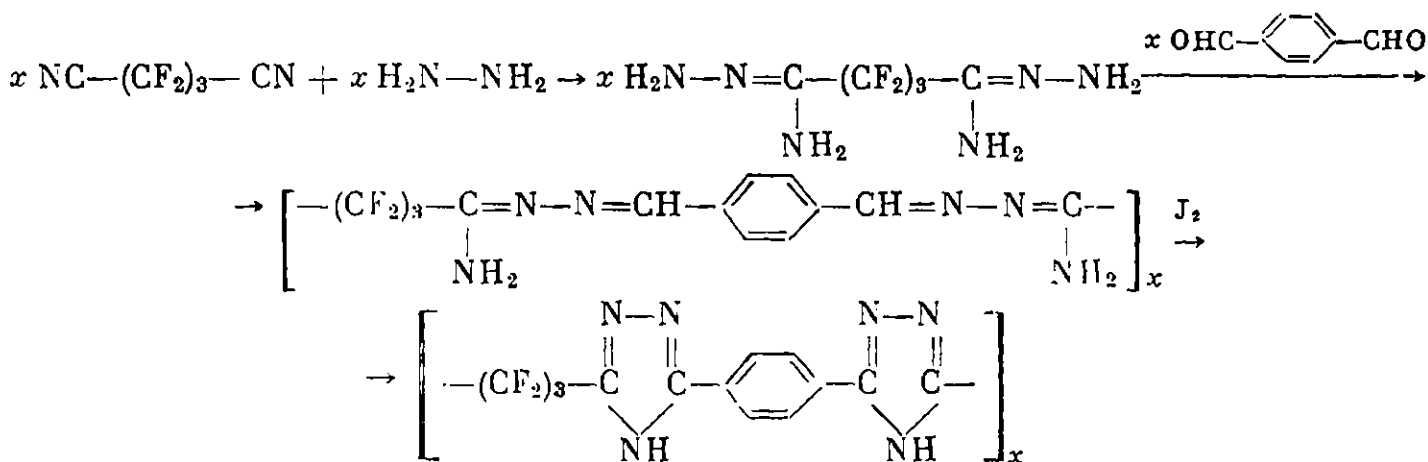
Поли-*m*-фенилен-1-фенилтриазол и поли-*m,n*-фенилен-1-фенилтриазол растворимы в муравьиной кислоте, а поли-*m*-фенилен-4,4'-дифенилен-1-фенилтриазол нерастворим.

Разложение поли-(*m,n*-фенилен)-1-фенилтриазола начинается при 512° С, а максимальная скорость деструкции имеет место в интервале 512—575° С, а при 900° С остается 58% от веса исходного образца.

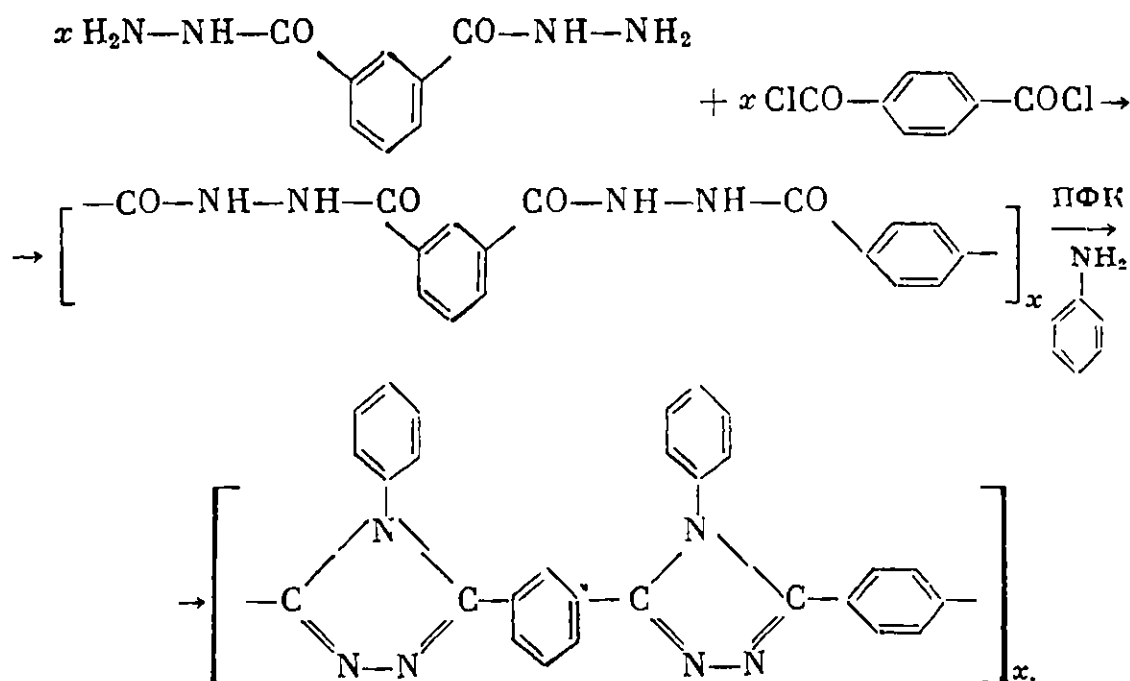
Поли-(1,3,4-триазолы) были получены при нагревании дигидразидов кислот с аммиаком [168], а также с диамидами или динитрилами дикарбоновых кислот [168—170]:



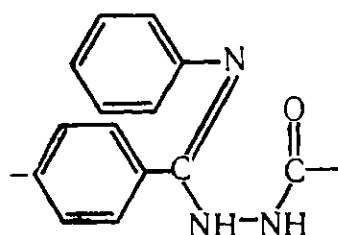
Политриазолы, содержащие перфторметиленовые цепочки, отличаются высокой термостойкостью и были получены при действии альдегидов на дигидразидины с последующим окислением иодом по реакции:



Холстен и Лиликвист [167, 171] описали синтез высокомолекулярного поли-3,5-(*m,n*-фенилен)-1-фенил-1,3,4-триазола. Сначала при действии изофталилдигидразида на терефталойлхлорид в гексаметилфосфамиде получают полигидразид, а затем при полициклизации последнего в полифосфорной кислоте в присутствии анилина образуется конечный продукт реакции — полифенилен-1-фенил-1,3,4-триазол:



В реакции необходимо присутствие свободного анилина, так как с другими более сильными основаниями получают только полиоксадиазолы. При проведении реакции при более низкой температуре (175°С) часть звеньев сохраняется незациклизованными:



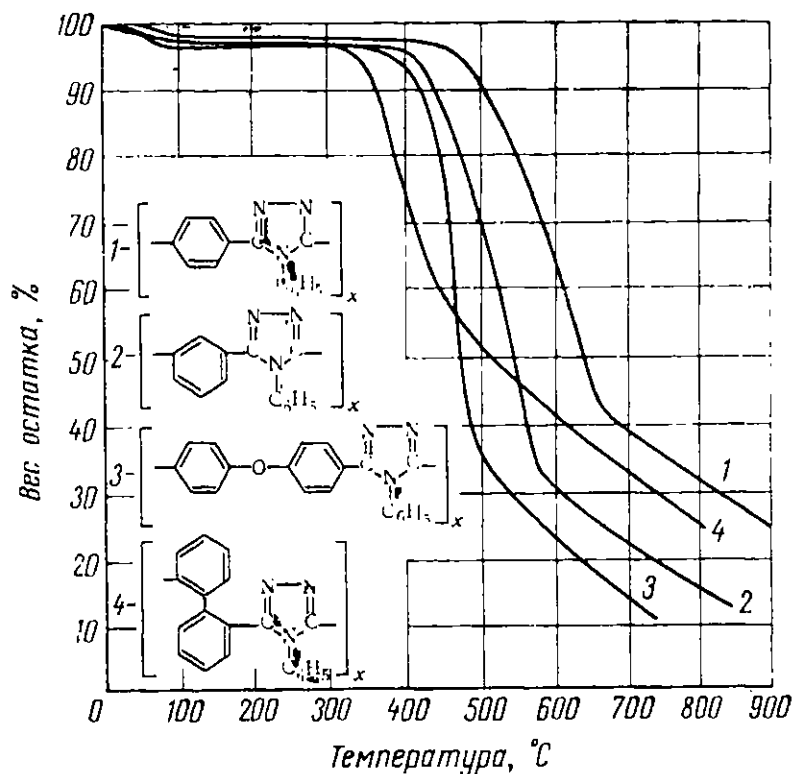


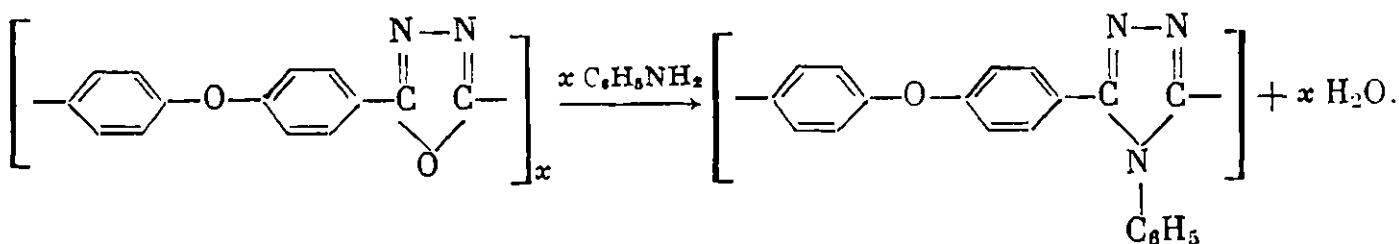
Рис. 132. Динамический термогравиметрический анализ 1-фенил-1,3,4-триазолов [172]:

1 — поли-2,5-*p*-фенилен-1-фенил-1,3,4-триазол; 2 — поли-2,5-*m*-фенилен-1-фенил-1,3,4-триазол; 3 — поли-2,5-*p,p'*-ди-фениленоксид-1-фенил-1,3,4-триазол; 4 — поли-2,5-*o,o'*-дифенилен-1-фенил-1,3,4-триазол.

Скорость нагревания 3 град/мин, в атмосфере азота

Полученные полимеры из растворов в муравьиной кислоте дают прочные пленки и волокна, температура нулевой прочности которых равна 456° С. В атмосфере азота полимер стабилен до 512° С.

Коршак, Кронгауз и Дьяченко [172] получили ряд поли-1-фенил-1,3,4-триазолов, действуя анилином на различные полиоксадиазолы по реакции



Полученные этим путем политриазолы растворяются в муравьиной кислоте и образуют пленки. Полимеры являются термостойкими соединениями, как это видно из термогравиметрических кривых, приведенных на рис. 132.

### ПОЛИОКСАДИАЗОЛЫ

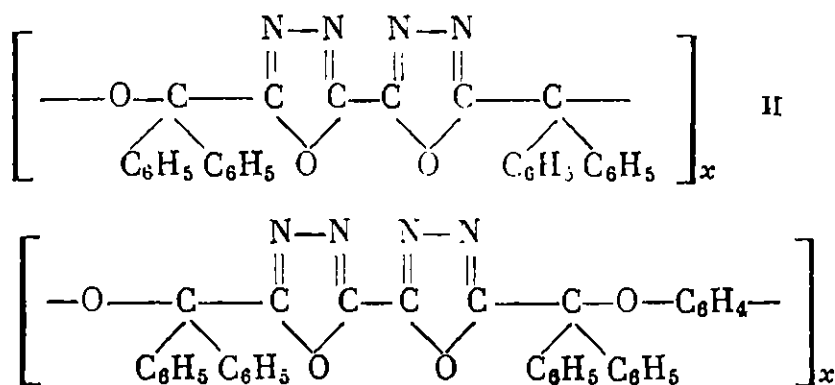
Полимеры, содержащие в основной цепи оксадиазольные циклы, оказались весьма перспективной группой термостойких высокомолекулярных соединений, исследованиями которых начали заниматься в последнем десятилетии. В ряде опубликованных за это время научных исследований и патентов было сообщено о синтезе большого числа новых полимеров этого типа, а также о возможных путях их практического использования.

В настоящее время получены полимеры, содержащие кольца 1,3,4-оксадиазола или 1,2,4-оксадиазола. Поскольку пути получения и свойства этих полимеров различны, мы рассмотрим их отдельно, начав с поли-1,3,4-оксадиазолов.

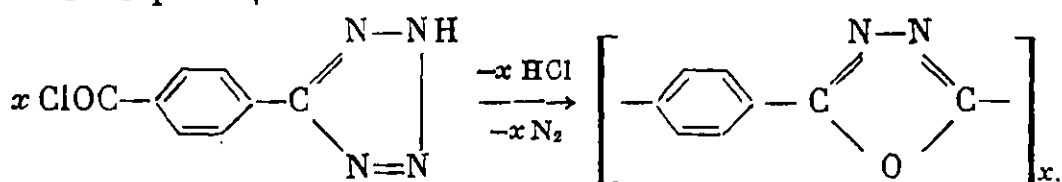
## Поли-1,3,4-оксадиазолы

Поли-1,3,4-оксадиазолы являются более детально исследованной группой полимеров по сравнению с поли-1,2,4-оксадиазолами.

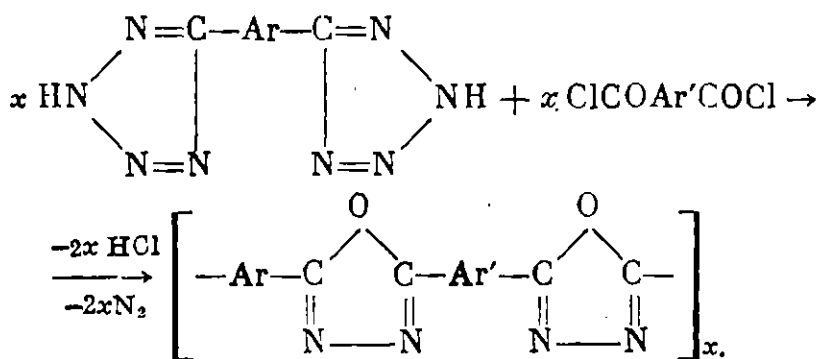
Аспелунд [173] еще в 1932 г. впервые получил полимеры, содержащие 1,3,4-оксадиазольные циклы в цепи, строения:



Хьюсен и сотр. [161—163, 174] получили поли-1,4-фенилен-1,3,4-оксадиазол при нагревании 4-(тетразолил-5)-бензоилхлорида с тионилхлоридом в ксилоле по реакции



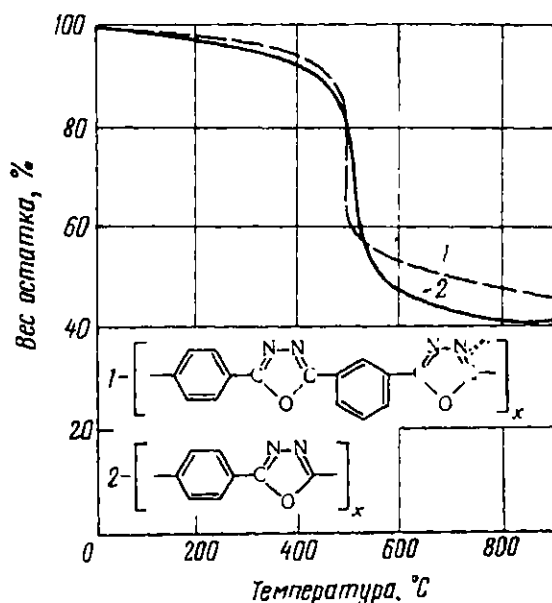
Абшайр и Марвел [175] синтезировали полиоксадиазолы из фенилен-бис-тетразола и хлорангидрида дикарбоновой кислоты (щавелевой, терефталевой, пиридиндикарбоновой и др.):



Полученные этим путем поли-1,3,4-оксадиазолы имели мол. вес. 6000, растворялись в серной кислоте и не растворялись в других растворителях.

Рис. 133. Динамический термогравиметрический анализ полиоксадиазолов [80]:

1 — поли-(*n*-фенилен(CO)-*m*-фенилен)оксадиазол; 2 — поли-(*n*-фенилен)оксадиазол)

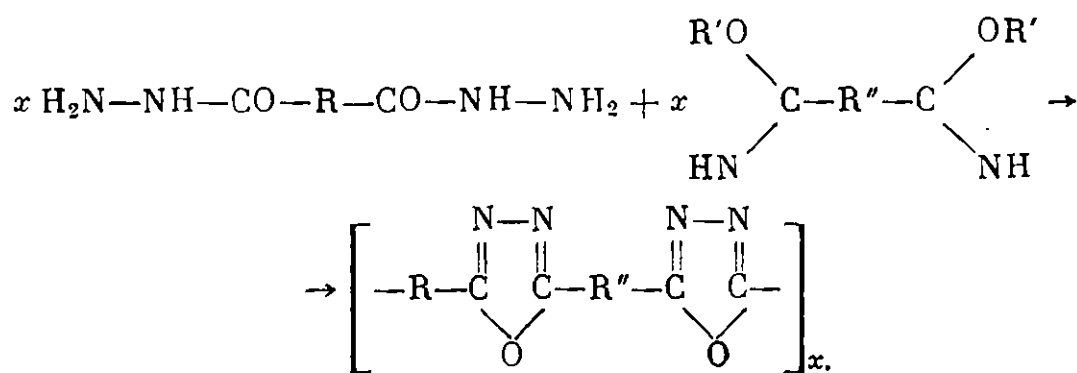


Они были стабильны до 500°С в азоте, как это видно из термогравитогаммы, приведенной на рис. 133.

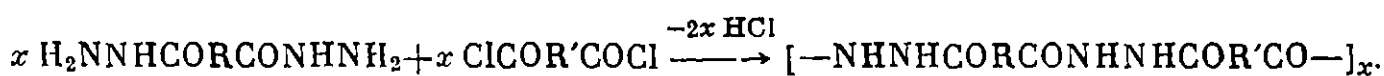
Вайдингер и Кранц [176] получили поли-1,3,4-оксадиазолы в результате реакции дигидразидов дикарбоновых кислот с хлоргидратами эфиров



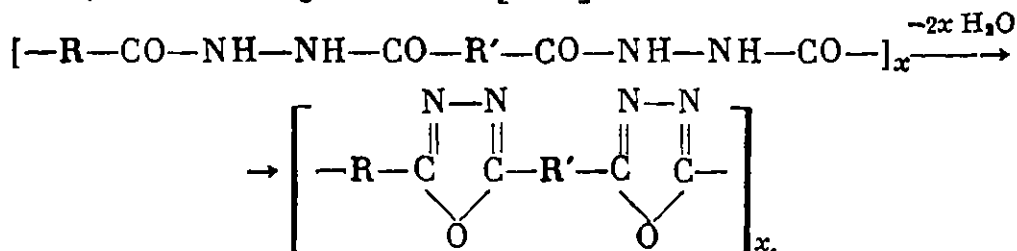
имидокислот в растворе N-метилпирролидона:



Фразер и Валленбергер подошли к синтезу таких полимеров иным путем, в котором полигидразиды, упоминавшиеся ранее (см. стр. 188), являются промежуточными продуктами в синтезе 1,3,4-полиоксадиазолов [177—180]. В этом случае синтез поли-1,3,4-оксадиазолов протекает как двухстадийная реакция. Первым этапом является синтез полигидразидов, получаемых чаще всего действием дихлорангидридов дикарбоновых кислот на дигидразиды:



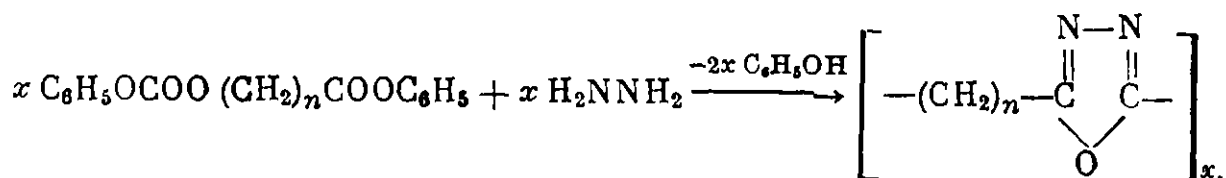
Большое число синтезированных этим и другими путями полигидразидов были описаны нами ранее (см. стр. 188). Вторая стадия реакции — это превращение полигидразидов в полиоксадиазолы путем замыкания пятизвенного кольца по способу Штолле [181]:



Циклизация происходит при нагревании полигидразидов до 250—350° С.

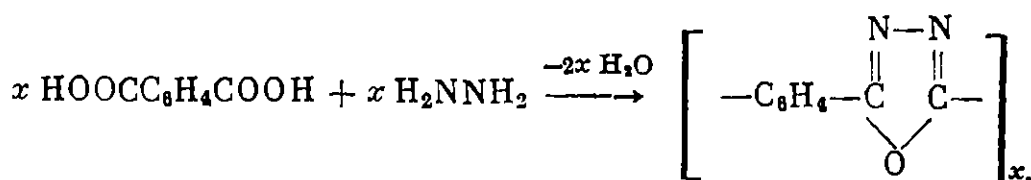
Коршак, Кронгауз и Русанов [182, 183] получили ряд полиоксадиазолов, исходя из дигидразидов и хлорангидридов ароматических и гетероциклических дикарбоновых кислот.

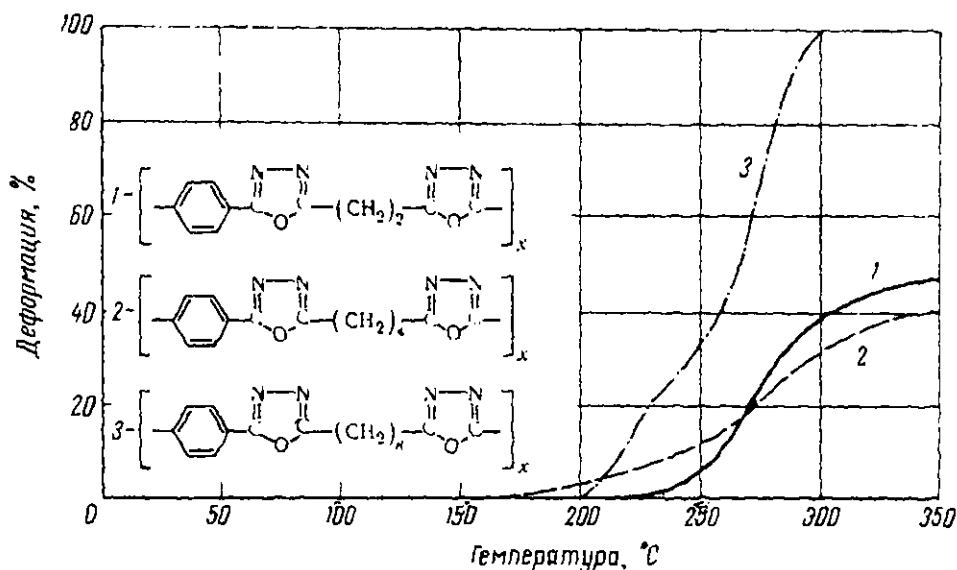
Хазегава и Униши [184, 185] получили поли-1,3,4-оксадиазолы в результате реакции безводного гидразина с фениловыми эфирами себаценовой, нонаметилендикарбоновой или декаметилендикарбоновой кислот в растворе диметилформамида при 150° С, протекающей по схеме:



Полученные полимеры растворялись в органических растворителях, но имели более низкие температуры плавления (см. табл. 90).

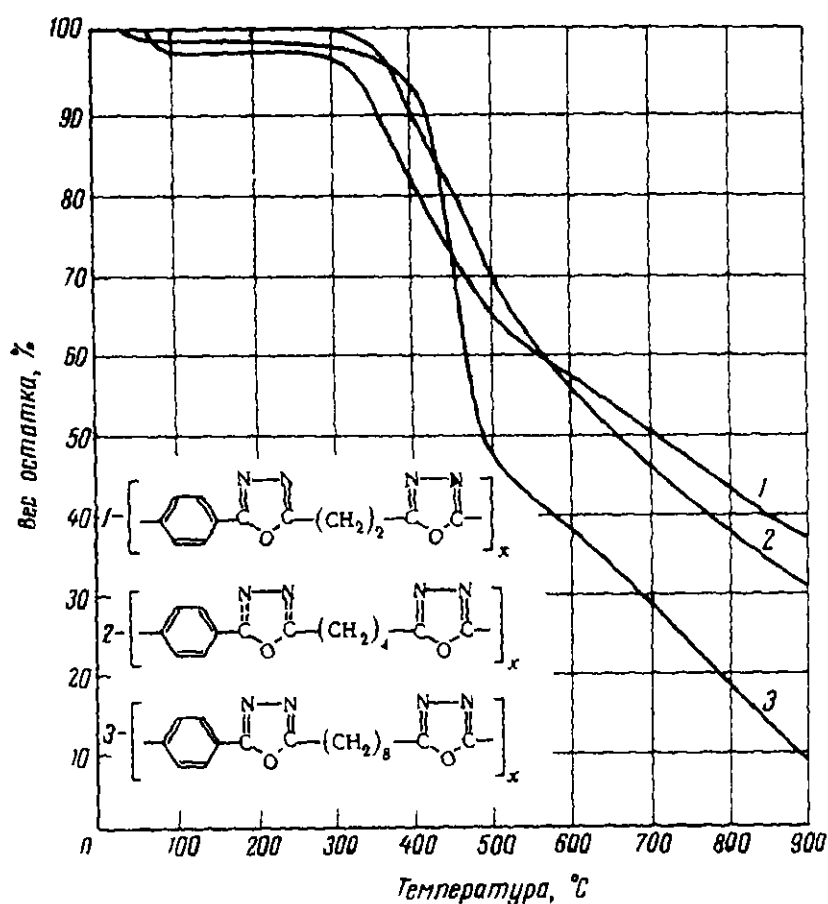
Ивакура и др. [186, 187] получили поли-1,3,4-оксадиазолы, действуя гидразинсульфатом или гидразином на дикарбоновые кислоты, их дигидразиды или другие производные в растворе полифосфорной кислоты по реакции:





**Рис. 134.** Термомеханические кривые полиоксадиазолов [183]:  
 1 — поли-[(*p*-фенилен(CO)диметилен)оксадиазол]; 2 — поли-[(*p*-фенилен(CO)тетраметилен)оксадиазол]; 3 — поли-[(*p*-фенилен(CO)октаметилен)оксадиазол]

Полиоксадиазолы, полученные из алифатических дикарбоновых кислот, отличаются низкими температурами плавления и хорошей растворимостью в *m*-крезоле, 1,2-дихлорэтане, хлороформе, метиленхлориде, бензиловом спирте, муравьиной кислоте, бензоле, тетраамине и других растворителях и нерастворимы в четыреххлористом углероде, метаноле и диметилсульфоксиде [184].



**Рис. 135.** Динамический термогравиметрический анализ полиоксадиазолов [183]:  
 1 — поли-[(*p*-фенилен(CO)диметилен)оксадиазол]; 2 — поли-[(*p*-фенилен(CO)тетраметилен)оксадиазол]; 3 — поли-[(*p*-фенилен(CO)октаметилен)оксадиазол]

Полиоксадиазолы, содержащие алифатические остатки в звене, размягчаются при 200—250°С, как это видно на рис. 134, где приведены термомеханические кривые для некоторых полиоксадиазолов [183]. Результаты

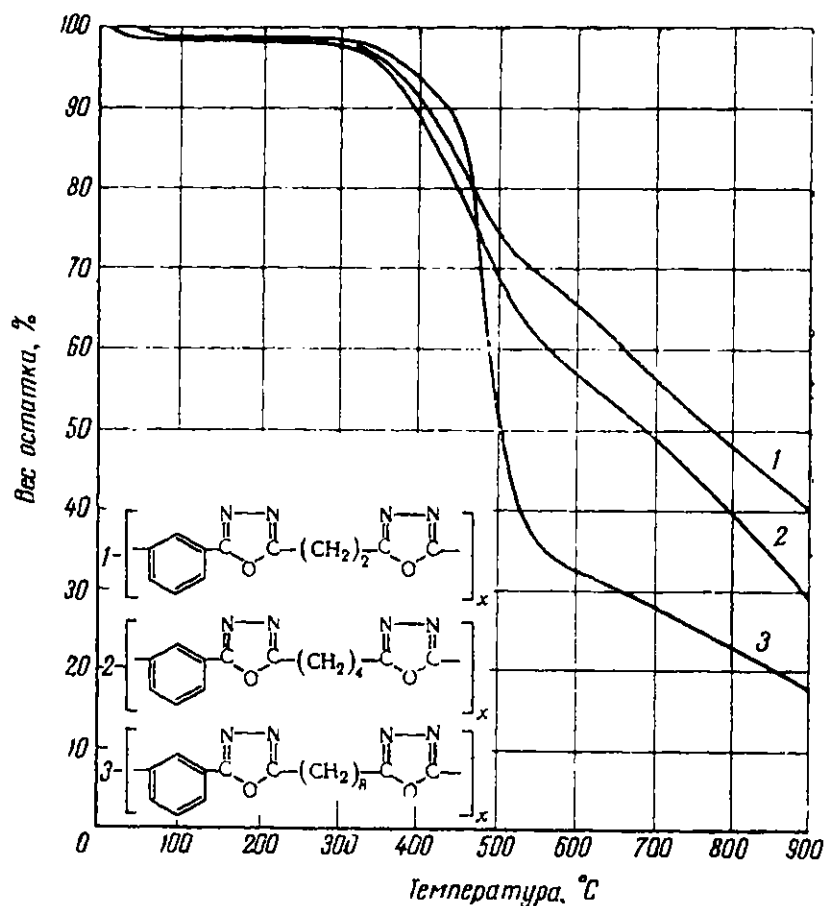


Рис. 136. Динамический термогравиметрический анализ полиоксадиазолов [183]:

1 — [поли-(*м*-фенилен(CO)диметилен)оксадиазол]; 2 — [поли-(*м*-фенилен(CO)тетраметилен)оксадиазол]; 3 — [поли(*м*-фенилен(CO)октаметилен)оксадиазол]

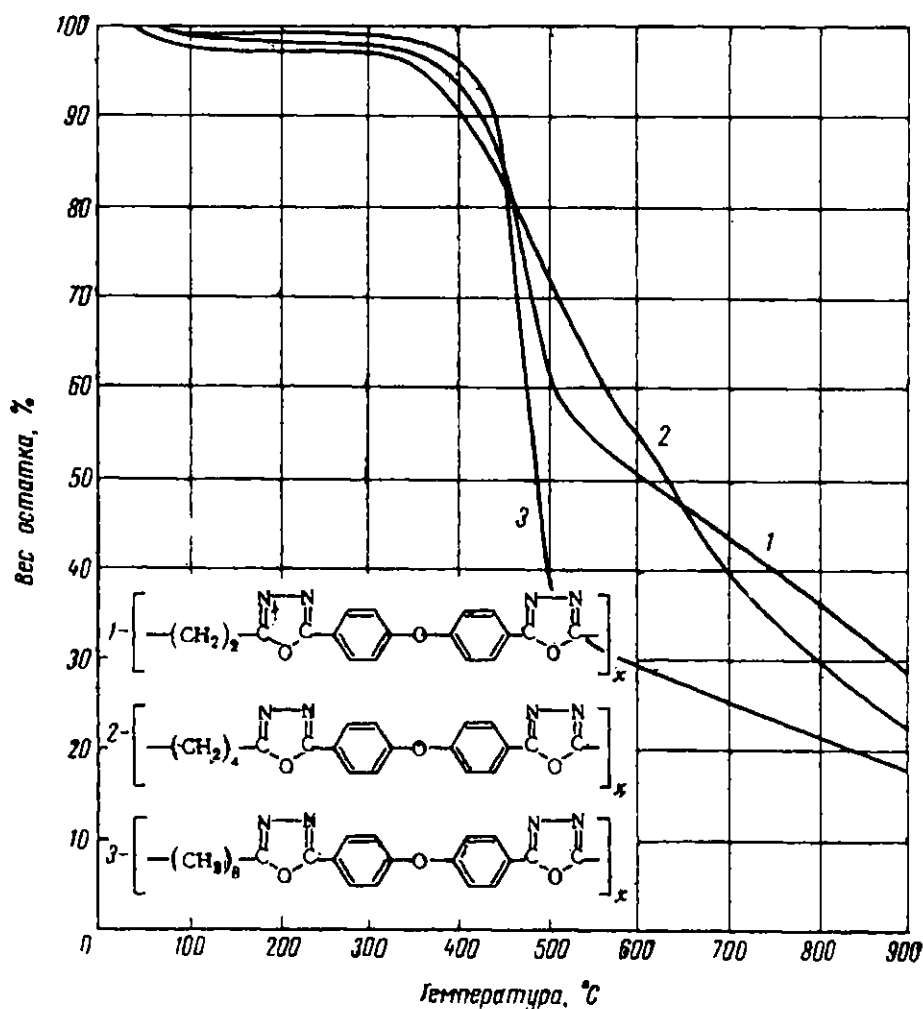


Рис. 137. Динамический термогравиметрический анализ полиоксадиазолов [183]:

1 — поли-[(*п*-дифениленоксид(CO)диметилен)оксадиазол]; 2 — поли-[(*п*-дифениленоксид(CO)тетраметилен)оксадиазол]; 3 — поли-[(*п*-дифениленоксид(CO)октафенилен)оксадиазол]

Рис. 138. Термомеханические кривые политерфталойлгидразида (1) и поли(*n*-фениленоксадиазола) (2) [183]

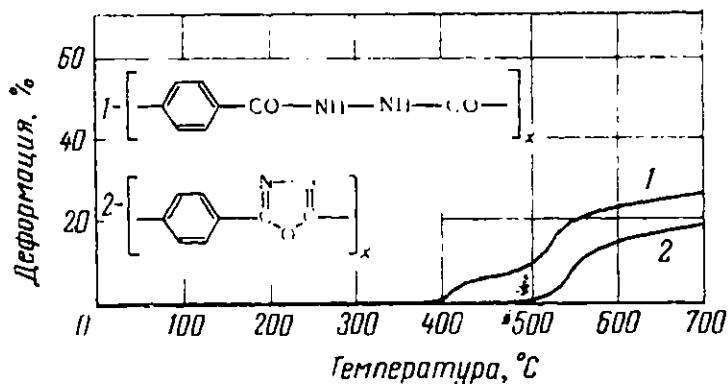


Рис. 139. Динамический термогравиметрический анализ ароматических полиоксадиазолов [183]:

- 1 — поли-(*n*-фениленоксадиазол);  
2 — поли-[(*n*-фенилен(CO)бифенилен)оксадиазол]

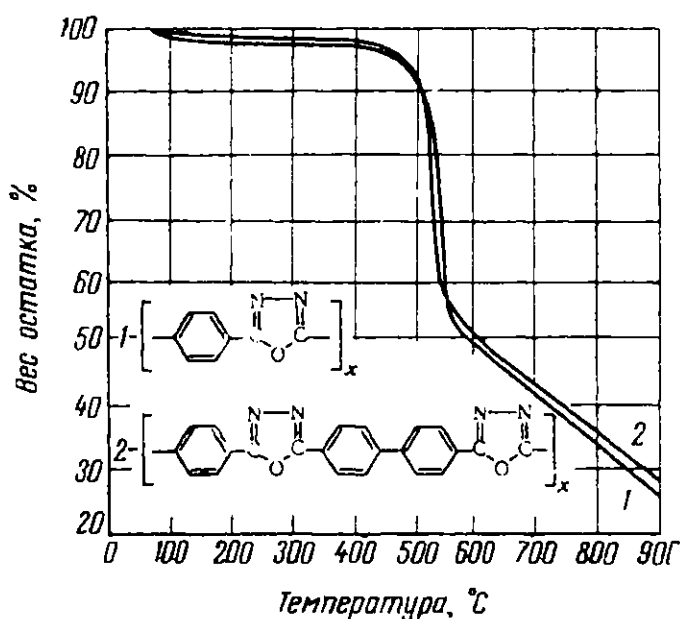
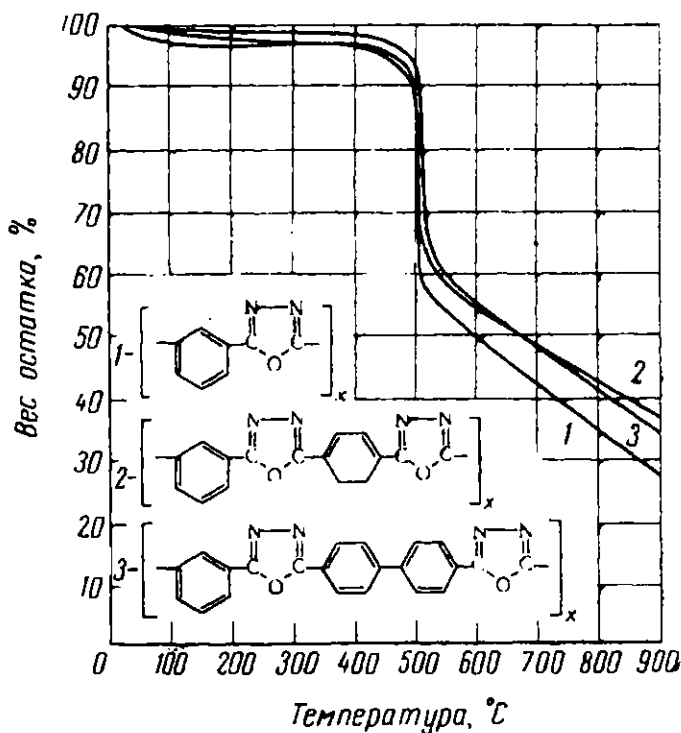


Рис. 140. Динамический термогравиметрический анализ поли-*м*-фениленоксадиазолов [183]:

- 1 — поли-(*м*-фениленоксадиазол);  
2 — поли-[*м*-фенилен(CO)-*п*-фенилен)оксадиазол];  
3 — поли-[(*м*-фенилен(CO)-*п*-бифенилен)оксадиазол]



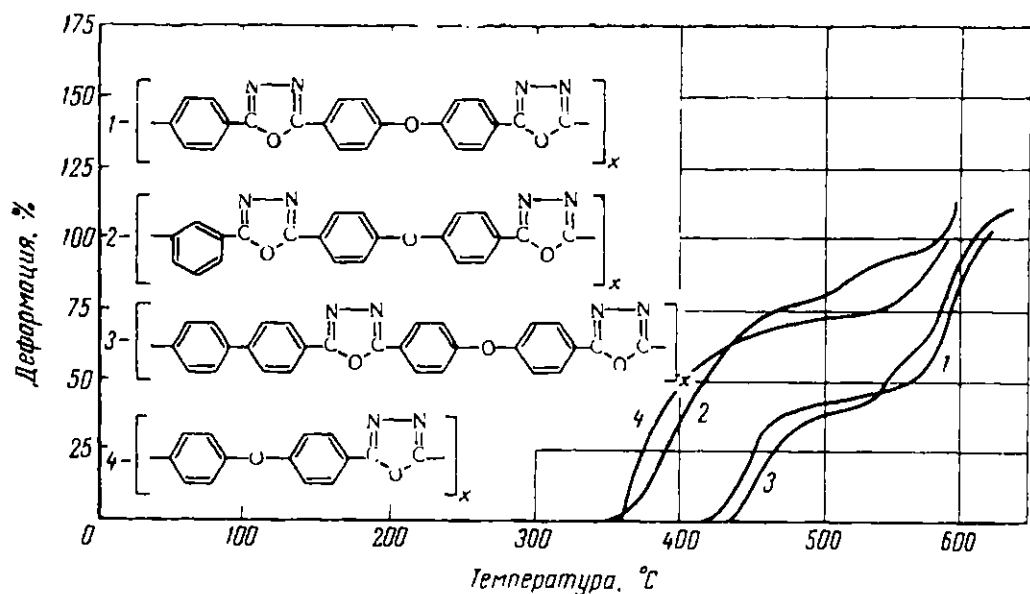


Рис. 141. Термомеханические кривые полиоксадиазолов [183]:

1 — поли-[(*n*-фенилен(CO)-*n*-бифениленоксид)оксадиазол]; 2 — поли-[(*ж*-фенилен(CO)-*n*-бифениленоксид)оксадиазол]; 3 — поли-[(*n*-бифенилен(CO)-*n*-бифениленоксид)оксадиазол]; 4 — поли-[(*n*-бифениленоксид)оксадиазол]

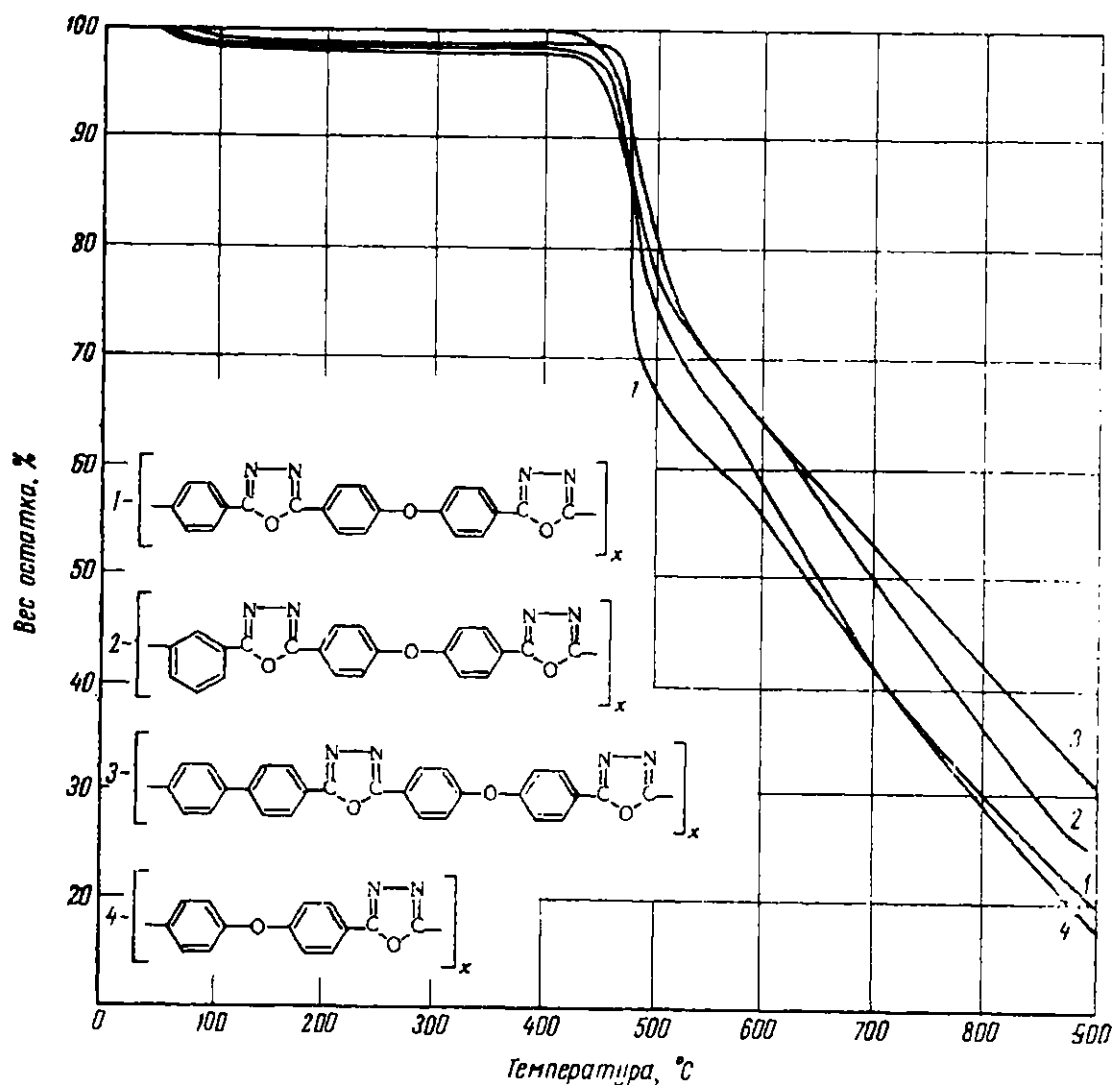


Рис. 142. Динамический термогравиметрический анализ полиоксадиазолов [183]:

1 — поли-[(*n*-фенилен(CO)-*n*-бифениленоксид)оксадиазол]; 2 — поли-[(*ж*-фенилен(CO)-*n*-бифениленоксид)оксадиазол]; 3 — поли-[(*n*-бифенилен(CO)-*n*-бифениленоксид)оксадиазол]; 4 — поли-[(*n*-бифениленоксид)оксадиазол]

термогравиметрического анализа показывают, что эти полиоксадиазолы начинают разлагаться при 350—400° С (см. рис. 135, 136, 137) [182, 183]. Полиоксадиазолы, полученные из карборандикарбоновой кислоты, отличаются низкими температурами плавления (100—110° С) [272].

Чисто ароматические полиоксадиазолы являются нерастворимыми веществами. Теплостойкость таких полимеров значительно выше, чем полиоксадиазолов, содержащих алифатические звенья. Они начинают размягчаться при 500° С, как это видно на рис. 138, где приведены термомеханические кривые поли-*n*-фениленоксадиазола и исходного политерефталойлгидразида [183]. Ароматические полиоксадиазолы отличаются также и высокой термостойкостью. Они начинают разлагаться при 500° С (см. рис. 139) [183].

Поли-*m*-фениленоксадиазолы не уступают в термостойкости пара-изомерам (см. рис. 140) [183].

Большой интерес представляют также полиоксадиазолы, содержащие в звене остатки дифенилоксида [183]. Они имеют несколько более низкие температуры размягчения, лежащие в интервале 350—450° С (см. рис. 141). Однако термостойкость этих полимеров остается на таком же высоком уровне; они начинают разлагаться при 500° С, как это показано на рис. 142 [183].

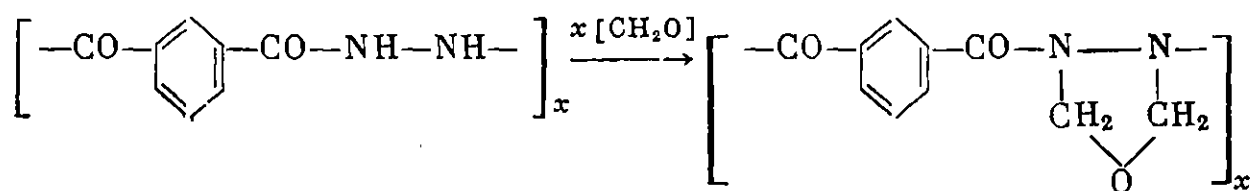
Таким образом, ясно, что 1,3,4-полиоксадиазолы представляют собой высокоплавкие полимеры с высокой термостойкостью [188, 268]. Они не разрушаются при 450° С, а при 300° С сохраняют еще 60% прочности.

Виноградова, Коршак и Тур [267] синтезировали полиоксадиазолы, которые хорошо растворимы в диметилформамиде, тетрачлорэтаноле и др. растворителях. Растворимые полиоксадиазолы получены обычным путем, исходя из 4,4-дифенилфталиддикарбоновой.

В табл. 90 приведены свойства описанных поли-1,3,4-оксадиазолов.

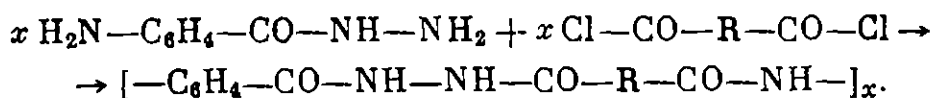
Волокна из полиоксадиазолов были получены из раствора в муравьиной кислоте (прочность 2,52 г/денье). Они имели температуру нулевой прочности 465° С. Прозрачные, гибкие пленки из этих полимеров не изменяются в кипящей воде и их температура нулевой прочности равна 490° С.

Фразер и Валленбергер [191] получили поли-(3,4-изофталойл-1,3,4-оксадиазолидин), действуя триоксаном на поли(изофталдигидразид), по реакции:

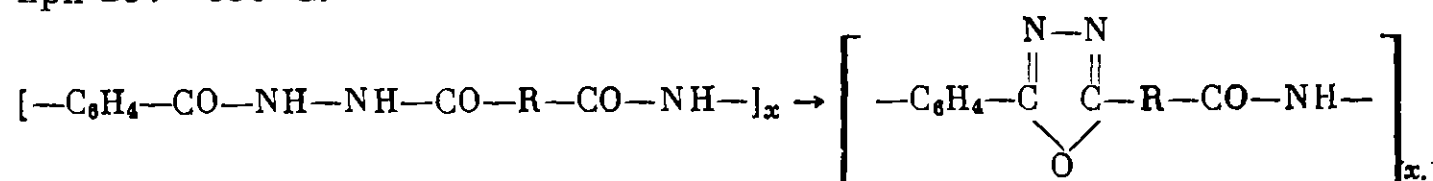


Полимер плавится при 400° С. При нагревании до 265° С под вакуумом отщепляется формальдегид и образуется поли-[1,3-фенилен-2,5-(1,3,4-оксадиазол)], растворимый лишь в крепкой серной кислоте.

Коршак, Кронгауз и Русанов [193] получили сополимеры оксадиазолов с полиамидами — полиамидо-1,3,4-оксадиазолы. Для этого на первой стадии гидразид *n*-аминобензойной кислоты подвергался действию дихлорангидридов различных дикарбоновых кислот по реакции



Полиамидогидразид далее подвергался полициклизации при нагревании при 250—350° С:



## Полиоксадиазолы

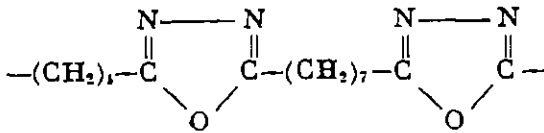
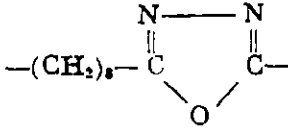
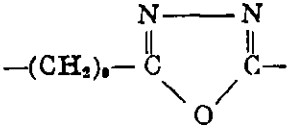
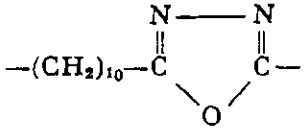
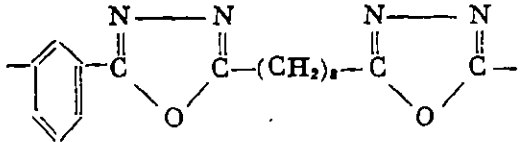
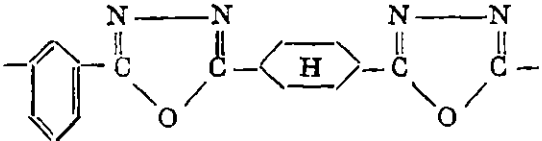
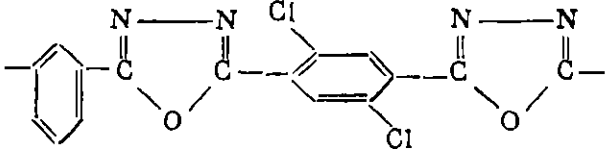
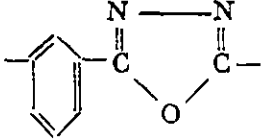
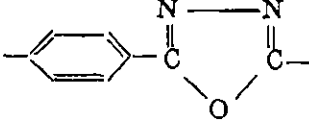
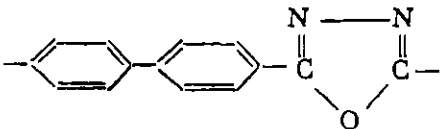
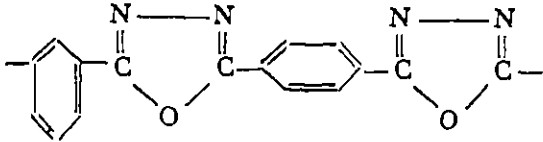
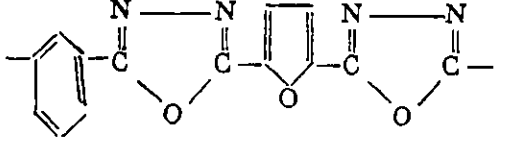
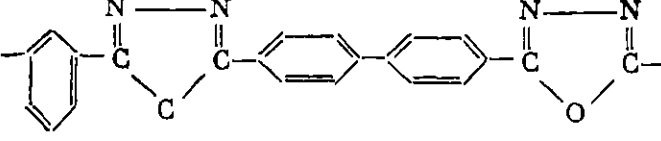
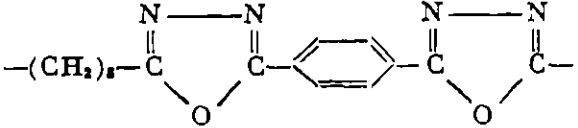
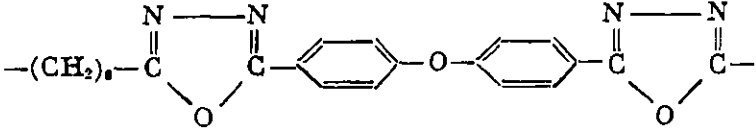
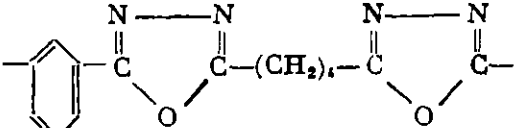
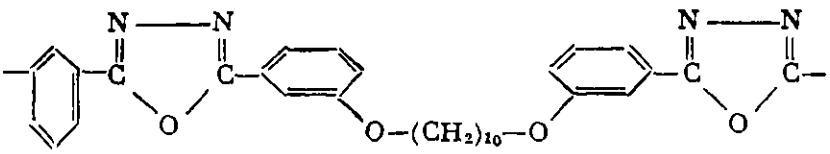
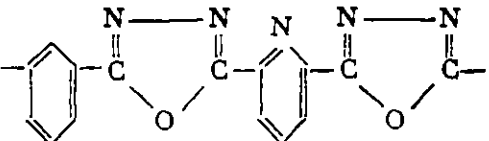
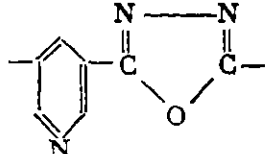
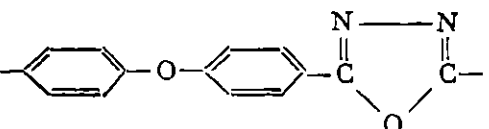
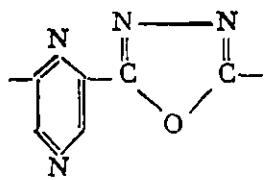
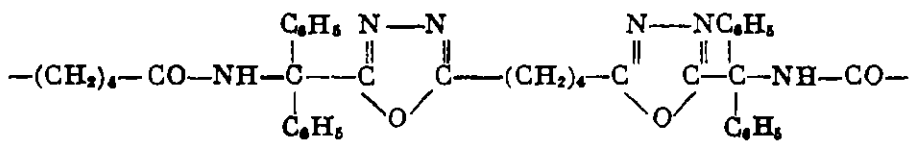
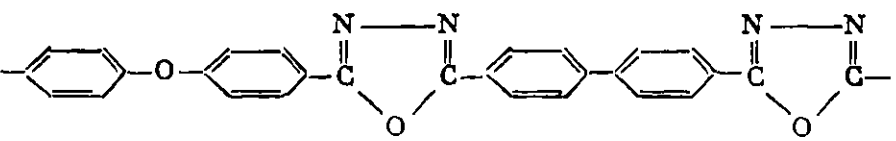
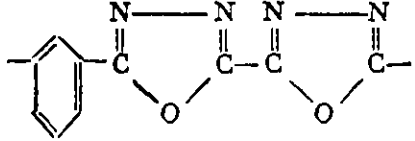
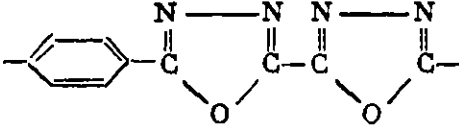
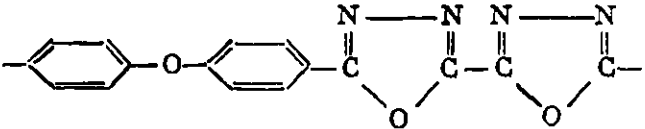
Строение звена	Т. раз- мягч., °С	Литературная ссылка
	350	[189]
	90—110; 300	[184, 185, 189, 190]
	66—82	[184, 185]
	64—100	[184, 185]
	350	[189]
	320	[189]
	>400	[189]
	410	[182, 183, 186, 189, 191]
	500	[182, 183, 186]
		[182, 183]
	450	[182, 189]
	390	[182, 183]
	460	[182, 183]

Таблица 90 (продолжение)

Строение звена	Т. раз- мягч., °C	Литературная ссылка
	500	[182, 183]
	400	[182, 183]
	470	[182, 183]
	380	[182, 189]
	430	[182, 183]
	220	[183]
	260	[183]
	230	[183]
	180	[183]
	240	[183]
	140	[183]
	110	[271]



Строение звена	Т. раз- мягч., °C	Литературная ссылка
	220	[183]
	110	[183]
	>400	[189]
	170	[189]
	>400	[189]
		[182, 183]
	370	[182, 183]
	350	[189]
	360	[192]
	440	[183]
	320	[183]
	380	[183]
	330	[183]

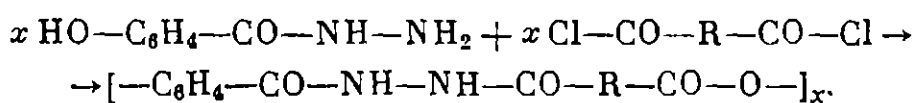
Смешанные полн-1,3,4-оксадназолы

Исходные продукты		Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
гидразид кислоты	хлорангидрид кислоты			
<i>n</i> -Аминобензойной	терефталевой		470	194
То же	изофталевой		380	194
»	4,4'-дикарбоксибензил-оксида		400	194
»	2,5-пиридиндикарбоновой		400	194
<i>n</i> -Оксибензойной	терефталевой		410	193

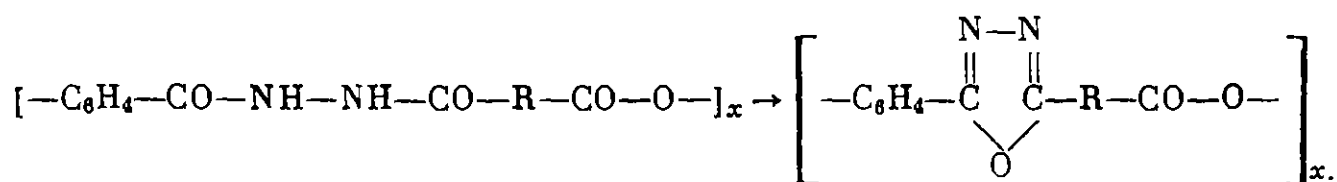
Т а б л и ц а 91 (окончание)

Исходные продукты		Формула звена	Т. размягч., °С	Литературная ссылка
гидразид кислоты	хлорангидрид кислоты			
<i>п</i> -Оксибензойной	изофталевой		300	193
То же	2,5-пиридиндикарбо- вой		280	193
»	4,4'-дифенилоксидикар- боновой		250	139
<i>м</i> -Оксибензойной	изофталевой		250	193
То же	2,5-пиридиндикарбо- новой		260	193
»	4,4'-дифенилоксидикар- боновой		220	193

Синтез полиэфиро-1,3,4-оксадиазолов те же авторы [194] проводили, действуя дихлорангидридом на гидразид *n*-оксибензойной кислоты по реакции



Далее получившийся полиэфирогидразид при нагревании до 250–350° С превращается в полиэфиро-1,3,4-оксадиазол по уравнению



Полученные этими способами полиамидо-1,3,4-оксадиазолы и полиэфиро-1,3,4-оксадиазолы имеют в основном регулярное чередование амидных и соответственно эфирных звеньев с 1,3,4-оксадиазольными. Их свойства приведены в табл. 91.

Полиэфирооксадиазолы и полиамидооксадиазолы, хотя и уступают несколько по своей теплостойкости полиоксадиазолам, все же являются

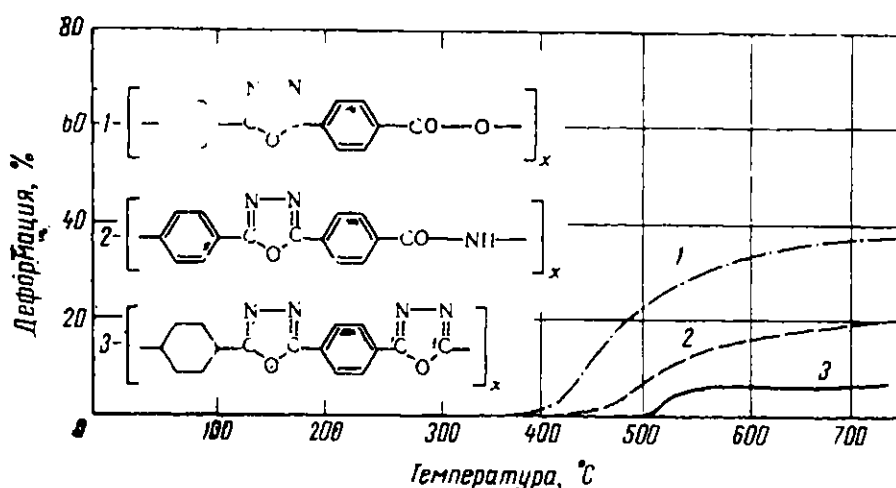


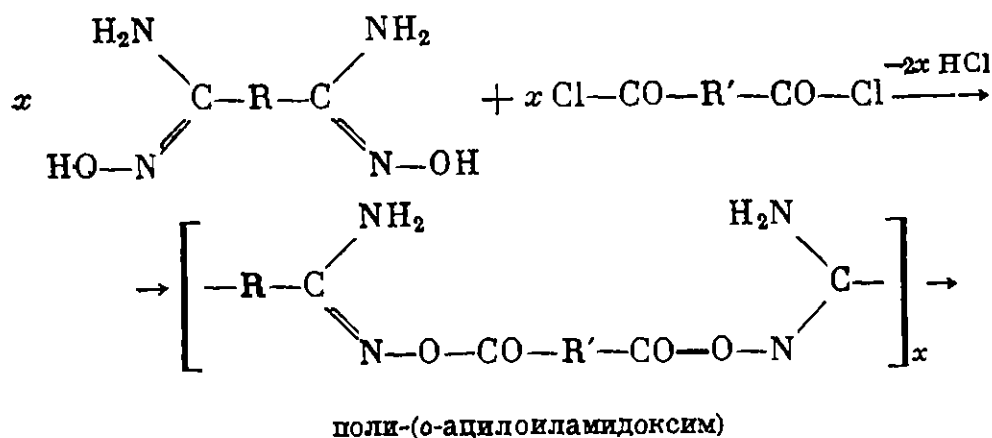
Рис. 143. Термомеханические кривые полиэфиро- и полиамидооксадиазолов [193, 194]:

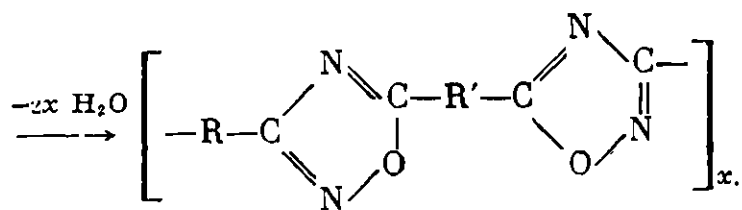
1 — полиэфирооксадиазол; 2 — полиамидооксадиазол; 3 — поли-(*p*-фениленоксадиазол)

весьма теплостойкими полимерами [193, 194]. Они размягчаются при температуре, лежащей около 400° С, как это видно на рис. 143, где приведены термомеханические кривые для этих полимеров.

### Поли-1,2,4-оксадиазолы

Поли-1,2,4-оксадиазолы получили Коршак, Кронгауз, Русанов [182] и другие авторы [195], исходя из бис-амидоксимов и хлорангидридов дикарбоновых кислот в растворе гексаметилфосфамида по реакции





поли-1,2,4-оксадиазол

Циклизация проводилась при нагревании в вакууме [182, 195]. Эти полимеры растворимы лишь в концентрированной серной кислоте.

Как видно из рис. 144, поли-1,3,4-оксадиазолы являются более термостойкими, чем поли-1,2,4-оксадиазолы. Первые начинают разлагаться при температуре около 550° С, а вторые — выше 300° С.

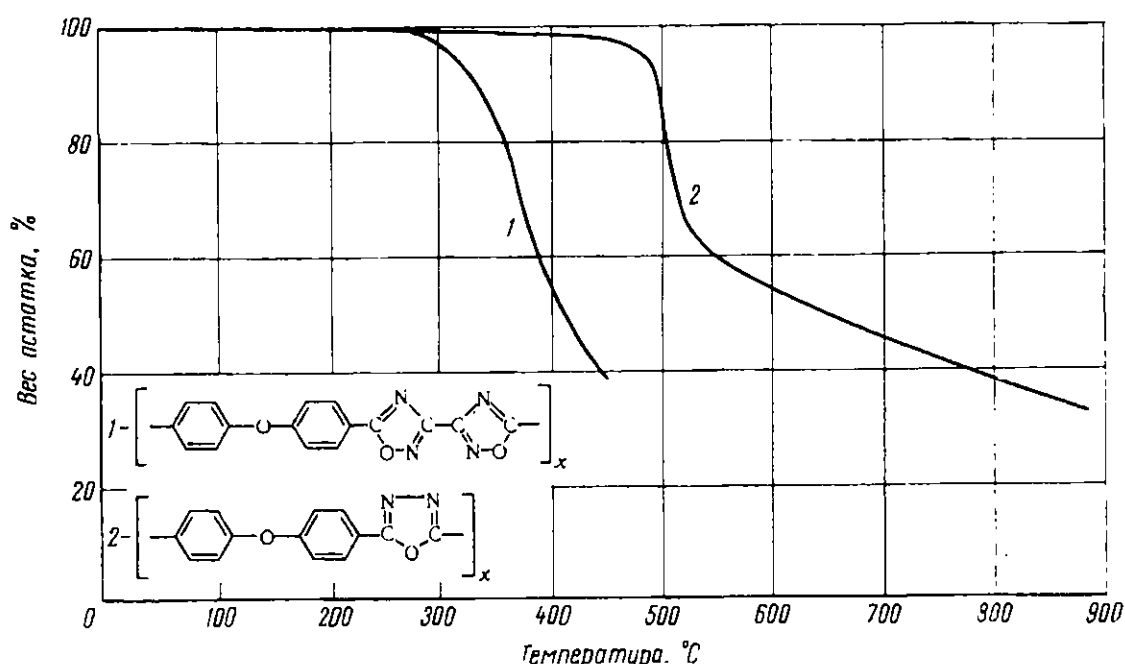
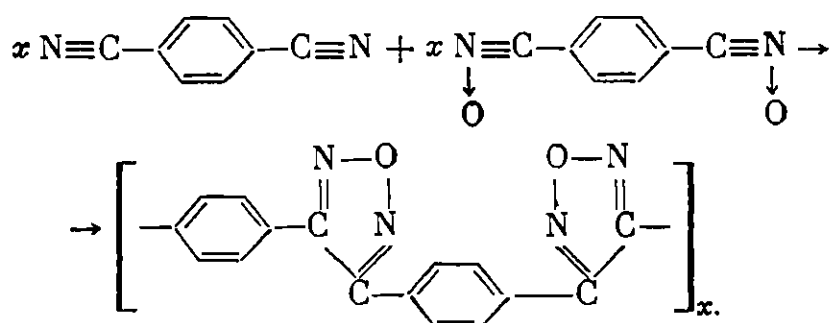


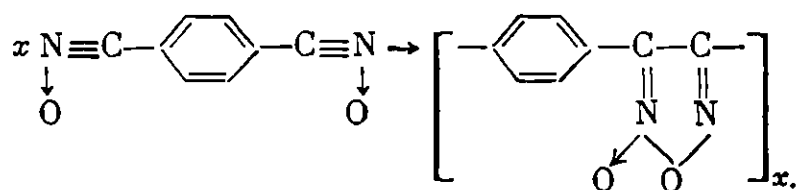
Рис. 144. Динамический термогравиметрический анализ поли-1,2,4-оксадиазолов и поли-1,3,4-оксадиазолов [182]:

1 — поли-(*n*-бифениленоксид)-1,2,4-оксадиазол; 2 — поли-(*n*-бифениленоксид)-1,3,4-оксадиазол

Овербергер и Фуимото [196] получили поли-1,2,3-оксадиазолы при реакции динитрила терефталевой кислоты с окисью динитрила терефталевой кислоты, протекающей по уравнению:

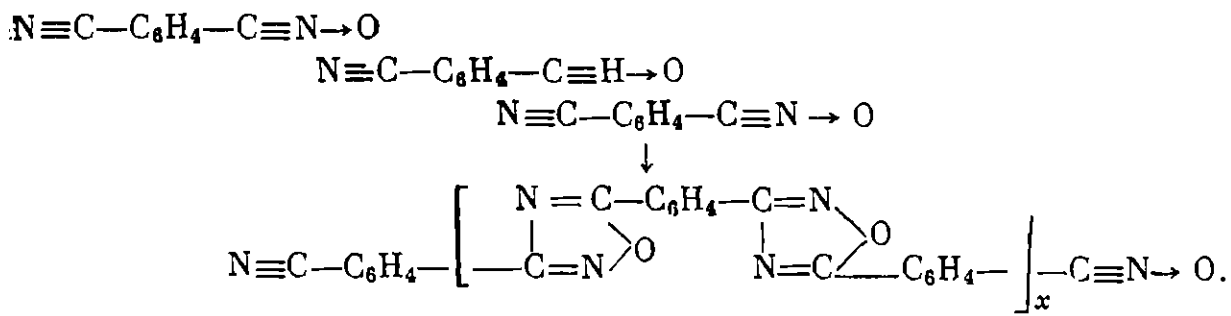


Полимеризация одной окиси динитрила терефталевой кислоты приводит к образованию полиоксадиазолоксидов по реакции



Акияма и др. [197] получили поли-*n*-фенилен-1,2,4-оксадиазол путем 1,3-диполярного циклоприсоединения в твердом состоянии *n*-цианбензони-

триоксида по реакции



Полимер не изменяется при нагревании до 350° С. Он не растворяется в обычных органических растворителях и растворяется лишь в концентрированной серной кислоте.

Таблица 92

Поли-1,2,4-оксадиазолы

Исходные продукты			Т. раз- мягч., °С	Литературная ссылка
амидоксим	хлорангидрид дикарбоновой кислоты			
Оксаминок- сим	изофталевой		255	[182]
То же	терефталевой		290	[182]
»	n,n'-дифе- нилоксиди- карбоновой		245	[182]

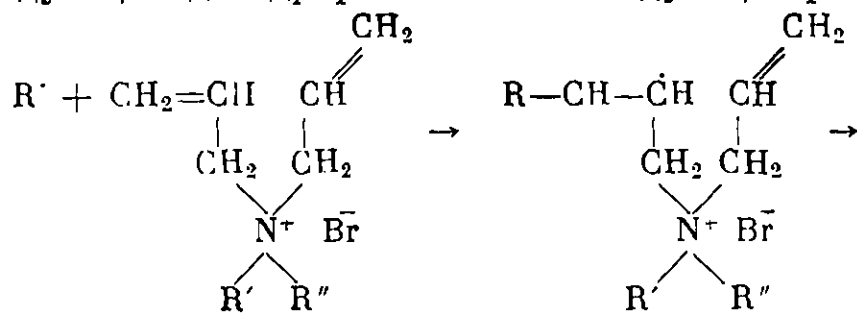
В табл. 92 приведены температуры размягчения некоторых описанных в литературе поли-1,2,4-оксадиазолов.

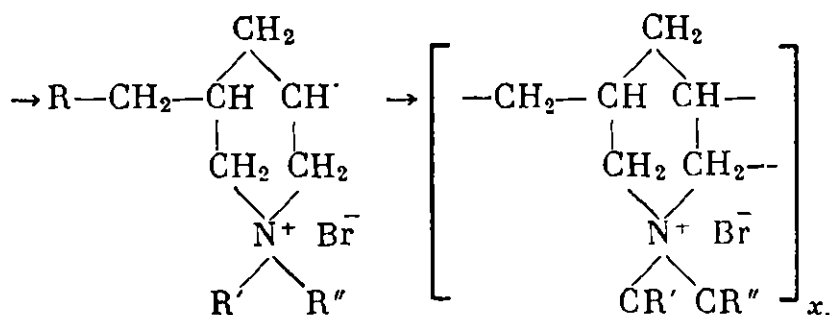
ПОЛИПИРИДИНЫ

В этом разделе мы рассмотрим полимеры, содержащие в своей макромолекуле различным образом связанные пиридиновые кольца. Пиридиновые кольца по аналогии с фенильными могут находиться в основной цепи, будучи связанными друг с другом либо непосредственно, либо через ту или иную группу. Кроме того, они могут быть конденсированы друг с другом или с другими циклическими группировками, например, фенильной, образуя лестничные или паркетные структуры.

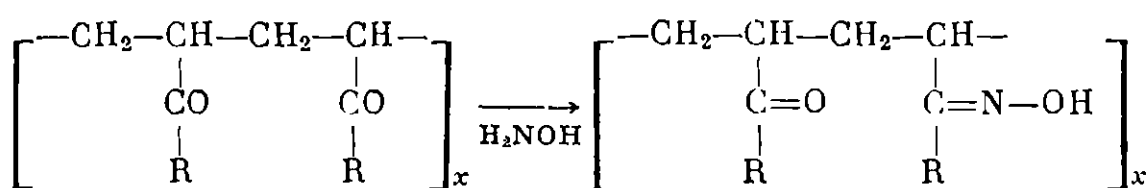
Полимеры, содержащие пиридиновые кольца в цепи (полипиридины), были получены двумя путями: циклополимеризацией диаллиламинов [204, 205] и циклизацией поливинилацетоксимов [206].

Батлер и сотр. [204, 205] осуществили циклополимеризацию диаллиламинов с последующим дегидрированием по следующей реакции:

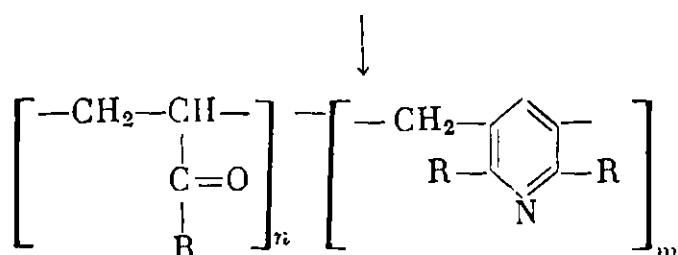




Марвел и сотр. [206] получили полипиридины при действии спиртового раствора хлористого водорода на поливинилацетоксимы, которые в свою очередь получались взаимодействием поливинилкетонс с гидроксиламином:



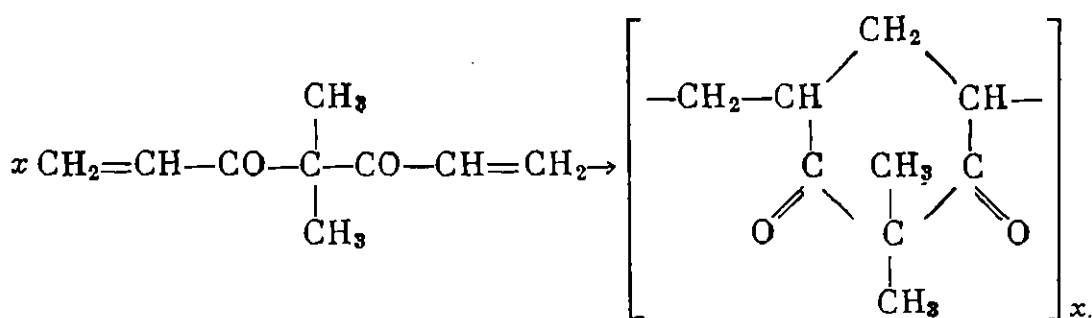
полиметил (Фенил) винилкетон



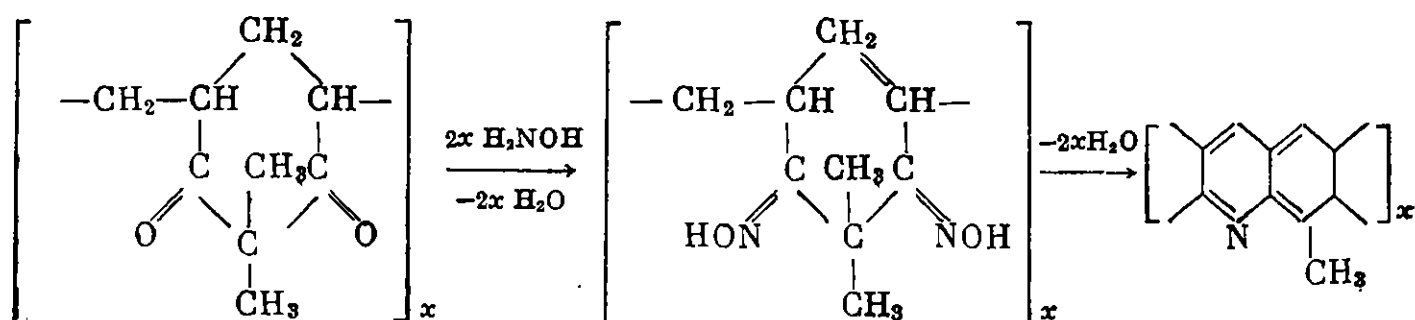
(R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Полученные этим путем полипиридины содержат 75% (молярных) пиридиновых циклов. Полимер, содержащий звенья 2,6-диметилпиридина, теряет при нагревании на воздухе в течение 12 час. при 225° С 3,2%, а при 300° С 21,6%. Полимер со звеньями 2,6-дифенилпиридина в этих условиях теряет 2,7% при 225° С и 9,9% при 300° С.

Де Винтер и Марвел [207] получили лестничный полимер, состоящий из конденсированных ядер пиридина и толуола, исходя на первой стадии из 4,4-диметил-1,6-гептадиен-3,5-диона, который путем радикальной циклополимеризации превращается в полимер следующей структуры:



Этот полимер при реакции с гидроксиламином после дальнейшей дегидратации превращается в поли-8-метилнафтаридин:

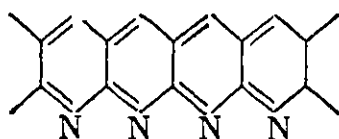


Полимер растворим в горячем хиолине, диметилсульфоксиде и диметилацетамиде. При нагревании до  $500^{\circ}\text{C}$  полимер теряет в весе 20%, но дальнейшее повышение температуры до  $900^{\circ}\text{C}$  мало изменяет вес остатка.

Интересный продукт получается из полиакрилонитрильного волокна, подвергнутого нагреванию на воздухе при  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$  [208—210]. В результате такой обработки волокно чернеет, становится нерастворимым и приобретает большую термостойкость, не изменяя своего состава даже при внесении в пламя горелки, т. е. при температуре красного каления. Свойства этих полимеров описаны в ряде обзоров [211—215].

Хоутц [210] впервые получил в результате термообработки полиакрилонитрильного волокна термостойкий материал, выдерживающий кратковременное нагревание в пламени газовой горелки. Он объяснил его высокую термостойкость полициклическим строением.

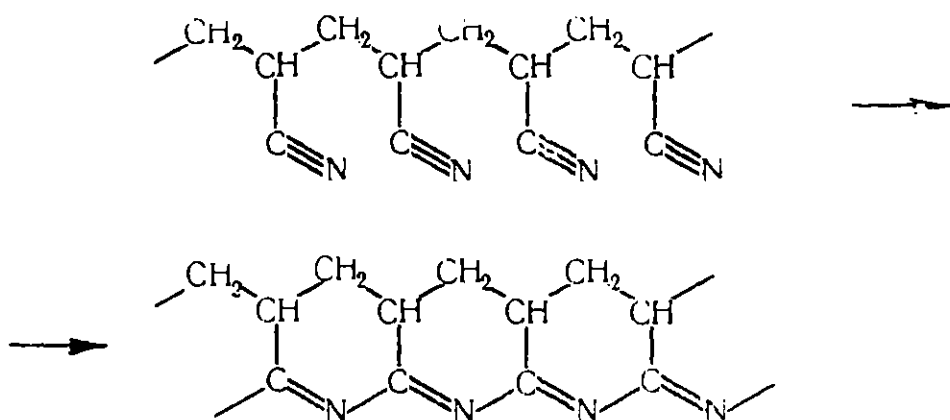
Толчиев, Каргин и др. [209] нашли, что в результате термической обработки полиакрилонитрила получается циклический полимер, содержащий конденсированные пиридиновые кольца. Этому полимеру приписана следующая структура:



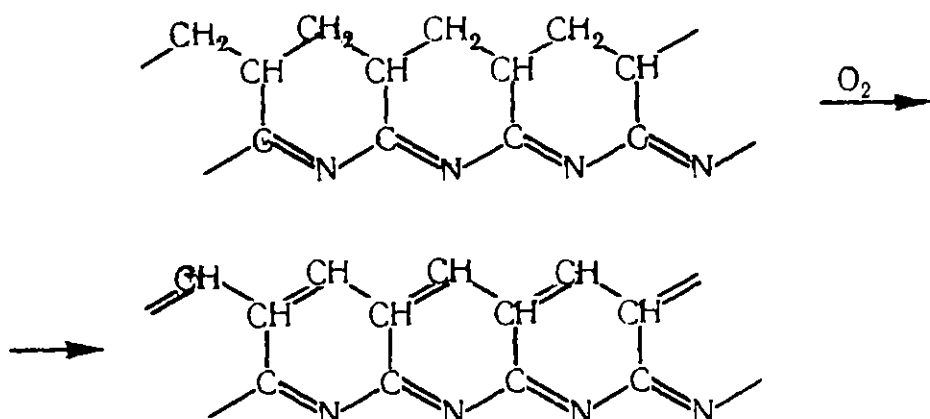
Этот полимер известен под названием циклизированного полиакрилонитрила, или черного орлона. Полимеры такого типа отличаются не только исключительной термостойкостью, негорючестью, стойкостью к окислению, но и еще ценными полупроводниковыми свойствами.

Образование такой полипиридиновой структуры представляется следующим образом.

Вначале протекает изомеризация полиакрилонитрила в лестничный полимер с конденсированными дигидропиридиновыми циклами:



Как известно, дигидропиридиновые циклы весьма легко дегидрируются при окислении. Поэтому вторая стадия — дегидрирование дигидропиридиновых циклов в пиридиновые легко протекает при термоокислении:



Реакция проводится при нагревании полиакрилонитрильного волокна до  $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$  на воздухе [209, 216—226]. Полученный полимер имеет лестничную структуру, изображенную выше.

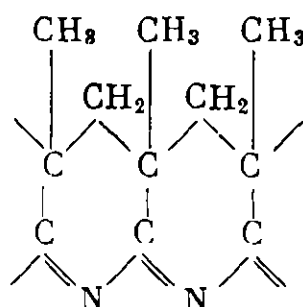


Реакция циклизации волокна экзотермична и сопровождается сильной усадкой ткани. Оптимальная концентрация кислорода 15—20%. Волокно АФ огнестойко и выдерживает тепловое излучение в 100 раз более интенсивное, чем предельное для хлопка. При 900°С оно разрушается через 3 часа. Применяется для изготовления огнестойких тканей.

Волокно из черного полиакрилонитрила известно под названием «черный орлон» или «плутон» [227]. Волокно «плутон» выдерживает короткое время без плавления температуру 9900°С. Ткань из этого материала не сгорает при затвердевании на ней расплавленной стали (температура 1620°С); плотность волокна 1,45, прочность 6 разрывных километров. Волокно может быть использовано при высоких температурах (до 400°С) как теплоизоляционный материал в авиации и ракетной технике, а также для фильтрования концентрированной серной и соляной кислот, растворов едкого натра и т. п.

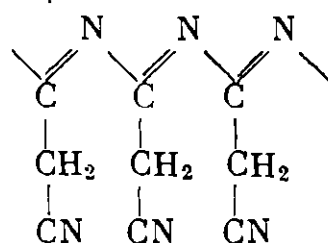
Берлин и др. [228] проводили термическую обработку полиакрилонитрила и получили темно-коричневые, полностью растворимые в диметилформамиде полимеры, которые выдерживают нагревание до 350—400°С.

Полиметакрилонитрил также способен при нагревании до 120—200°С превращаться в полициклический полимер лестничного типа, отличающийся высокой тепло- и термостойкостью аналогичного строения [210, 220, 221, 229]:

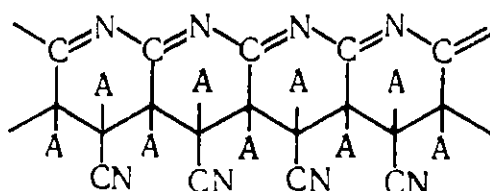


Черный полимер метакрилонитрила получается в результате полимеризации мономера при нагревании под давлением 6000 атм [230].

Сополимеры таких нитрилов, как малонитрил, адипонитрил, цианистый бензил, метиловый эфир циануксусной кислоты, а также дифенилметана, полученные при различных сочетаниях этих мономеров, взятых попарно в реакцию полирекомбинации, представляют собой весьма термостойкие вещества, разлагающиеся при температуре около 600°С [231]. Полимеры таких нитрилов, как малонитрил, адипонитрил и метилцианацетат, также были получены с помощью реакции полирекомбинации [232, 233]. Они представляют собой черные порошки, плавящиеся при 110°С (адипонитрил) и 500°С (малонитрил и метилцианацетат). Строение полимера малонитрила следующее:



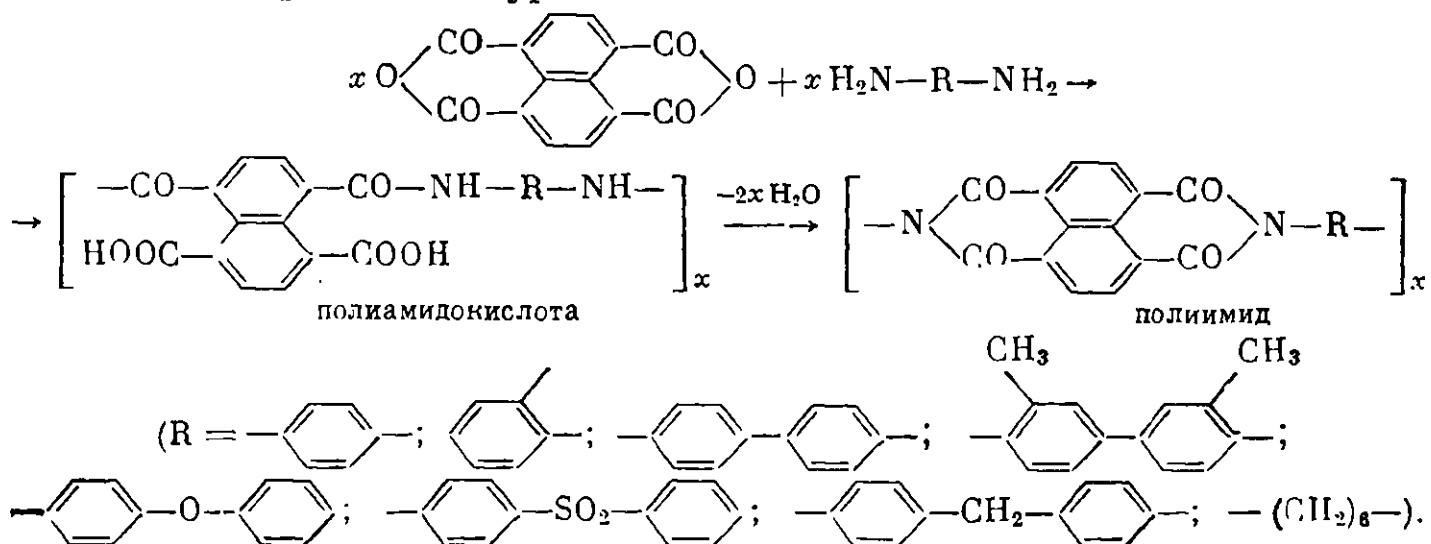
Полимеры адипонитрила и метилцианацетата построены иначе [232, 233]:



где  $A = -CO-OCH_3$  (в случае метилцианацетата) и  $A = -(CH_2)_3CN$  (в случае адипонитрила).

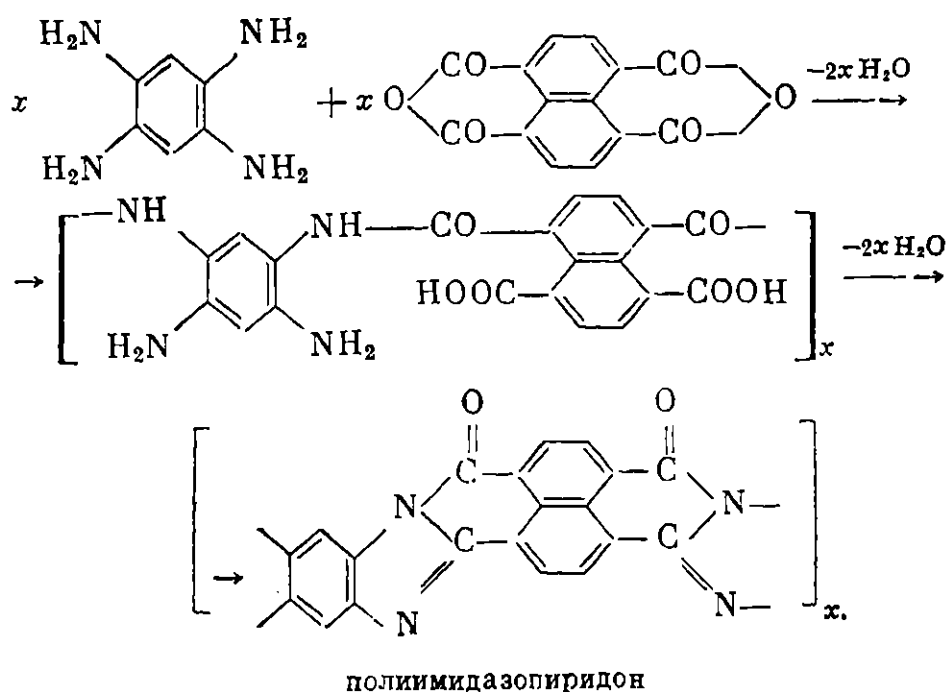
Полиацетиленнитрил представляет собой продукт, аналогичный циклизованному полнакрилонитрилу [234]. Он растворим в крепких кислотах и не плавится до 450° С.

Новый вид полиимидов, содержащих тетрагидропиридиндионовые циклы, получили Виноградова, Коршак и Выгодский [45], Марвел и сотр. [49], Плонка и Альбрехт [39], а также Нисидзаки [38] и Сруг [11] путем двухстадийной поликонденсации диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с различными диаминами. Первая стадия, приводящая к образованию полиамидокислоты, проводится при 40—60° С в растворе диметилацетамида и протекает по уравнению



Вторая стадия циклизации проводится при нагревании до 200—250° С в вакууме. Полученные полиимиды окрашены в серый, желтый, красный и даже черно-коричневый цвета. Эти полимеры, полученные из ароматических диаминов, отличаются высокой термостойкостью и начинают разлагаться в вакууме только при температуре, превышающей 400° С. Лишь полимер, полученный из гексаметилендиамина, разлагается уже при 250° С, а при 350° С разложение его происходит с большой скоростью. Наиболее термостойким среди них является полиимид, полученный из 4,4'-диаминодифенилового эфира, он начинает разлагаться в вакууме при температуре, превышающей 450° С.

Особенно термостойкими среди полимеров, содержащих пиридоновые циклы, являются полиимидазопиридоны, полученные Марвелом с сотр. [49]. Ван Дьюзенем [130], Силлоном и Ребоултом [129]. Это — лестничные полимеры, образующиеся при реакции тетраминов с ангидридами 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой или 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислот в растворе полифосфорной кислоты, которые содержат конденсированные имидазольные и тетрагидропиридоновые циклы. Они получают по реакции



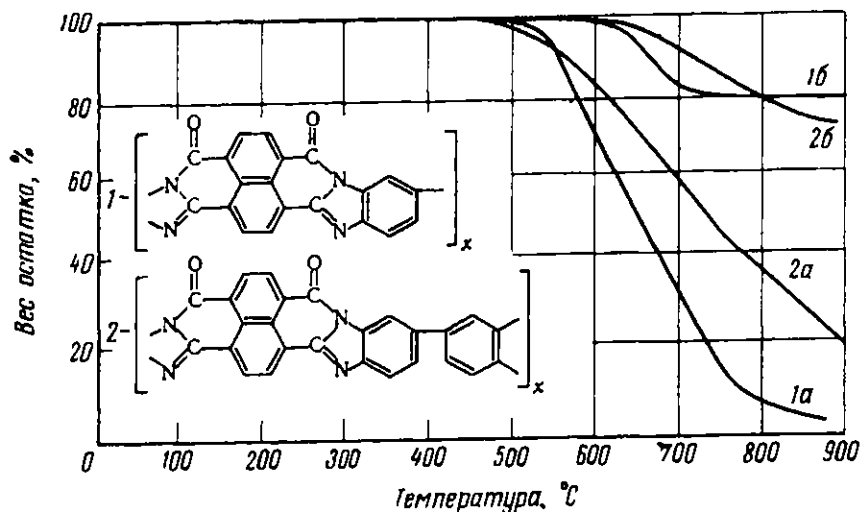


Рис. 145. Динамический термогравиметрический анализ полимеров, полученных поликонденсацией 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 3,3'-диаминобензидином (1) и с 1,2,4,5-тетрааминобензолом (2) [237]:

$\alpha$  — на воздухе;  $\beta$  — в атмосфере азота.  
Скорость нагревания 2,5 град/мин

Полимеры не плавятся до 400° С и не растворяются в обычных органических растворителях (растворимы лишь в концентрированных серной или азотной кислотах). На рис. 145 приведены результаты термогравиметрического анализа этих полимеров. Как видно из данных термогравиметрического анализа, термостойкость их очень высокая. Они начинают разлагаться в азоте лишь при температуре, превышающей 600° С, а при 900° С сохраняют еще около 80 % исходного веса. На воздухе они начинают терять в весе при температуре около 500° С [49].

В табл. 93 приведены исходные амины, применявшиеся для получения полимеров, содержащих тетрагидропиридоновые циклы.

В табл. 94 приведены ангидриды тетракарбоновых кислот, использованные для получения полиимидазопиридонов.

Таблица 93

Исходные диамины и тетрамины,  
применявшиеся для получения полиимидазотетрагидропиридонов

Название	Литературная ссылка	Название	Литературная ссылка
Гексаметилендиамин . . . . .	[38]	3,3'-Диаминобензидин . . . . .	[129, 235]
м-Фенилендиамин . . . . .	[38, 39]	4,4'-Диаминодифенилоксид . . . . .	[38, 39]
п-Фенилендиамин . . . . .	[38]	4,4'-Диаминодифенилметан . . . . .	[38, 39]
м-Толуилендиамин . . . . .	[39]	4,4'-Диаминодифенилсульфон . . . . .	[38]
Бензидин . . . . .	[38, 39, 45]	1,2,4,5-Тетрааминобензол . . . . .	[49, 235]
о-Толидин . . . . .	[38]	1,4,5,8-Тетрааминонафталин . . . . .	[49]

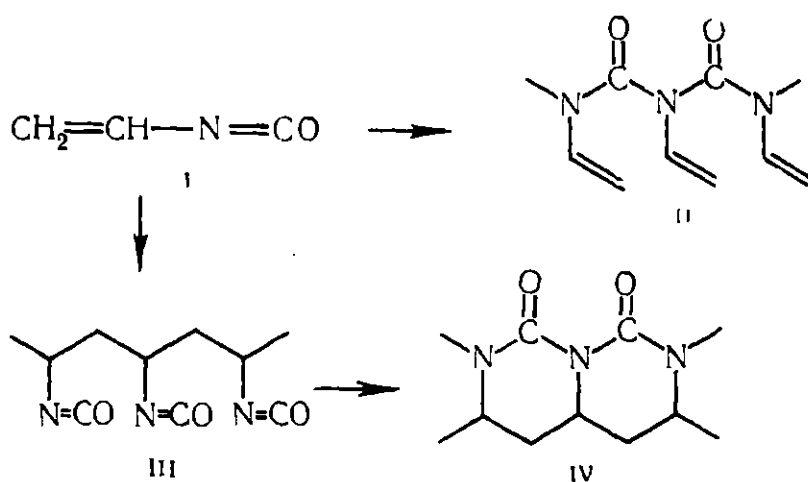
Таблица 94

Ангидриды тетракарбоновых кислот

Кислота	Литературная ссылка
1,4,5,8-Нафталинтетракарбоновая . . . . .	[49, 235]
3,4,9,10-Перилентетракарбоновая . . . . .	[129]

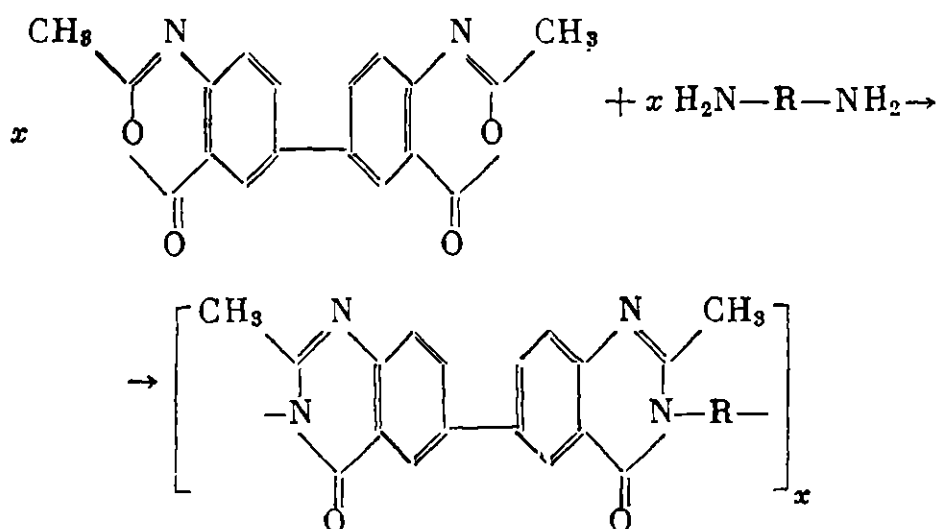
Ряд полимеров содержит пиримидиновые циклы, связанные различным образом друг с другом или чаще с бензольным или нафталиновым кольцом.

Овербергер и др. [238] получили полимеры винилизоцианата (I), вызывая полимеризацию по изоцианатной группе действием цианистого натрия в растворе диметилформамида, что приводит к образованию поли-N-винилкарбамида (II). При  $-75^{\circ}\text{C}$  полимеризация протекает без катализатора. Этот полимер разлагается при  $300^{\circ}\text{C}$ , а в растворе даже при комнатной температуре. При действии азо-бис-изобутиронитрила и облучении УФ-лучами раствора N-винил-изоцианата происходит полимеризация по винильным группам и образуется лестничный полимер (IV), состоящий из конденсированных пиримидиновых циклов. Этот же полимер может быть получен и другим путем. Сначала полимеризуют чистый винилизоцианат при комнатной температуре и получают поливинилизоцианат (III), содержащий свободные изоцианатные группы. Затем он подвергается действию  $\gamma$ -лучей, превращаясь в тот же лестничный полимер (IV), как это показано на схеме:



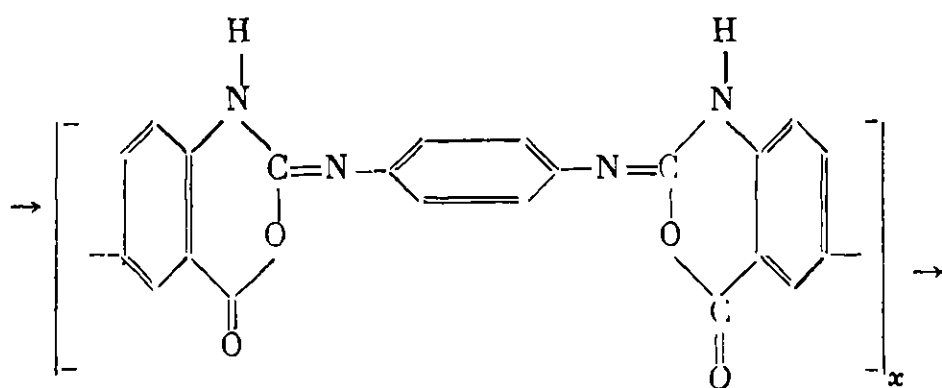
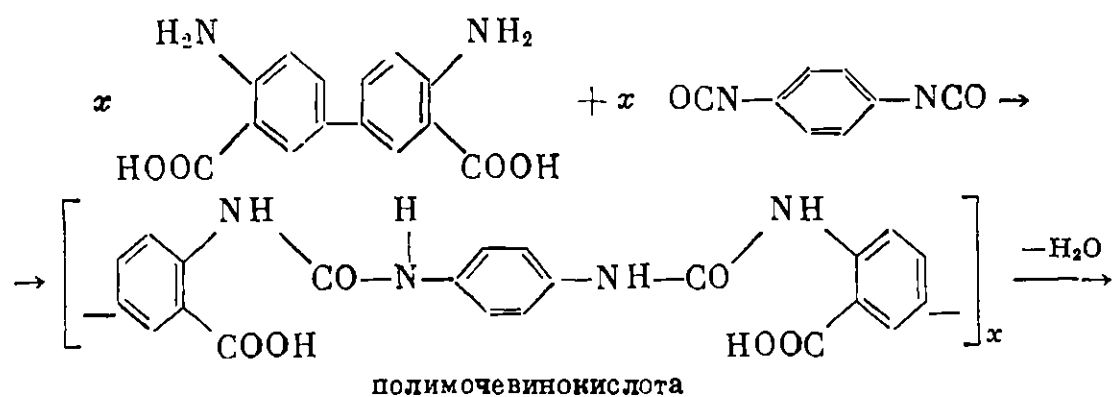
Лестничный полимер винилизоцианата (IV), полученный радикальной полимеризацией N-винил-1-найлона (II), разлагается при  $385-390^{\circ}\text{C}$ , в то время как полимер, полученный радиолизом (III), разлагается при температуре около  $300^{\circ}\text{C}$ .

Полиметилхиназолонны были получены Годмари и сотр. [239] действием диаминов на бис-метилбензоксазинон по реакции

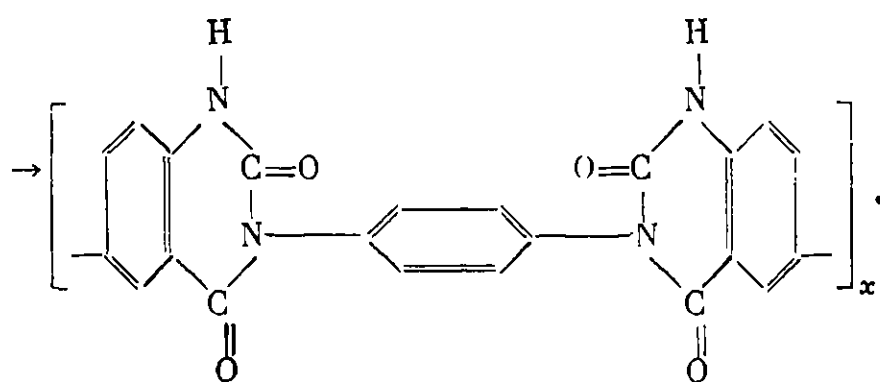


В качестве диаминов были взяты бензидин, оксидианилин, метилендианилин, диаминопиридин и гидразин. Полученные полимеры начинают разлагаться в аргоне при температуре выше  $425^{\circ}\text{C}$  (при  $500^{\circ}\text{C}$  на 20%), а на воздухе начинают разлагаться при  $325^{\circ}\text{C}$  (при  $450^{\circ}\text{C}$  на 20%).

Иода и другие [240] получили полностью ароматические полихиназолиндионы, исходя из *n*-фенилендиизоцианата и 4,4'-диаминодифенил-3,3'-дикарбоновой кислоты по реакции, протекающей в три стадии по уравнению

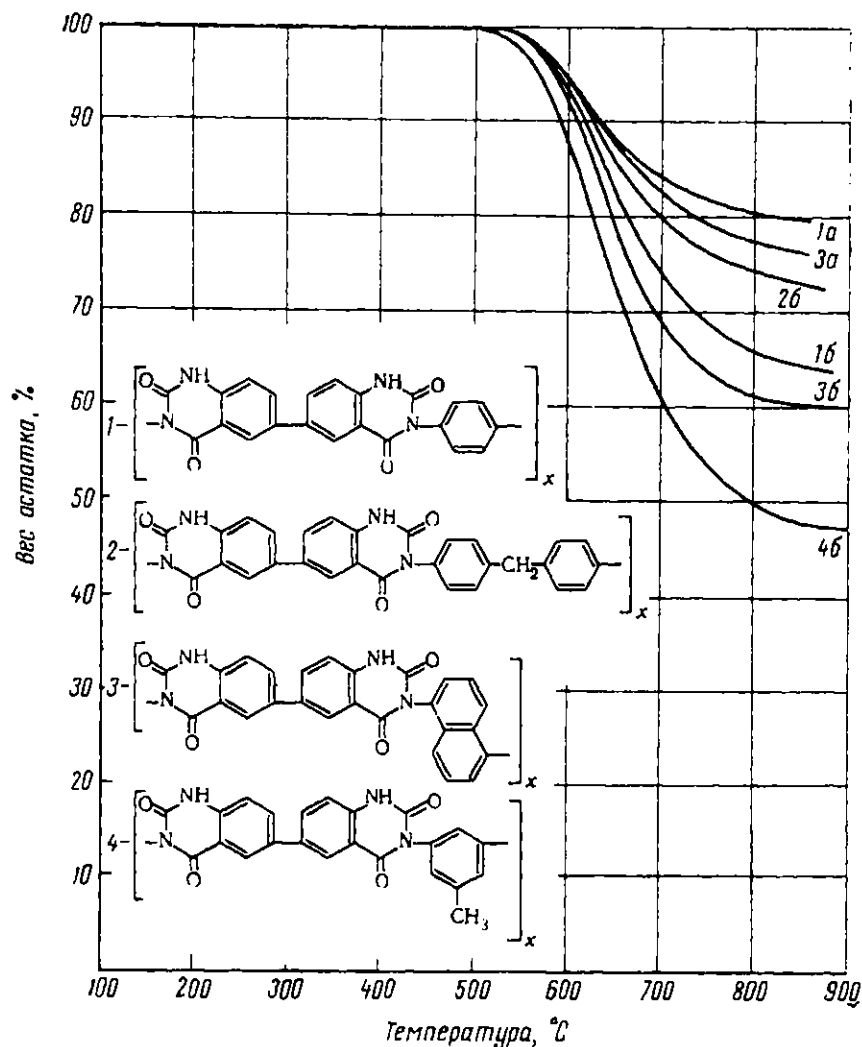


поли-(2-имино-4Н-3,1-бензоксазин-4-он)



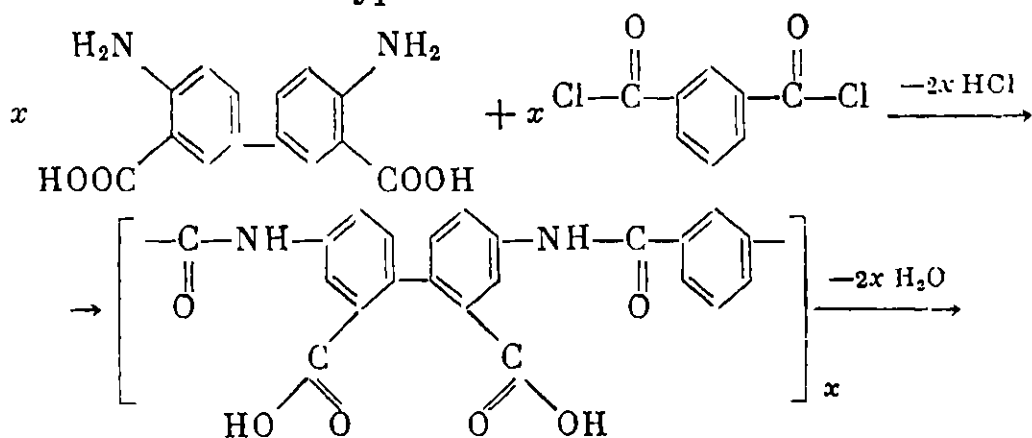
полихиназолиндион

Сначала образуется полимочевинокислота, которая после циклизации и отщепления воды превращается в поли-(2-имино-4Н-3,1-бензоксазин-4-он), а последний при нагревании в результате внутримолекулярной перегруппировки превращается в полихиназолиндион. Реакция проводится сначала в расплаве или в растворе диметилацетамида, либо в полифосфорной кислоте и приводит к образованию полимочевины, которая плавится при 900° С (разл.) и хорошо растворяется в диметилсульфоксиде, тетраметилсульфоне и *N*-метил-2-пирролидоне. При нагревании полимочевины до 230—350° С получается поли-[3,3'-(*n*-фенилен)-6,6'-дихиназолиндион], представляющий собой весьма термостойкий полимер, который только при 560° С начинает терять в весе, а при 650° С на воздухе и при 860° в азоте теряет в весе 20%. Он устойчив к действию сильных кислот и щелочей и растворяется лишь в дымящей азотной и холодной концентрированной серной кислоте. Описаны также полихиназолиндионы, полученные с *n*-дифенилметан-4,4'-диизоцианатом, 1,5-нафталиндиизоцианатом и *m*-толуиленидиизоцианатом. Все они являются весьма термостойкими полимерами, однако несколько уступают полимеру на основе *n*-фенилендиизоцианата. На рис. 146 приведены результаты термогравиметрического анализа этих полимеров.

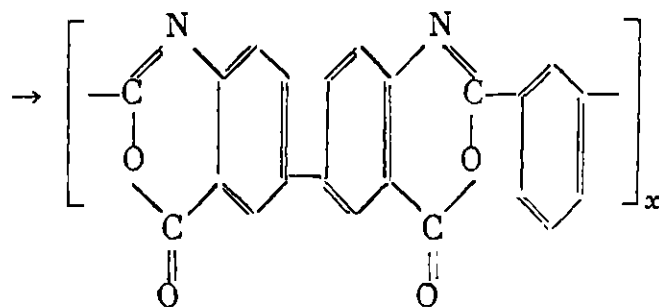


**Рис. 146.** Динамический термогравиметрический анализ полностью ароматических полихиназолиндионов в атмосфере азота (а) и на воздухе (б) [240]  
Скорость нагрева 6 град/мин

Иодо и др. [241] описали синтез полибензоксазинов путем полициклизации 4,4'-диаминодифенил-3,3'-дикарбоновой кислоты с хлорангидридом изофталевой кислоты по уравнению



полиамидокислота [поли-(3,3'-дикарбоксибензидинизофталамид)]

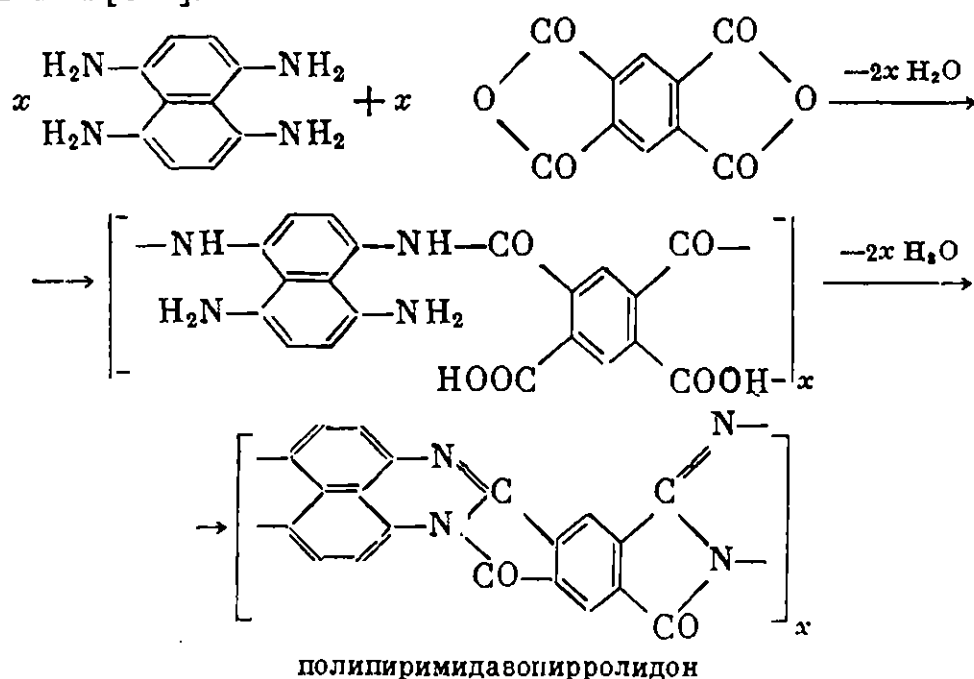


полибензоксазион [поли-2,2'-дифенил-(6,6'-ди-4Н-3,1-бензоксази)-4,4'-дион]

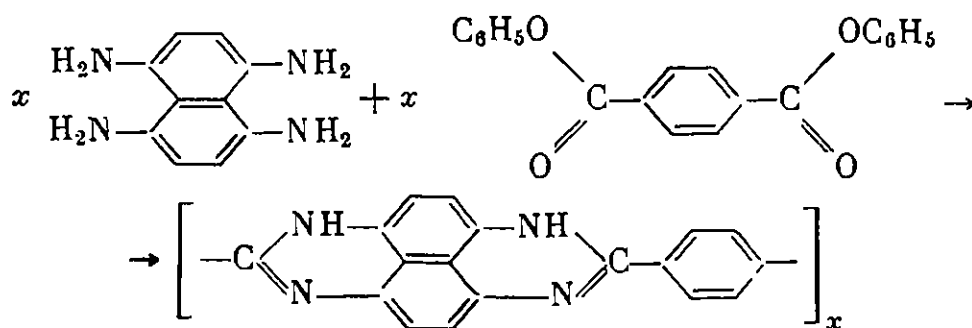
Первая стадия проводится в растворе диметилацетамида, N-метилпирролидона, гексаметилфосфрамида или полифосфорной кислоты. Из получен-

ной полиамидокислоты получают пленки, которые подвергают полициклизации, нагревая их в вакууме (1 мм рт. ст.) при температуре от 180 до 360° С. Полибензоксазинон устойчив к действию кислот и щелочей и нерастворим в органических растворителях. Растворяется лишь в концентрированной серной и дымящей азотной кислотах. Весьма термостоек. При нагревании начинает разлагаться в атмосфере азота при 550° С, а на воздухе при 450° С. При 900° С теряет в весе 24% в атмосфере азота и 30% на воздухе.

При реакции 1,4,5,8-тетрааминонафталина с пиромеллитовым ангидридом в растворе диглима образуется лестничный полимер, содержащий конденсированные кольца пиридина и пирролона наряду с бензольными и нафталиновыми [242]:



В результате поликонденсации 1,4,5,8-тетрааминонафталина с дифениловыми эфирами терефталевой, изофталевой, 2,6-нафталиндикарбоновой и 4,4-окси-бис-бензойной кислот были получены полимеры 2,7-дизамещенного 1,3,6,8-тетраазопирена [205]:



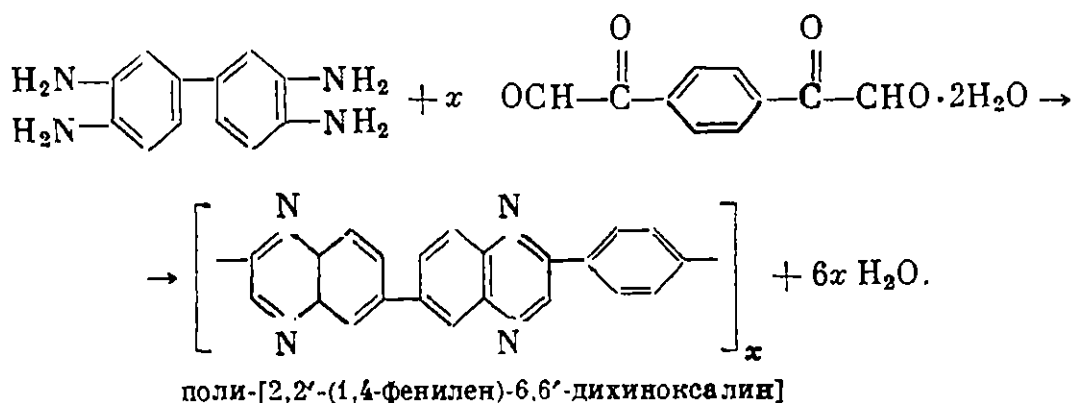
Они представляют собой коричневые или черные порошки, не плавящиеся до 400° С. Они хорошо растворяются в крепкой серной кислоте, хуже в диметилформамиде, диметилацетамиде и диметилсульфоксиде. Термостойкость полимеров высокая: при 410° С они теряют в весе 2% и при 840° С — 22% (в азоте), а на воздухе они теряют в весе 1% при 340° С и 98% при 710° С. Полимер из 2,8-нафталиндикарбоновой кислоты менее термостоек: он теряет в весе 1% при 170° С и 26% в интервале температур 390—850° С (в азоте) и 99,5% при 360—780° С (на воздухе). Они дают сигнал ЭПР и содержат от 1,9 до  $9,7 \cdot 10^{19}$  спин/г.

### ПОЛИПИРАЗИНЫ

Полихиноксалины, относящиеся к этому классу соединений, содержат пиразинные кольца, конденсированные с бензольным циклом, чередующиеся с другими группировками.

Они представляют новый класс термостойких полимеров, полученных в последние годы путем поликонденсации ароматических тетрааминов с тетракарбонильными соединениями [243—245]. В основе этого синтеза лежит реакция образования хиноксалинового цикла по Хинсбергу [246].

Синтез полихиноксалинов на примере реакции 3,3'-диаминобензидина с 1,4-диглиоксалилбензолом представлен следующей схемой:



Реакция проводится в растворе диметилформамида, диметиланилина, *m*-крезола или смеси диоксана с этиловым спиртом [243]. Для завершения реакции полимер затем нагревают в вакууме [243].

Полученные полимеры растворимы полностью в серной кислоте и гексаметилфосфамиде. На рис. 147 приведены результаты термогравиметрического анализа поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-6,6'-дихиноксалина]. При 800° С

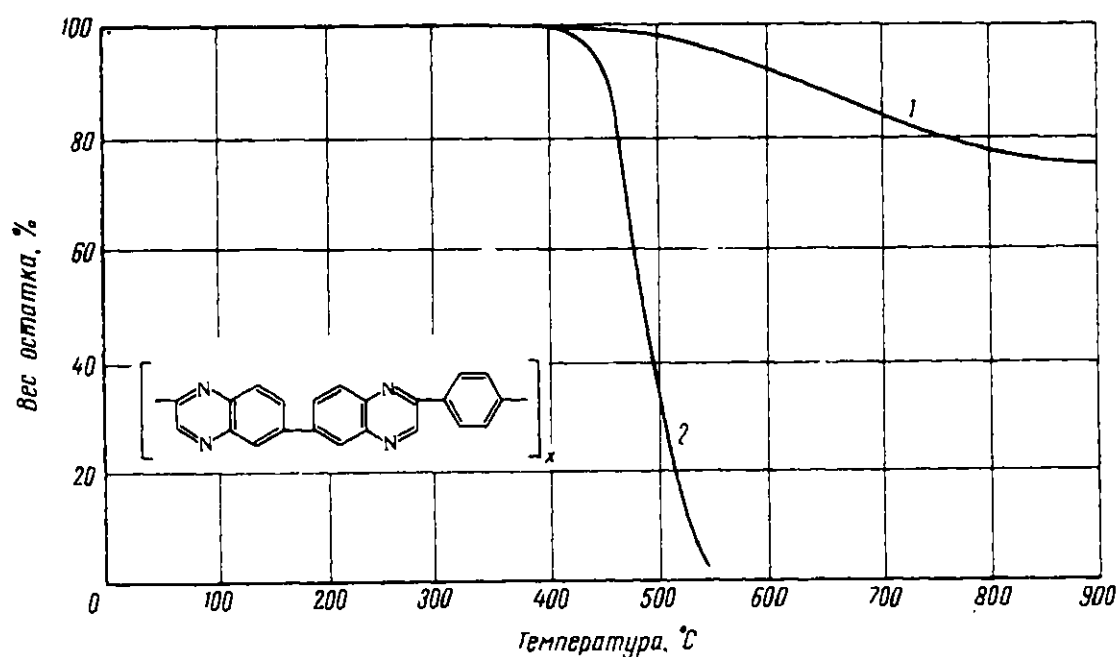


Рис. 147. Динамический термогравиметрический анализ поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-6,6'-дихиноксалина] [243]

1 — в атмосфере азота; 2 — на воздухе

в атмосфере азота он теряет лишь немного более 20% веса. По-видимому, в процессе полициклизации возможно образование нескольких изомеров, включающих положение 2- и 3-хиноксалиновых ядер [243].

Полихиноксалины являются аморфными полимерами [243]. Некоторые из них растворимы в *m*-крезоле.

Были получены полихиноксалины, исходя из других тетрааминов (3,3'-диаминобензидин, 3,3',4,4'-тетрааминодифениловый эфир) и таких бис-глиокселей, как 1,4-фенилендиглиоксаль, 1,3-фенилендиглиоксаль и 4,4'-диглиоксалилдифениловый эфир.

Реакция проводилась в атмосфере азота в растворе таких растворителей, как диоксан или гексаметилфосфорамид или в расплаве с последующим нагреванием полимера в вакууме.



## Полихиноксалины

Формула звена	Т. пл., °C	Литературная ссылка
	470 * 800 **	[243—245, 247]
	450*	[247]
	480*	[243, 247]
	460*	[247]
	400*	[247]
	500*	[247]

\* Начало потери в весе на воздухе.

\*\* Теряет в весе 20% в атмосфере азота.

В табл. 95 приведены описанные в литературе полихиноксалины.

Полихиноксалины представляют собой твердые порошки. В отвержденном состоянии они могут быть получены в виде пленок. Не прогретые полимеры растворимы в гексаметилфосфамиде. После прогрева при 350—400°С они превращаются в упругие гибкие полупрозрачные пленки, окрашенные в красный цвет и уже нерастворимы в гексаметилфосфамиде.

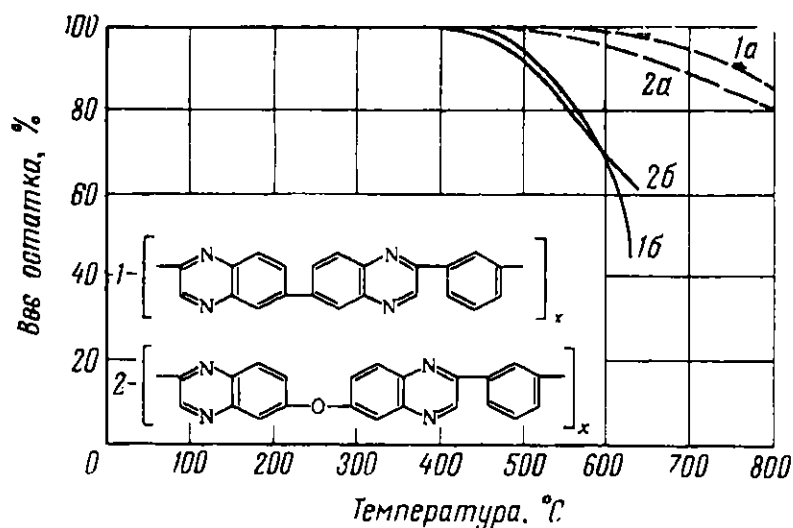


Рис. 148. Динамический термогравиметрический анализ полихиноксалинов [247]:

1 — поли-[2,2'-(1,3-фенилен)-6,6'-дихиноксалин]; 2 — поли-[2,2'-(1,3-фенилен)-6,6'-дихиноксалил-оксид; а — в атмосфере азота; б — на воздухе.

Скорость нагревания 2 град/мин

де. Они начинают разлагаться на воздухе при температуре выше 450° С, а при 600° С теряют 30—50% веса. В азоте они начинают разлагаться при 500—550° С.

На рис. 148 и 149 приведены результаты термогравиметрического анализа некоторых полихиноксалинов.

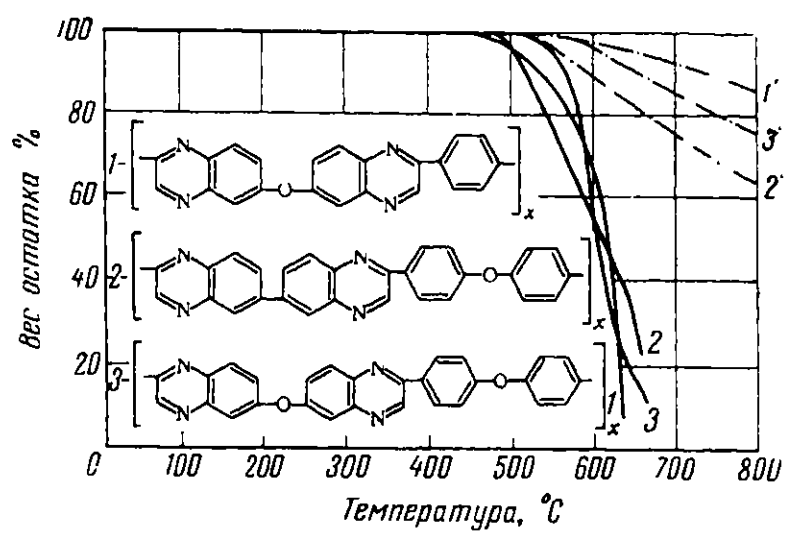
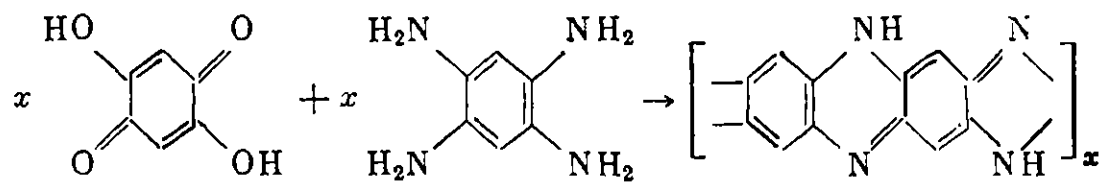


Рис. 149. Динамический термогравиметрический анализ полихиноксалинов [247]:

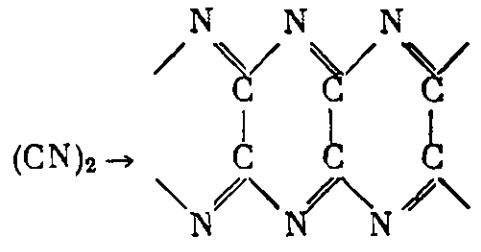
1 — поли-[2,2'-(1,4-фенилен)-6,6'-дихиноксалилоксид]; 2 — поли-[2,2'-(4,4'-бифениленоксид)-6,6'-дихиноксалин]; 3 — поли-[2,2'-(4,4'-дифенилоксид)-6,6'-дихиноксалилоксид]; 1, 2, 3 — на воздухе; 1', 2', 3' — в атмосфере азота.  
Скорость нагревания 2 град/мин

Лестничные полихиноксалины были получены путем поликонденсации 2,5-диокси-*n*-бензохинона с тетрагидрохлоридом 1,2,4,5-тетрааминобензола в растворе диметилацетамида, гексаметилфосфамида или полифосфорной кислоты. [284]:



Полимеры высаживаются из раствора и способны снова переходить в раствор, если их не подвергать высушиванию, в результате которого они становятся нерастворимыми [248]. По-видимому, они не являются полностью лестничными. Термостойкость их такая же, как и у линейных полихиноксалинов.

При полимеризации дициана получается парациан, который представляет собой лестничный полимер, состоящий из конденсированных ядер пиразина

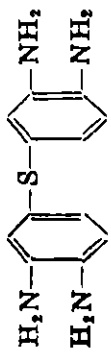

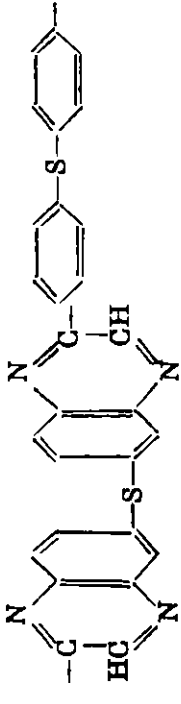
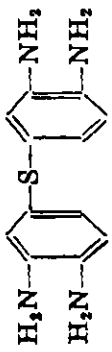
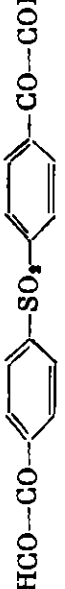
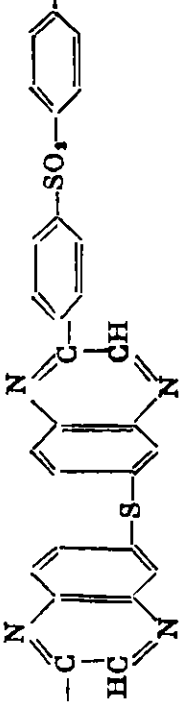
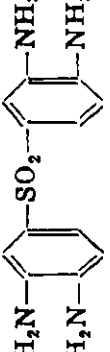
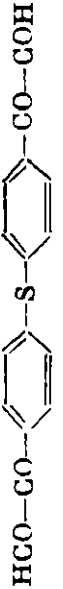
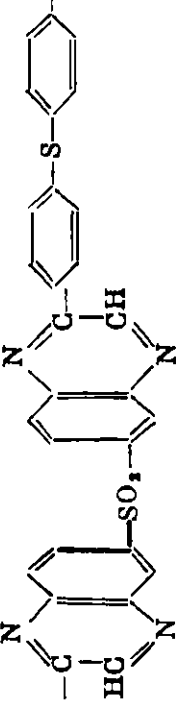
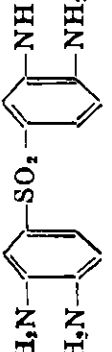
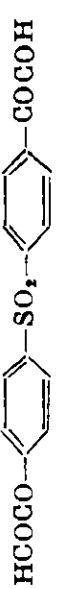
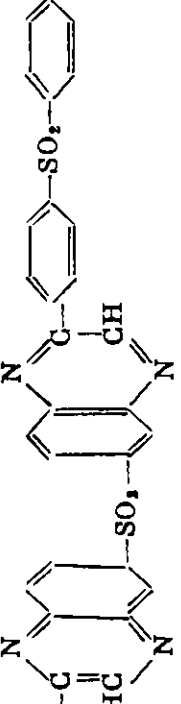
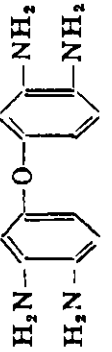
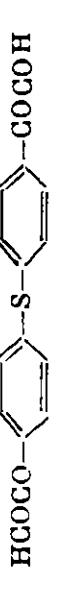
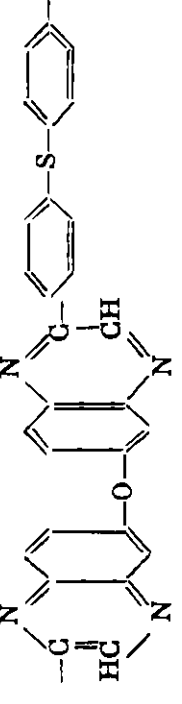
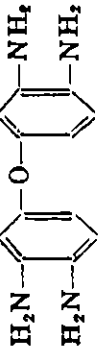
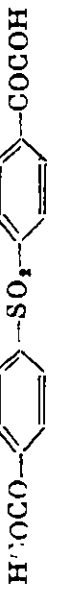
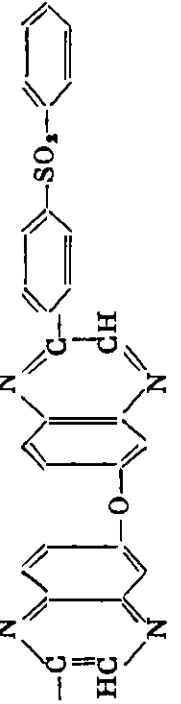


В вакууме он не изменяется при нагревании до 450° С [249].

Ряд полимеров получены Паушкиным и др. [250] при нагревании амидов или аммонийных солей моно- или дикарбоновых кислот в присутствии хлористого цинка. Эти полимеры при нагревании до 800° С теряют в весе 7—12%.

В табл. 96 приведены данные термогравиметрического анализа для некоторых полихиноксалинов.

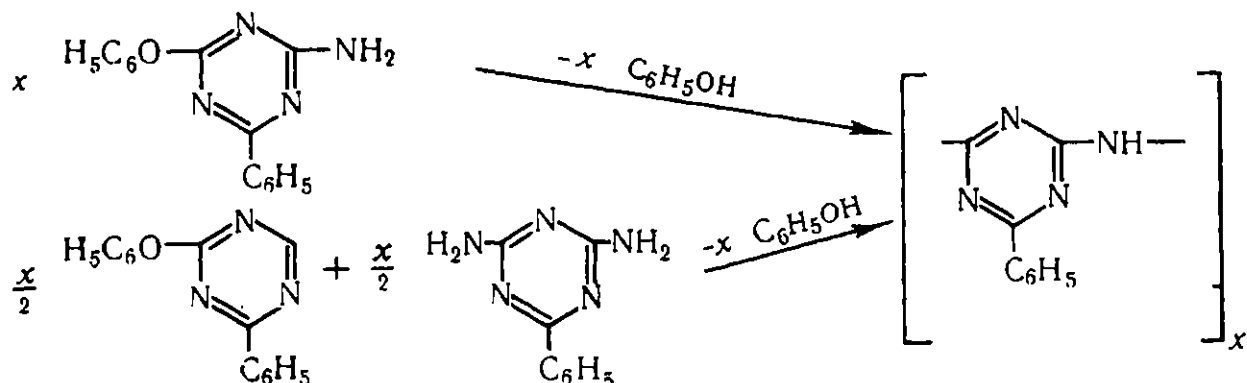
## Термостойкость некоторых полихинонслизнов

Тетраамин	Тетракарбонильное соединение	Формула звена	Цвет	Температура начала разложения на воздухе, °C	Интермедиатурная ссылка
			Черный	500	[251]
			То же	460	[251]
			Коричневый	440	[251]
			То же	420	[251]
			Черный	460	[251]
			То же	420	[251]

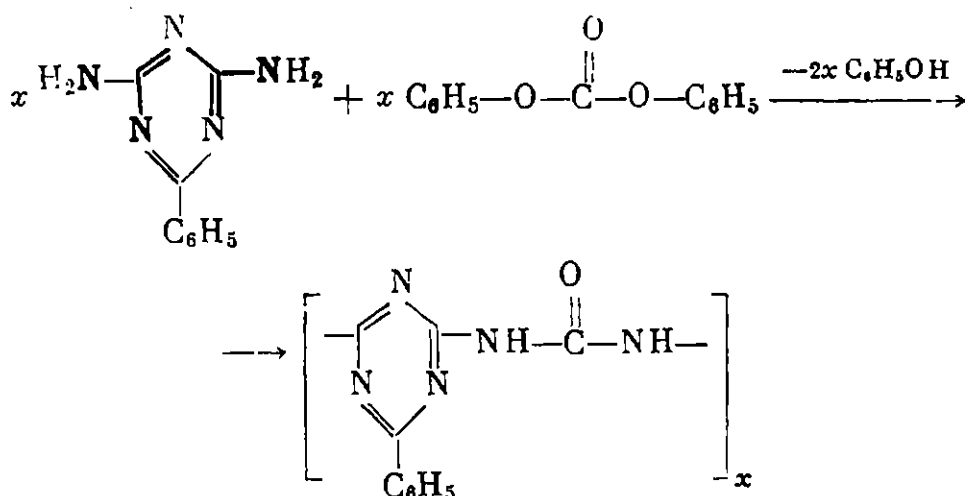
## ПОЛИТРИАЗИНЫ

Полимеры, содержащие в основной цепи циклическую группировку S-триазина, уже давно привлекают внимание исследователей. Так, много лет назад был получен полимер, известный под названием меламиноформальдегидной смолы, путем конденсации меламина с формальдегидом. Сейчас стараются связать S-триазиновые кольца с помощью различных бифункциональных реагентов, получая весьма термостойкие полимеры.

В последнее время был получен ряд полимеров, содержащих кольца 1,3,5-триазина. Нерастворимые полимеры получают при поликонденсации 2,4-диамино-6-фенокси-S-триазина и 2-амино-4,6-бис-фенокси-S-триазина [252]. Линейные растворимые полимеры были получены при поликонденсации 2-фенил-4-амино-6-фенокси-S-триазина или смеси 2-фенил-4,6-дифенокси-S-триазина с бензогуанамином по реакции [253]:

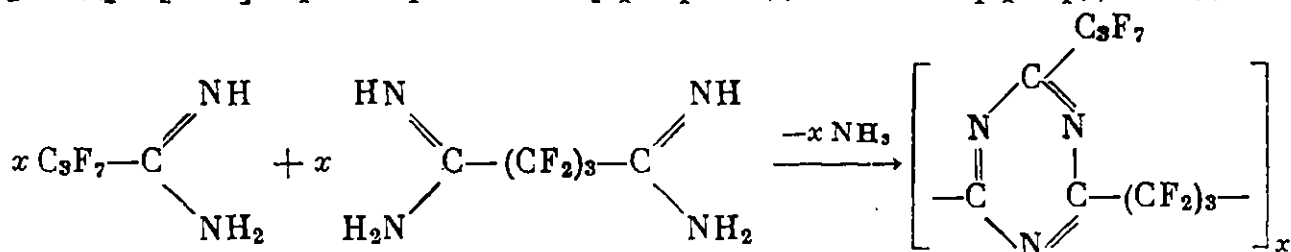


Аналогично протекает поликонденсация бензогуанамина с дифенилкарбонатом [254]:



Полученный полимер плавится при 350° С. Полимеры растворимы в серной кислоте и нерастворимы в обычных растворителях.

Очень интересный каучукоподобный полимер получен Брауном [255—257] и др. [258] при пиролизе перфторамидинов с перфтордиамидами:



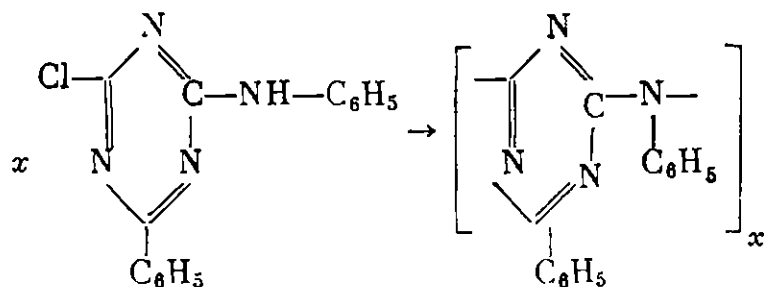
Полимер устойчив до 350—410° С. Он выдерживает нагревание до температуры 350° С в течение 72 час. без потери в весе. Потери в весе через 30 мин. при 470 и 475° С соответственно будут 31 и 51%. Устойчив к действию кипящей дымящей азотной кислоты.

При реакции цианурхлорида и его производных с бис-фенолами в процессе межфазной поликонденсации были получены полифенилен-S-три-

азлиловые эфиры [259, 272]. Для синтеза этих полимеров были использованы следующие бис-фенолы: резорцин, гидрохинон, 4,4'-диоксидифенил, бис-(4-оксифенил)метан, 2,2-бис(*n*-оксифенил)пропан. Полимеры не растворяются в обычных растворителях, но растворяются в горячей щелочи и в аминах, при этом разрушаясь, и вновь выделить их из раствора не удается.

Интенсивное разложение полимеров начинается при температуре выше 450° С.

Поли-*симм*-триазилиденимиды были получены поликонденсацией 2-фенил-4-хлор-6-анилидо-*симм*-триазина и его гомологов по реакции

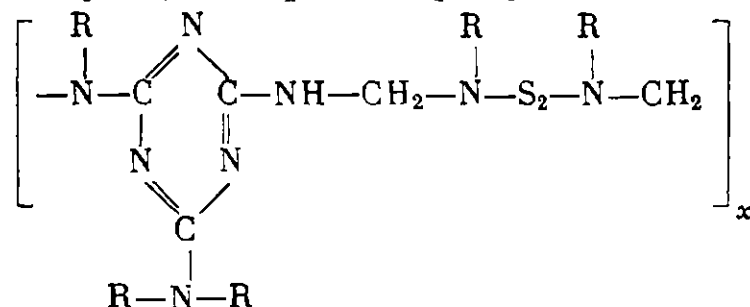


Полимеры растворимы в бензоле и фенолах, они лишь частично размягчаются при 300—400° С [260]. Наиболее термостойким оказался полимер, полученный из 2-фенил-4-хлор-6-анилидо-*симм*-триазина. Он размягчается при 180° С и теряет в весе 5% при 400° С и не более 25% при 900° С.

Из цианурхлорида и ароматических диаминов также были получены триазиновые полимеры [260—263, 273].

Из полимеров, содержащих триазиновые циклы, наиболее устойчивым оказался полиперфтор-4,4'-дифенилмеламин [261]. Он стабилен до 500° С, но при 700° С в азоте теряет 63% своего первоначального веса.

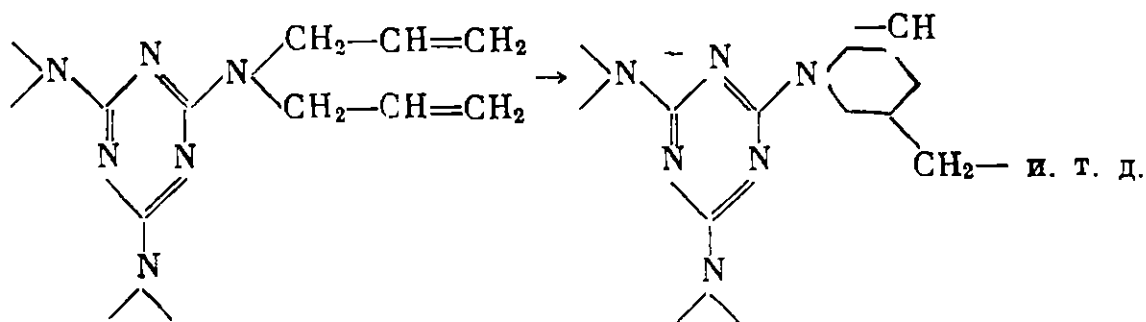
При конденсации формальдегида с сульфамидом и меламинам образуется полимер следующего строения [262]:



При нагревании до 225° С он теряет в весе 25% [263].

Связь N—N сохраняется до 225° С, связь SO<sub>2</sub>—N до 225° С, триазиновое кольцо не разрушается до 300° С [262].

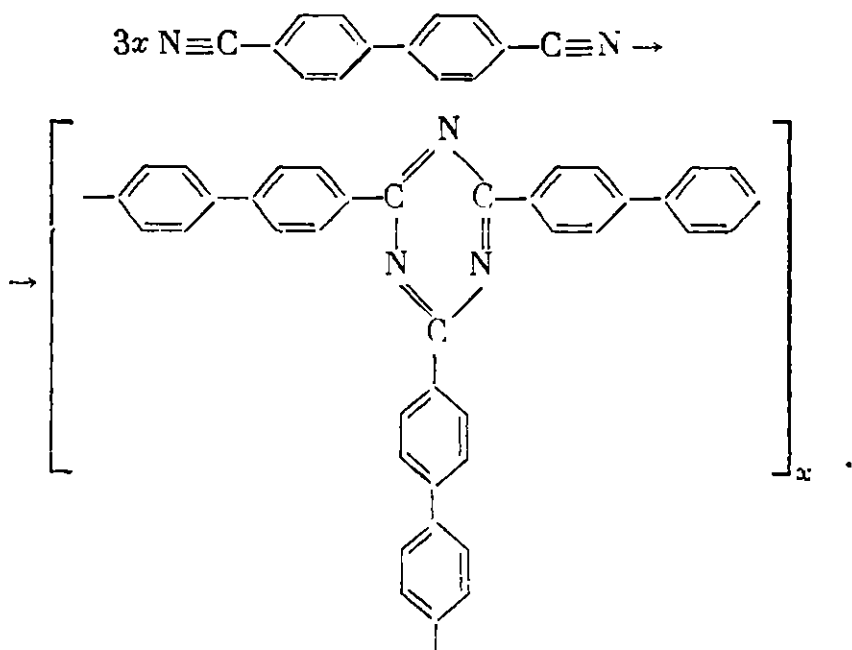
Гиллхем [264] получил полимеры гексааллилмеламина. В процессе радикальной полимеризации гексааллилмеламина возможно образование пиперидиновых колец, чередующихся с триазиновыми по реакции



Вследствие высокой степени сшивки эти полимеры обладают хорошими механическими свойствами и высокой термостойкостью. Полимер устойчив при нагревании на воздухе до 370° С. По термостойкости он превос-

ходит полимер триаллилцианурата. Стеклопластики на основе гексааллилмеламина устойчивы на воздухе до 260° С.

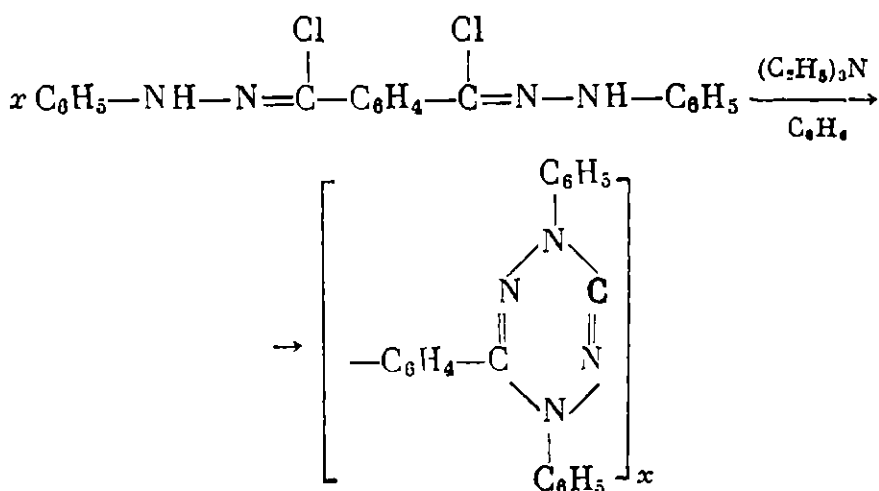
Андерсен и Головка [261] получили термостойкие полимеры с триазинновыми циклами из ароматических динитрилов при действии хлорсульфоновой кислоты по реакции



Окислительная деструкция полученных полимеров начинается при температурах выше 450° С.

### ПОЛИТЕТРАЗИНЫ

Стилл и Харрис [143] получили полидегидротетразины путем нагревания хлорангидрида терефталойлфенилгидразина в пиридине или бензоле в присутствии триэтиламина по реакции



Образующийся в процессе реакции поли-(1,4-дифенил-3,6-*n*-фенилен-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин) выпадает в осадок. При нагревании хлорангидрида изофталойлфенилгидразина получается поли-(1,4-дифенил-3,6-*m*-фенилен-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин).

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. M. Bogert, R. R. Renshaw. J. Am. Chem. Soc., 30, 1140 (1908).
2. W. M. Edwards, I. M. Robinson. Пат. США 2710553 (1955); С. А., 49, 5753 (1955).
3. W. M. Edwards, I. M. Robinson. Пат. США 2867609 (1959); С. А., 53, 8758 (1959); Пат. США 2880230 (1959); С. А., 53, 16080 (1959).
4. W. M. Edwards, A. L. Endrey. Англ. пат. 903271 (1960); С. А., 58, 3520 (1963).
- 4а. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Б. Н. Юдин. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1405.

5. W. M. Edwards. Пат. США 3179614 (1954); С. А., 58, 9333 (1965).
6. W. M. Edwards. Пат. США 3179634 (1965); С. А., 63, 1966 (1965).
7. W. M. Edwards. Англ. пат. 898651 (1962); С. А., 58, 14147 (1963).
8. A. L. Endrey. Пат. США 3179631 (1965); С. А., 63, 16503 (1965).
9. A. L. Endrey. Пат. США 3179633 (1965); С. А., 63, 1966 (1965).
10. A. L. Endrey. Канадск. пат. 659328 (1963).
11. C. E. Sroog. International Symposium on Macromolecular Chemistry. Prague, 1965, Preprint, P. 155.
12. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier. J. Polymer Sci., A3, 1373 (1965).
13. G. M. Bower, L. W. Frost. J. Polymer Sci., A1, 3135 (1963).
14. L. E. Amborski. Ind. Engng Chem. Prod. Res. and Development, 2, 189 (1963).
15. J. I. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley. Chem. Ind., 38, 1686 (1962).
16. A. L. Endrey. Канадск. пат. 645073 (1962).
17. A. L. Endrey, R. J. Angelo. Англ. пат. 945674 (1964); С. А., 61, 4562 (1964).
18. E. Lavin, A. H. Markhard, R. E. Kass. Англ. пат. 942025 (1963); С. А., 59, 5330 (1963).
19. М. М. Котон, А. П. Рудаков, С. Я. Френкель. Вестник АН СССР, 1966, № 8, 56.
- 19a. А. П. Рудаков, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, М. М., Котон. ДАН СССР, 172, 899 (1967).
20. L. W. Frost, I. Kesse. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039 (1964).
21. A. L. Endrey. Пат. США 3179630 (1965); С. А., 63, 1966 (1965).
22. M. L. Wallach. Polymer Preprints, 6, N 1, 53 (1965).
23. S. Nishizaki, A. Fukami. J. Chem. Soc. Japan, 66, 382 (1963).
24. J. I. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley. Chem. Ind., 38, 1687 (1962).
25. M. Russo. Mater. plast. elastomeri, 1966, 32, 949.
26. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский. Авт. свид. 171552 (1964); Бюлл. изобр. 1965, № 11, 76.
27. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский. Высокомол. соедин., 8, 809 (1966).
- 27a. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Д. С. Тугуши. Изв. АН СССР, серия химич. 1968, 1654.
28. W. M. Edwards, I. M. Robinson. Пат. США 2900369 (1959); С. А., 53, 23076 (1959).
29. P. Nowak, E. Rickling. Kunststoffe-Rdsch., 12, N 3, 120 (1965).
30. G. F. Schmitt, Jr., I. H. Weaver, H. Rosenberg, A. S. Dalton, J. J. Stepnowski, J. J. Mattice. Polymeric Protective Coatings, 1965.
31. J. Philipson. Англ. пат. 935388 (1963); С. А., 59, 14176 (1963).
32. L. C. Scala, W. M. Hickam. J. Appl. Polymer Sci., 9, 245 (1965).
33. T. Unishi. J. Polymer Sci., B3, 679 (1965).
34. J. Preston, W. B. Black. J. Polymer Sci., B3, 845 (1965).
- 34a. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, К. К. Мозгова. Высокомол. соедин., 9Б, 736 (1967).
35. J. K. Stille, T. Anyos. J. Polymer Sci., A2, 1487 (1964).
36. G. M. Bower, L. W. Frost. J. Polymer Sci., A1, 3135 (1963).
37. W. M. Edwards, A. L. Endrey. Англ. пат. 903272 (1962).
38. С. Нусидзак. Когэ Кагаку Дэасси, 68, 1756 (1965).
39. З. Ю. Плонка, В. М. Альбрехт. Высокомол. соедин., 7, 2177 (1965).
40. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина. ДАН СССР, 165, 1069 (1965).
41. S. Nishisaki, A. Fukami. Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 382 (1963).
42. С. А. Закощиков, К. Н. Власова, Г. М. Зубарева, Н. М. Краснова, Г. А. Руженцева. Пласт. массы, № 1, 14 (1966).
43. W. R. Bamford, S. Fordham. High Temperature Resistance and thermal Degradation of Polymers, Symposium. London, 1960.
44. K. H. Wetterhahn. Neth. Appl. 6406900 (1964); С. А., 62, 14857 (1965).
45. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский. Авт. свид. 183383 (1965); Бюлл. изобр., № 13, 77 (1966).
46. Англ. пат. 982914 (1965); С. А., 63, 1966 (1965).
47. G. Bower, L. Frost. J. Polymer Sci., A1, 3135 (1963).
48. B. Vallmert. Kunststoffe, 55, 446 (1965).
49. F. Dawans, B. Reichel, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A2, 5005 (1964).
50. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский. Авт. свид. 198644 (1966); Бюлл. изобр., № 14, 95 (1967).
51. S. Nishisaki. Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1756 (1965).
52. J. C. Oromi. Испанск. пат. 304410 (1965); С. А., 62, 10634 (1965).
53. D. F. Loncrini, W. L. Walton, R. B. Hughes. J. Polymer Sci., A4, 440 (1966).
54. D. F. Loncrini. J. Polymer Sci., A4, 1531 (1966).
55. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, И. А. Булгакова. Авт. свид. 183386 (1965); Бюлл. изобр., № 13, 77 (1966).
56. I. Tabashi, N. Tanimina, R. Oda. J. Chem. Soc. Japan, 67, 1084 (1964).
57. Chem. Week, 97, B15, 37 (1965).
58. K. C. Brinker, D. D. Cameron, I. M. Robinson. Пат. США 2904537 (1959); С. А., 54, 963i (1960).

59. Англ. пат. 811758 (1959); С. А., 53, 14582 (1959).
60. T. Kubota, R. Nakanishi. J. Polymer Sci., B2, 655 (1964).
61. В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, Г. И. Браз, А. Я. Якубович. ДАН СССР, 159, 630 (1964).
62. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai. J. Polymer Sci., A2, 2605 (1964).
63. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai. Makromol. Chem., 77, 33 (1964).
64. Y. Imai, J. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura. Makromol. Chem., 83, 167 (1965).
65. Y. Imai, K. Uno, Y. Iwakura. Makromol. Chem., 83, 179 (1965).
66. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, А. А. Изынеев. Авт. свид. 170659, (1964); Бюлл. изобр., № 9, 76 (1965).
67. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов. ДАН СССР, 163, 116 (1965).
68. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1912.
69. W. W. Moyer, C. Cole, T. Anyos. J. Polymer Sci., A3, 2107 (1965).
70. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов. Высокомол. соед., 8, 1599 (1966).
71. B. Culbertson, R. Murphy. J. Polymer Sci., B4, 249 (1966).
72. H. Erlenmeyer, W. Büchler. Helv. Chim. Acta, 29, 1924 (1946).
73. H. Lehr, W. Guez. H. Erlenmeyer. Helv. Chim. Acta, 27, 970 (1944).
74. H. Erlenmeyer, K. Degen. Helv. Chim. Acta, 29, 1080 (1946).
75. J. E. Mulvaney, C. S. Marvel. J. Org. Chem., 26, 95 (1961).
76. H. Inoue, M. Adachi, T. Fukui. J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sect., 63, 1014 (1960).
77. D. T. Longone, H. H. Un. J. Polymer Sci., A3, 3117 (1965).
78. D. T. Longone, H. H. Un. Polymer Preprints, 4, 49 (1963).
79. W. C. Sheehan, T. B. Cole, L. G. Picklesimer. J. Polymer Sci., A3, 1443 (1965).
80. C. S. Marvel. SPE Journal, 20, 220 (1964).
81. J. M. Craven, T. M. Fischer. J. Polymer Sci., B3, 35 (1965).
82. W. C. Sheehan, T. B. Cole, L. G. Picklesimer. J. Appl. Polymer Sci., 9, 1455 (1965).
83. C. J. Fox. J. Polymer Sci., A2, 267 (1964).
84. P. Karrer, P. Leiser, W. Graf. Helv. Chim. Acta, 27, 624 (1944).
85. A. A. Morton, J. B. Littlefield, W. D. Mecum. Пат. США 3047543 (1962); С. А. 57, 12722 (1962).
86. P. M. Hergenrother, W. Wrasidlo, H. H. Levine. ACS Polymer Preprints, 5 (1), 153 (1964).
87. P. M. Hergenrother, W. Wrasidlo, H. H. Levine. J. Polymer Sci., A3, 1665 (1965).
88. P. M. Hergenrother, H. H. Levine. J. Polymer Sci., A4, 2341 (1966).
89. Y. Imai, K. Uno, Y. Iwakura. Makromol. Chem., 83, 179 (1965).
90. K. C. Brinker, I. M. Robinson. Пат. США 2895948 (1955); С. А., 53, 18552 (1963).
91. H. Vogel, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 50, 511 (1961).
92. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев. ДАН СССР, 149, 104 (1963).
93. H. Vogel, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A1, 1531 (1963).
94. H. Vogel, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A2, 2559 (1964).
95. H. Vogel, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 50, 571 (1961).
96. А. А. Изынеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев. Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1828.
97. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынеев, В. Г. Самсонова. Труды Бурятского комплексного научно-исследовательского института. Улан-Удэ, Бурятское книжное изд-во, 1966, стр. 25.
98. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынеев. Там же, стр. 73.
99. В. В. Коршак, М. М. Тепляков. Прогресс полимерной химии. Под ред. В. В. Коршака. М., «Наука», 1969.
100. А. А. Изынеев, М. М. Тепляков. Усп. хим., 36, 2086 (1967).
101. W. Wrasidlo, H. H. Levine. J. Polymer Sci., A2, 4795 (1964).
102. А. Я. Якубович, Г. Т. Розанцев, Г. И. Браз, В. П. Базов. Высокомол. соед., 6, 838 (1964).
103. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Г. П. Лопатина. Высокомол. соед., 6, 1251 (1964).
104. J. Plummer, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A2, 2559 (1964).
105. D. Burmeister, M. Sander, K. H. Bergert. Makromol. Chem., 89, 199 (1965).
106. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев. Высокомол. соед., 7, 280 (1965).
107. K. Mitsuhashi, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A3, 1661 (1965).
108. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, М. А. Сурикова. Авт. свид. 176398 (1963); Бюлл. изобр., № 22, 58 (1965).
109. R. Phillips, W. W. Wright. J. Polymer Sci., B2, 47 (1964).
110. S. M. Naqvi, D. D. Perry. Synthesis of Improved Coating Additives, 1964.
111. S. M. Naqvi. Synthesis of Improved Coating Additives, 1964.
112. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынеев, Т. Н. Шишкина. Высокомол. соед., 6, 901 (1964).
113. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, А. А. Изынеев, Т. М. Фрунзе. Высокомол. соед., 8, 777 (1966).



114. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изыняев. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 2104.
115. G. Rabilloud B. Sillon, G. de Gaudemaris. Bull. Soc. Chim. France, 1966, 926.
116. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, M. Fukui. Makromol. Chem., 77, 41 (1964).
117. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изыняев, В. В. Курашев. Высокомол. соедин., 7, 285 (1965).
118. В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, В. В. Курашев, З. С. Смуткина, Т. М. Фрунзе, Т. М. Хренкова. Высокомол. соедин., 7, 1147 (1965).
119. J. Preston, W. B. Black. J. Polymer Sci., B3, 845 (1965).
120. Н. А. Адрова, А. М. Дубнова, М. М. Котон. Высокомол. соедин., 6, 1493 (1964).
121. J. E. Mulvaney, J. J. Bloomfield, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 62, 59 (1962).
122. Н. А. Адрова, Л. К. Прохорова, М. М. Котон. ДАН СССР, 158, 130 (1964).
123. N. Ioda. J. Polymer Sci., A1, 1323 (1963).
124. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler. J. Polymer Sci., A4, 59 (1966).
125. Chem. Engng, 70, N 16, 72 (1963).
126. F. Dawans, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A3, 3549 (1965).
127. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz. J. Polymer Sci., B3, 977 (1965).
128. Chem. and Engng News, 43, N20, 38 (1965).
129. B. Sillon, A. Reboul. C. r., 262—с, 471 (1966).
130. S. L. Van Deusen. J. Polymer Sci., B4, 211 (1966).
131. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова. Авт. свид. 157102 (1962); Бюлл. изобр., № 17, 65 (1963).
132. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова. ДАН СССР, 149, 602 (1963).
133. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин. Высокомол. соедин., 6, 1078 (1964).
134. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова. Высокомол. соедин., 6, 1087 (1964).
135. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Т. Я. Смирнова. Высокомол. соедин., 6, 1195 (1964).
136. V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. M. Berlin. J. Polymer Sci. A3, 2425 (1965).
137. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1281.
138. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова. Высокомол. соедин., 6, 1087 (1964).
139. E. W. Neuse, R. K. Crossland. Chem. Ind., 1965, 2005.
140. J. P. Schaefer, J. L. Bertram. J. Polymer Sci., B3, 95 (1965).
141. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин. ДАН СССР, 152, 1108 (1963).
142. J. K. Stille, M. A. Bedford. J. Polymer Sci., B4, 329 (1966).
143. J. K. Stille, F. W. Harris. J. Polymer Sci., B4, 333 (1966).
144. W. H. Carothers. Пат. США 2252555 (1939); С. А., 35, 7588 (1941).
145. J. W. Fisher, E. W. Wheatley, H. Batles. J. Appl. Chem., 4, 212 (1954).
146. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 929, 925.
147. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина. Высокомол. соедин., 1, 1772 (1959).
148. W. W. Pritchard. Пат. США 2395642 (1946); С. А., 40, 4915 (1946).
149. K. Macura, Th. Lieser. Ann., 564, 64 (1949).
150. Th. Lieser, K. Kemmner. Ber., 84, 4 (1951).
151. J. W. Fisher, E. W. Wheatley, G. I. H. Speck. Англ. пат. 613020 (1948).
152. R. W. Moncrieff. Англ. пат. 612609 (1948).
153. H. H. Bates, J. W. Fisher, E. W. Wheatley. Англ. пат. 854576 (1962).
154. J. W. Fisher. J. Appl. Chem., 4, 212 (1954).
155. S. Akyoshi, S. Hashimoto, R. Nagaki. Doshisha Engng. Rev., 7, 181 (1956).
156. R. Moncrieff. Ind. Chem., 30, 259 (1954).
157. C. I. Abshire, L. Mulvaney, C. S. Marvel. Makromol. Chem., 44—46, 388 (1961).
158. C. I. Abshire, L. Mulvaney, C. S. Marvel. J. Org. Chem., 26, 95 (1961).
159. L. Mulvaney, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 50, 541 (1961).
160. C. I. Abshire, C. S. Marvel. Makromol. Chem., 44, 388 (1961).
161. R. Huisgen, I. Sauer, H. J. Sturm. Angew. Chem., 70, 272 (1958).
162. R. Huisgen. Angew. Chem., 72, 359 (1960).
163. R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm, J. H. Markgraf. Ber., 93, 2106 (1960).
164. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 226.
165. Y. Iwakura, M. Nakajima, E. Kitani. Makromol. Chem., 44—46, 408 (1961).
166. Англ. пат. 935388 (1963); С. А., 59, 14176 (1963).
167. M. R. Lilyquist, J. R. Holsten. Polymer Preprints, 4, N 1, 6 (1963).
168. Пат. США 2512599 (1950); С. А., 44, 9731 (1950).
169. R. W. Moncrieff. Text. Manufacturer, 1953, 535.
170. J. Kranz, H. Pohlemann, W. Schauder, H. Weidinger. Пат. ФРГ 1155239 (1963); Zbl., 42, 2586 (1964).
171. J. R. Holsten, M. R. Lilyquist. J. Polymer Sci., A3, 3905 (1965).
172. А. В. Дьяченко, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. Высокомол. соедин., 9, 2231 (1967).
173. H. Aspelund. Acta Acad. Aboensia, 6, N 12, 15 (1932).

174. J. Sauer, R. Huisgen, H. J. Sturm. *Tetrahedron*, **11**, 241 (1960).
175. C. I. Abshire, C. S. Marvel. *Makromol. Chem.*, **44**, 389 (1961).
176. H. Weidinger, J. Kranz. *Ber.*, **96**, 1049 (1963).
177. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger. *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1157 (1964).
178. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger. *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1137 (1964).
179. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger. *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1147 (1964).
180. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger. *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1825 (1964).
181. R. Stolle. *Ber.*, **32**, 797 (1899).
182. V. V. Korshak, E. S. Krongaus, A. L. Russanov. International Symposium on Macromolecular chemistry. Prague, 1965. Preprint. A323, p. 185.
183. А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Н. Б. Немировская. *Высокомол. соед.*, **8**, 804 (1966).
184. T. Unishi, M. Hasegawa. *J. Polymer Sci.*, **3A**, 3191 (1965).
185. M. Hasegawa, T. Unishi. *J. Polymer Sci.*, **B2**, 237 (1964).
186. Y. Iwakura, K. Uno, S. Hara. *J. Polymer Sci.*, **A3**, 45 (1965).
187. Y. Iwakura, K. Uno, S. Hara. *Macromol. Chem.*, **94**, 103 (1966).
188. I. E. Mulvaney, I. I. Bloomfield, C. S. Marvel. *J. Polymer Sci.*, **62**, 59 (1962).
189. A. H. Frazer, W. Sweeny, F. T. Wallenberger. *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1157 (1964).
190. V. E. Shashua, W. M. Eareckson. *J. Polymer Sci.*, **40**, 343 (1959).
191. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger. *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1181 (1964).
192. L. Stoicescu-Grivet, G. Caraculacu, I. Zugravescu. International Symposium on Macromolecular chemistry. Prague, 1965. Preprint: R277.
193. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. Авт. свид. 175652 (1965); *Бюлл. изобр.*, (1965), № 20, 65.
194. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. Авт. свид. 180796 (1965); *Бюлл. изобр.*, (1966), № 8, 79.
195. D. C. Blomstiom. Пат. США 3044994 (1962); *РЖХим.*, 16с, 280 (1964).
196. C. G. Overberger, S. Fujimoto. *J. Polymer Sci.*, **B3**, 735 (1965).
197. M. Akiyama, Y. Iwakura, S. Shiraishi, Y. Imai. *J. Polymer Sci.*, **B4**, 305 (1966).
198. Н. А. Адрова, М. М. Котон, А. М. Дубнова, Е. М. Москвина, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова. *Высокомол. соед.*, **7**, 305 (1965).
199. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев. *Высокомол. соед.*, **6**, 1394 (1964).
200. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris. *Bull. Soc. chim. France*, 1966, 926.
201. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. К. Прохорова. *ДАН СССР*, **166**, 91 (1966).
202. W. R. Bamford, I. Fordham. Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation. London, September 1960.
203. J. E. Mulvaney, C. S. Marvel. *J. Polymer Sci.*, **50**, 541 (1961).
204. G. B. Butler, R. J. Angelo. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3128 (1957).
205. G. B. Butler, A. Crowskaw, W. L. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3615 (1958).
206. C. S. Marvel, D. J. Casey. *J. Org. Chem.*, **24**, 957 (1959).
207. W. De Winter, C. S. Marvel. *J. Polymer Sci.*, **A2**, 5123 (1964).
208. R. Lenz, C. Handlovits. *J. Org. Chem.*, **25**, 813 (1960).
209. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак. *ДАН СССР*, **128**, 312 (1959).
210. R. C. Houtz. *Text. Res. J.*, **20**, 786 (1950).
211. А. А. Берлин. *Хим. пром.* № 5, 23 (1960).
212. S. D. Eley. *Research*, **12**, 293 (1959).
213. S. M. Atlas, M. Becher, H. F. Mark. *SPE Trans.*, **1**, 169 (1961).
214. S. M. Atlas, M. Becher, H. F. Mark. *Angew. Chem.*, **73**, 641 (1961).
215. М. Борнengo. *Химия и технология полимеров*, (1963), № 8, 124.
216. W. J. Berlant, J. I. Parsons. *J. Polymer Sci.*, **22**, 249 (1956).
217. J. Schurz. *J. Polymer Sci.*, **28**, 348 (1958).
218. N. Grassie, J. N. Hay, I. C. McNeill. *J. Polymer Sci.*, **31**, 205 (1958).
219. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак. *ДАН СССР*, **128**, 312 (1958).
220. N. Grassie, I. C. McNeill. *J. Polymer Sci.*, **30**, 37 (1958); **39**, 211 (1959).
221. N. Grassie, I. C. McNeill. *J. Chem. Soc.*, 1956, 3929.
222. N. Grassie, T. C. McNeill. *J. Polymer Sci.*, **27**, 257 (1958).
223. А. В. Топчиев. *ДАН СССР*, **128**, 312 (1959).
224. C. G. Overberger, S. Ozaki, H. Mukamal. *J. Polymer Sci.*, **B2**, 627 (1964).
225. E. M. La Combe. *J. Polymer Sci.*, **84**, 152 (1957).
226. W. G. Vosburgh. *Text. Res. J.*, **30**, 882 (1960).
227. *Plastics Technol.*, **7**, N 4, 49 (1961).
228. А. А. Берлин, А. М. Дубинская, Ю. Ш. Мошковский. *Высокомол. соед.*, **6**, 1938 (1964).
229. C. G. Overberger, F. M. Pearce, N. Mayes. *J. Polymer Sci.*, **34**, 109 (1959).
230. К. А. Липатников. Диссертация. М., ИНЭОС, 1963.
231. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. А. Васнев. *ДАН СССР*, **152**, 872 (1963).
232. В. А. Васнев, С. Л. Сосин, В. В. Коршак. *Высокомол. соед.*, **6**, 843 (1964).

233. V. V. Korshak, S. L. Sossin, A. M. Sladkov. J. Polymer Sci., 1964C, N 4, 1315.
234. С. А. Низова, И. И. Паталах, Я. М. Паушкин. ДАН СССР, 153, 144 (1963).
235. R. T. Foster, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A3, 417 (1965).
236. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбауэр, Х. Х. М. А. Аль-Суфи. Высокомо-  
мол. соед., 8, 1440 (1966).
237. Л. А. Лайнус, М. И. Бессонов, Н. А. Аброва, М. М. Котон. Пласт. массы, 1965,  
№ 8, 34.
238. G. G. Overberger, S. Ozaki, H. Mukamal. J. Polymer Sci., B2, 629 (1964).
239. G. P. de Gaudemaris, B. Sillion, J. Prove. Bull. Soc. chem. France, 1965, 171.
240. N. Yoda, R. Nakanishi, M. Kurihara, Y. Bamba, S. Tohyama, K. Ikeda. J. Polymer  
Sci., B4, 11 (1966).
241. N. Ioda, M. Kurihara, K. Ikeda, S. Tohyama, R. Nakanishi. J. Polymer Sci., B4, 551  
(1966).
242. F. Dawans, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., A3, 3549 (1965).
243. G. P. de Gaudemaris, B. J. Sillion. J. Polymer Sci., B2, 203 (1964).
244. J. K. Stille, J. R. Williamson. J. Polymer Sci., B2, 209 (1964).
245. J. K. Stille, J. R. Williamson. J. Polymer Sci., A2, 3867 (1964).
246. O. Hinsberg. Ber., 17, 318 (1884).
247. J. K. Stille, J. R. Williamson, F. E. Arnold. J. Polymer Sci., A3, 1013 (1965).
248. J. K. Stille, E. Mainen. J. Polymer Sci., B4, 39 (1966).
249. L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler, D. H. Whiffen. J. Chem. Soc., 1954, 931.
250. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, А. Ф. Лунин, И. И. Паталах. ДАН СССР, 164, 1065  
(1965).
251. J. K. Stille, F. E. Arnold. J. Polymer Sci., A4, 551 (1966).
252. J. T. Thurston, F. C. Schaefer. J. Am. Chem. Soc., 73, 2992 (1951).
253. H. K. Reimschuessel, A. M. Lovelace, E. M. Hagerman. J. Polymer Sci., 40, 270 (1959).
254. D. Sheehan, A. P. Benz, J. C. Petropoulos. J. Appl. Polymer Sci., 19, 47 (1962).
255. H. Brown. Rubber World, 139, 407 (1958).
256. H. Brown. J. Polymer Sci., 44, 9 (1960).
257. W. L. Reilly, H. C. Brown. J. Am. Chem. Soc., 78, 6032 (1956).
258. D. R. Husted. Пат. США 2676985 (1954).
259. L. G. Picklesimer, T. F. Saunders. J. Polymer Sci., A3, 2673 (1965).
260. G. F. L. Ehlers, J. D. Ray. J. Polymer Sci., A2, 4989 (1964).
261. D. R. Anderson, J. M. Holovka. J. Polymer Sci., A4, 1689 (1966).
262. H. Q. Smith, E. L. Scott. J. Polymer Sci., A2, 481 (1964).
263. R. A. Florentine, G. Barth-Wehrenalp, I. Mockrin, I. Popoff, R. Riordan. J. Polymer  
Sci., A2, 489 (1964).
264. J. K. Gillham. J. Appl. Polymer Sci., 9, 2189 (1965).
265. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова. Высокомо-мол. соед., 9Б, 767 (1967).
266. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Ю. Е. Дорошенко. Труды МХТИ  
им. Д. И. Менделеева, вып. 57, 201 (1968).
267. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Д. Р. Тур. Высокомо-мол. соед., 10Б, 396 (1968).
268. V. V. Rode, E. M. Bondarenko, V. V. Korshak, A. D. Rusanov, E. S. Krongauz,  
D. A. Bochvar, I. V. Stankevich. J. Polymer. Sci., A1, 6, 1351 (1968).
269. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарова. ДАН СССР, 178, 105 (1968).
270. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
271. В. В. Коршак, М. В. Соболевский, И. Т. Сарисвили, З. М. Фролова, Г. С. Голь-  
дин, Л. С. Батурина. Высокомо-мол. соед., 10Б, 584 (1968).
272. Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутенов. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 57,  
159, 163 (1968).
273. Н. Н. Коган, Д. Ф. Кутенов. Там же, стр. 166.

## ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

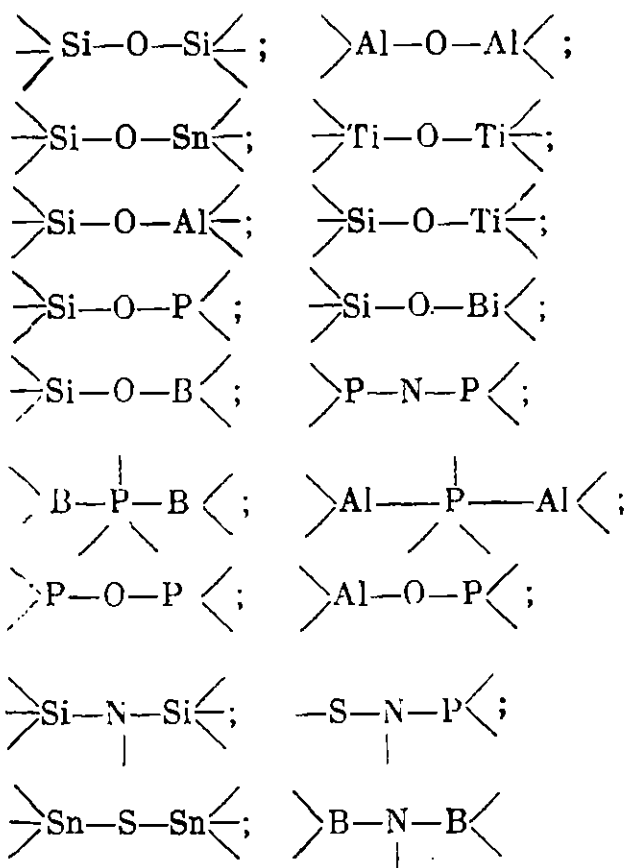
Большинство элементоорганических и неорганических полимеров являются термостойкими и, в большинстве случаев, высоко термостойкими продуктами.

Особенный интерес среди элементоорганических полимеров представляют полиорганосилоксаны. Эта группа полимеров уже давно привлекала к себе внимание исследователей. Начало этому было положено еще в 1937 г. Андриановым, который показал практическую ценность полисилоксанов, относящихся к классу термостойких полимеров [1].

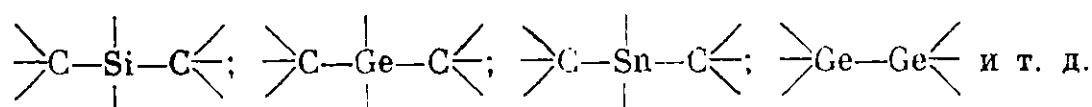
В последнее время были синтезированы многочисленные элементоорганические полимеры, содержащие бор, фосфор и различные металлы. Среди этих полимеров уже сейчас ряд веществ представляет интерес. Развивающиеся исследования в этой области позволили наметить новые перспективные пути синтеза термостойких элементоорганических полимеров.

### ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Элементоорганические полимеры представляют в настоящее время большую группу, часто весьма термостойких, полимеров. Большое внимание привлекают и усиленно исследуются полимеры, содержащие в основной цепи следующие типы связей:



и др., включая также внутрикомплексные (хелатные) связи. Возможно также сочетание указанных элементов с углеродом и друг с другом, например:



Мы рассмотрим в этой главе четыре класса элементоорганических полимеров, наиболее многочисленных и представляющих наибольший интерес: борорганические, кремнийорганические, фосфорорганические и металлсодержащие.

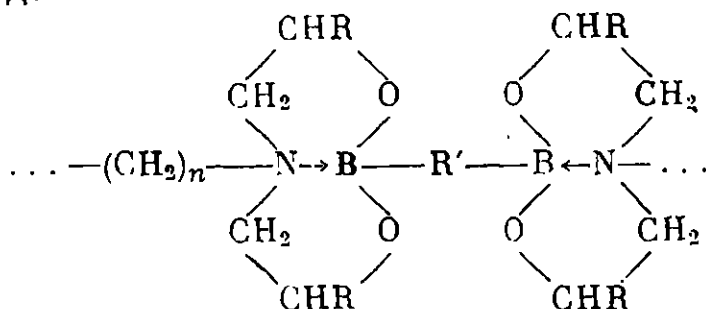
## Борорганические полимеры

Борорганические полимеры получили в последнее время большое развитие. Особенно большое внимание привлекают полимеры, содержащие боразольные, фосфинбориновые и карборановые циклы. Многие борорганические полимеры являются весьма термостойкими полимерами. Успехи в этой области освещены в ряде обзоров [2—6, 6a].

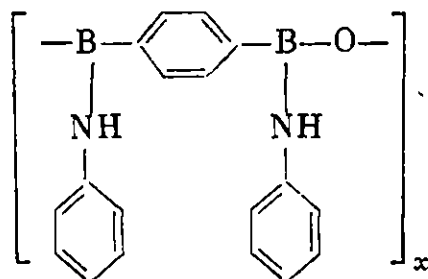
Известно небольшое число карбоцепных борорганических полимеров и лишь некоторые из них заслуживают внимания. Так, поли-*n*-винилфенилборная кислота представляет собой белого цвета продукт, размягчающийся при 300—350° С [7].

Группа гетероцепных борорганических полимеров гораздо многочисленнее и представляет наибольший интерес по своим свойствам.

Бамфорд и Фордхэм [8] получили полиэфиры диборных кислот с тетраоксиалкилированными полиметилендиаминами, устойчивые к гидролизу и к температурам до 300° С:



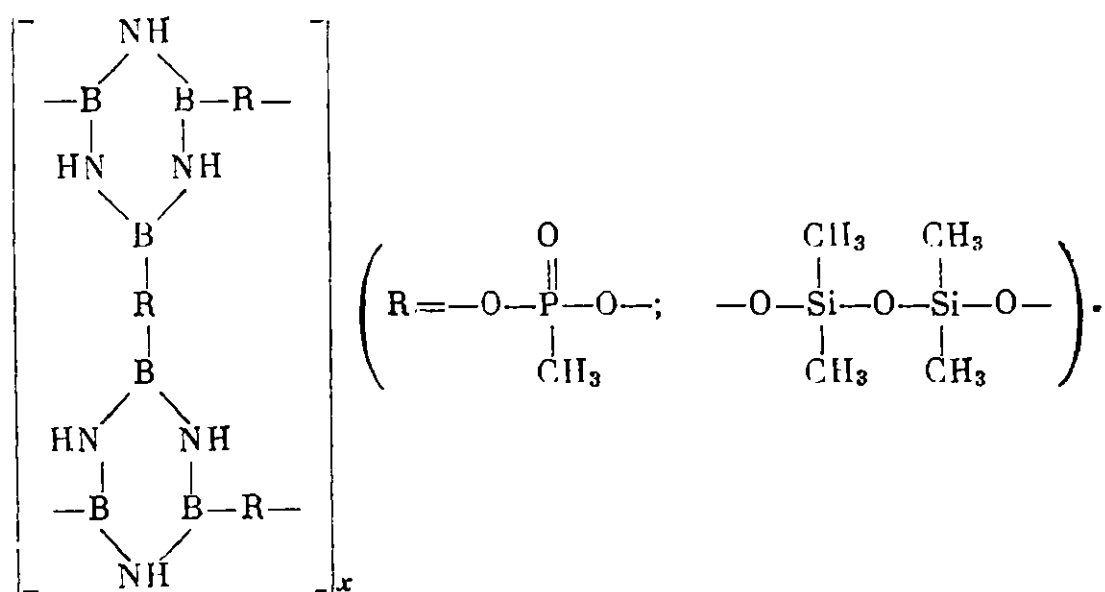
Цинковая и диэтилоловянная соли фенилендиборной кислоты имеют полимерную природу и плавятся выше 500° С, как нашли Коршак, Замятина и сотр. [9]. Эти авторы получили также полиаминоангидриды 1,4-фенилендиборной кислоты, которые плавятся выше 300° С и имеют следующее строение:



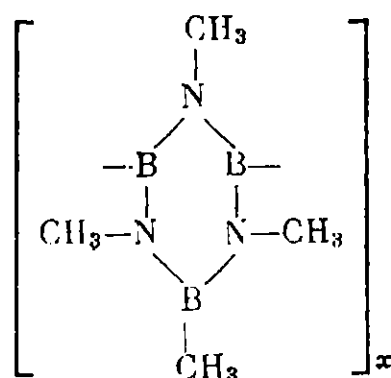
Полиэфиры борной кислоты с многоатомными спиртами являются термостойкими полимерами [10—12]. Так, полиэфир с пентаэритритом плавится при температуре около 370° С, полиэфир с триэтаноламином плавится при 233° С, полиэфир с ди-β-оксиэтилтерефталатом плавится при 208° С.

В последние годы ведутся интенсивные исследования в направлении создания полимеров, содержащих В—N-связи. Получено большое число таких полимеров, главным недостатком которых является сравнительно легкая гидролизуемость В—N-связей [4]. Наиболее интересными среди этих полимеров представляются полимеры, содержащие в макромолеку-

ле боразольные циклы, связанные остатками метилфосфиновой кислоты или тетраметилдисилоксана (т. пл. выше 300° С), которые получили Коршак, Замятина и Бекасова [13]. Они имеют строение:

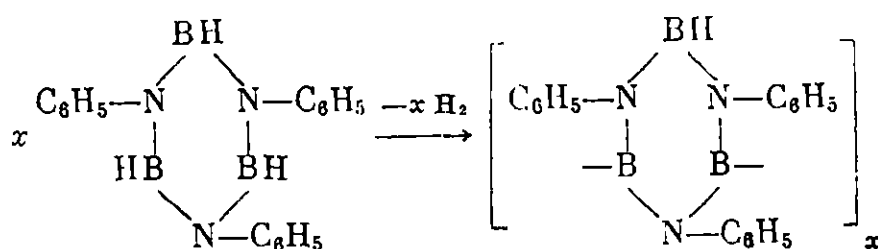


Эйлер и Вагнер [14] получили термостойкий полимер, состоящий из тетраметилзамещенных боразольных циклов:



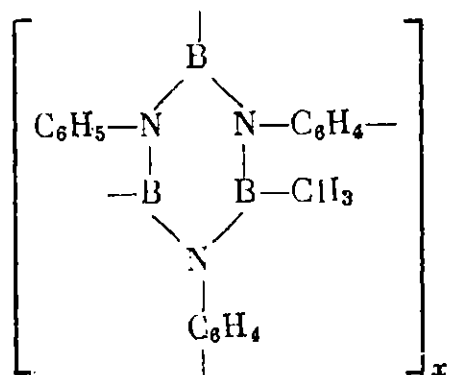
Он устойчив при 350—500° С.

При нагревании N-трифенилборазола при 200—420° С происходит выделение водорода и образование полиборазолилена следующего строения:



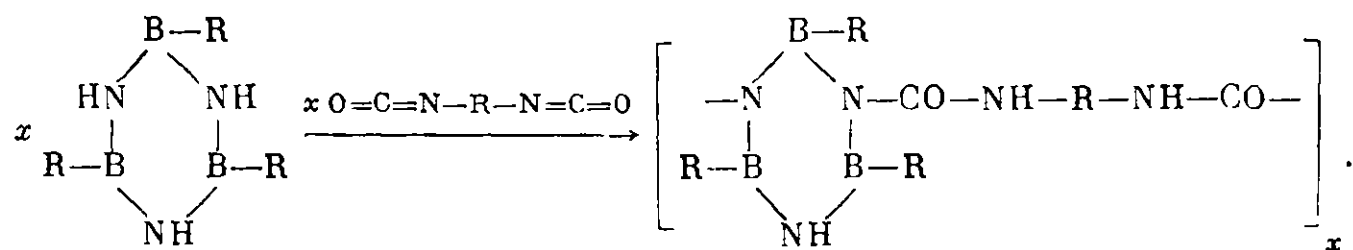
Этот полимер представляет собой бесцветный стеклообразный продукт, не плавящийся до 500° С [15].

При нагревании В-триметил-N-трифенилборазола в ампулах при 450—480° С в течение 25 час. образуется полимер следующего строения [16]:



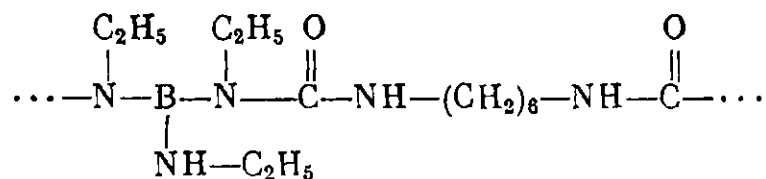
Этот полимер термически весьма устойчив. При нагревании в атмосфере азота потеря в весе начинается при температуре свыше 700° С, а на воздухе около 500° С. Водой не гидролизуются.

Как показали Коршак, Замятина и Бекасова [17, 18], В-триалкилборазолы легко реагируют с диизоцианатами, образуя боразолсодержащие полимочевины строения:

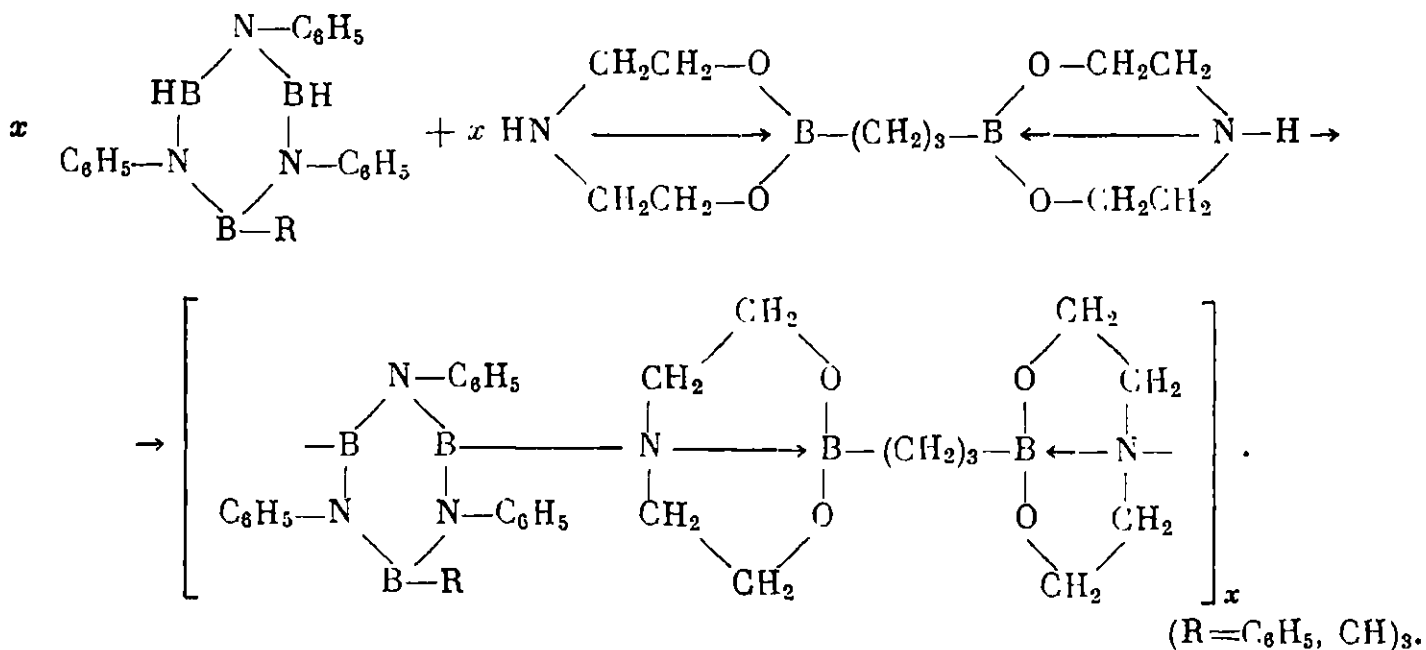


Полимеры, полученные из гексаметилендиизоцианата с N-триэтил-В-этилборазолом, плавятся при 200—220° С, а с N-трифенилборазолом при 170—180° С.

Аналогично протекает реакция гексаметилендиизоцианата с три(этиламино)бором, при этом образуется полимер, плавящийся при 180—190°:



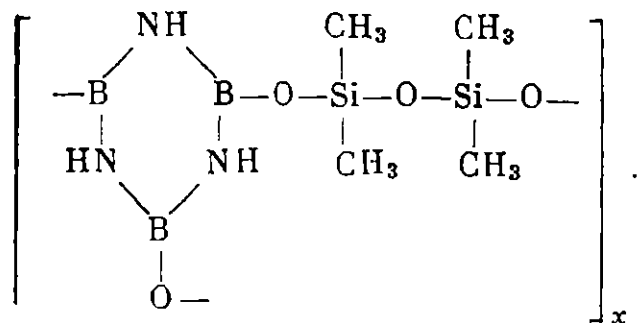
N-Трифенилборазол и В-метил-N-трифенилборазол при реакции с бис-(β, β'-аминоэтиловым) эфиром триметилендиборной кислоты образуют полимер следующей структуры [19]:



Полимер представляет собой воскоподобное высокоплавкое вещество, медленно гидролизующееся на воздухе [19].

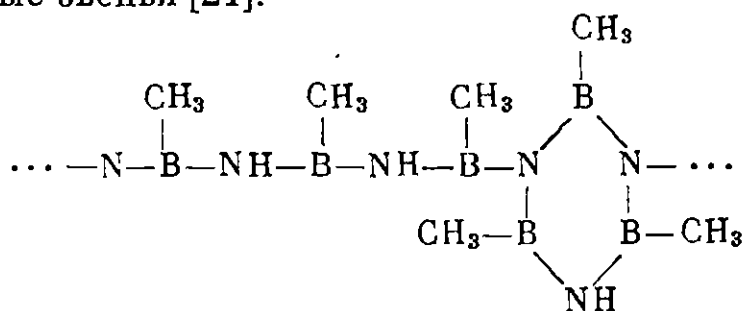
Полимер, содержащий N-трифенилборазольные циклы, является трехмером, нерастворимым в обычных растворителях [19].

При реакции В-трихлорборазола с тетраметилди-*n*-бутоксидисилоксаном образуется полимер строения [20]:



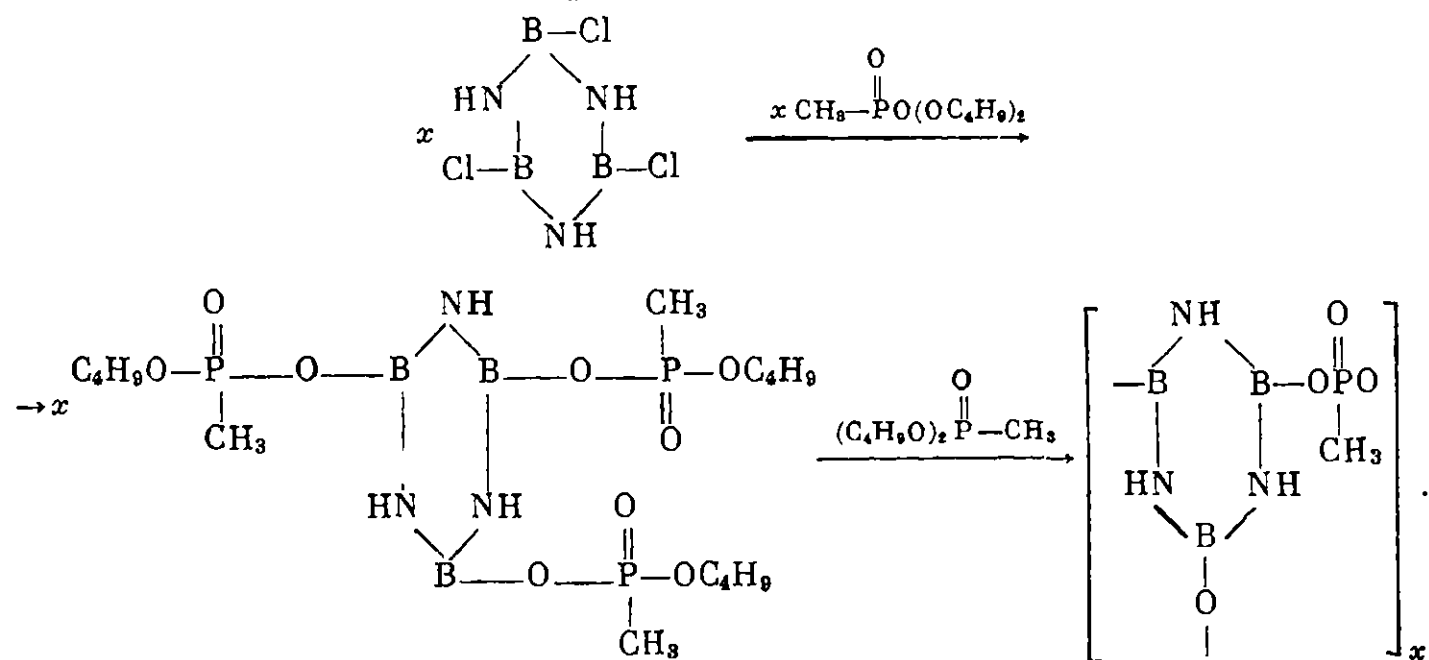
Полимер представляет собой хрупкий темно-коричневый продукт, плавящийся при 300° С. Он нерастворим в обычных органических растворителях и устойчив к действию влаги воздуха.

В-Триметилборазол, В-трифенилборазол и В-трифенил-N-триметилборазол при облучении ускоренными электронами или рентгеновскими лучами превращаются в полимеры, содержащие наряду с боразольными циклами, линейные звенья [21]:



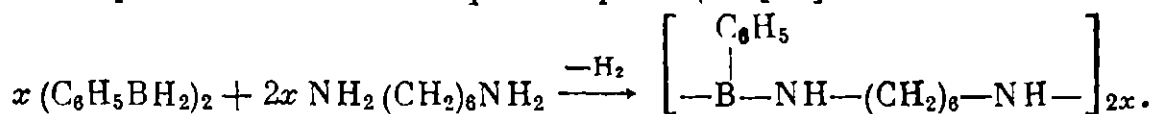
Были получены растворимые в криволе коричневые порошки, не плавящиеся до 300° С.

В-Трихлорборазол реагирует с дибутиловым эфиром метилфосфиновой кислоты, образуя полимер по реакции [20]



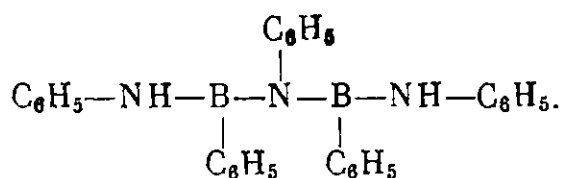
Полимер представляет собой желтый порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях, плавящийся при 300° С. Он медленно гидролизуются влагой воздуха.

Диамины реагируют с диборанами, отщепляя водород и образуя полимерные продукты [22, 23]. Так, 1,2-дифенилдиборан реагирует с гексаметилендиамином, 1,2-фенилендиамином и N,N-диизопропилгексаметилендиамином с образованием полимеров по реакции [22]



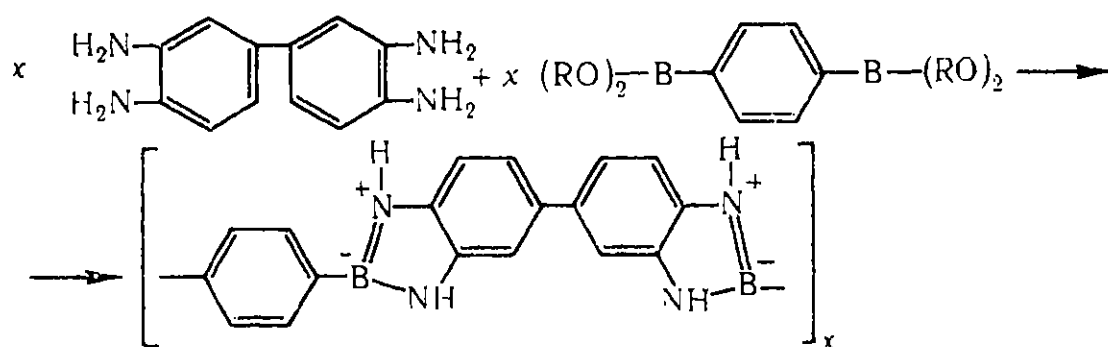
Полимеры каучукоподобны, низкоплавки, легко гидролизуются на воздухе.

При термическом разложении комплексов, получаемых присоединением 1,2-дифенилдиборана к аминам с небольшими радикалами, образуются соответствующие боразолы, а в случае аминов с большими радикалами (циклогексил, фенил) получают низкомолекулярные линейные полимеры типа [24, 25]:



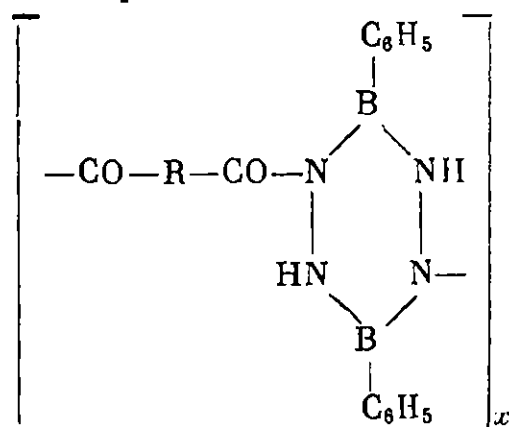
Высокой термостойкостью отличаются полибензборимидазолины, полученные Бемфордом и Фордхемом, а также другими авторами путем поликонденсации 3,3'-диаминобензидаина с диборными кислотами по реак-





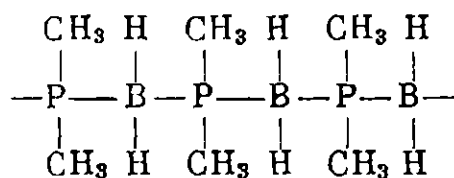
Полибензборимидазолины представляют собой весьма теплостойкие и термостойкие вещества (см. рис. 150). Полимер, полученный из 3,3'-диаминобензидина с *п*-фенилендиборной кислотой, плавится при температуре выше 610°С [26], с *о*-фенилендиборной — выше 550°С [27], с ферроцендиборной и тетраметилендиборной около 350°С [26, 27]. Они нерастворимы в органических растворителях.

Коршак, Бекасова и Пригожина [35] получили полимеры, содержащие тетразадибориновые циклы строения:

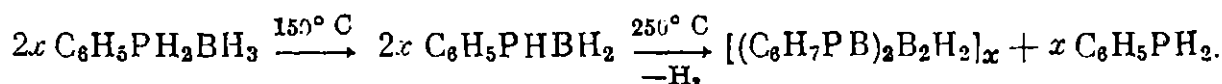


Полифосфинобораны, содержащие связь В—Р, обычно химически инертны и довольно устойчивы к действию высоких температур.

Реакцией диборана с диметиламинодиметилфосфином Бургом [32] был получен линейный термостойкий (до 400°С) полимерный фосфиноборин:

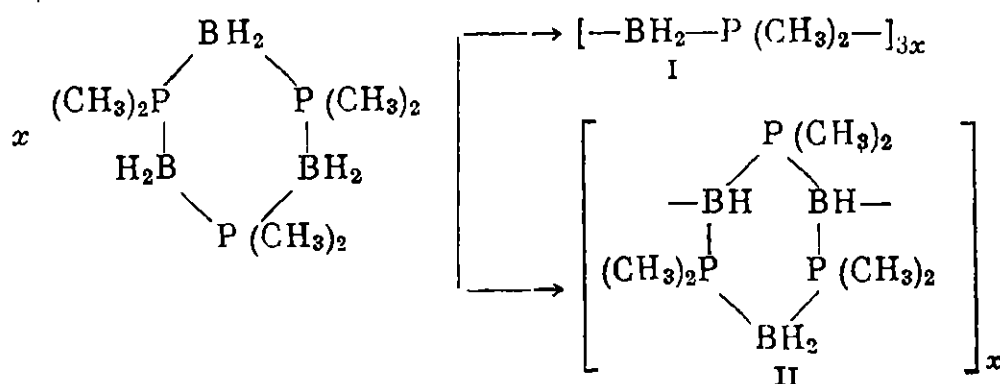


При термическом разложении фенилфосфинборана образуется полимер по реакции [33]



При разложении этилфосфиноборана получается аналогичный линейный полимер, а смесь фенил- и метилфосфинборанов дает сополимер [34—36].

При облучении тримерного диметилфосфиноборана получено два полимера: растворимый в бензоле (I) и нерастворимый (II) [37]. Строение их следующее:



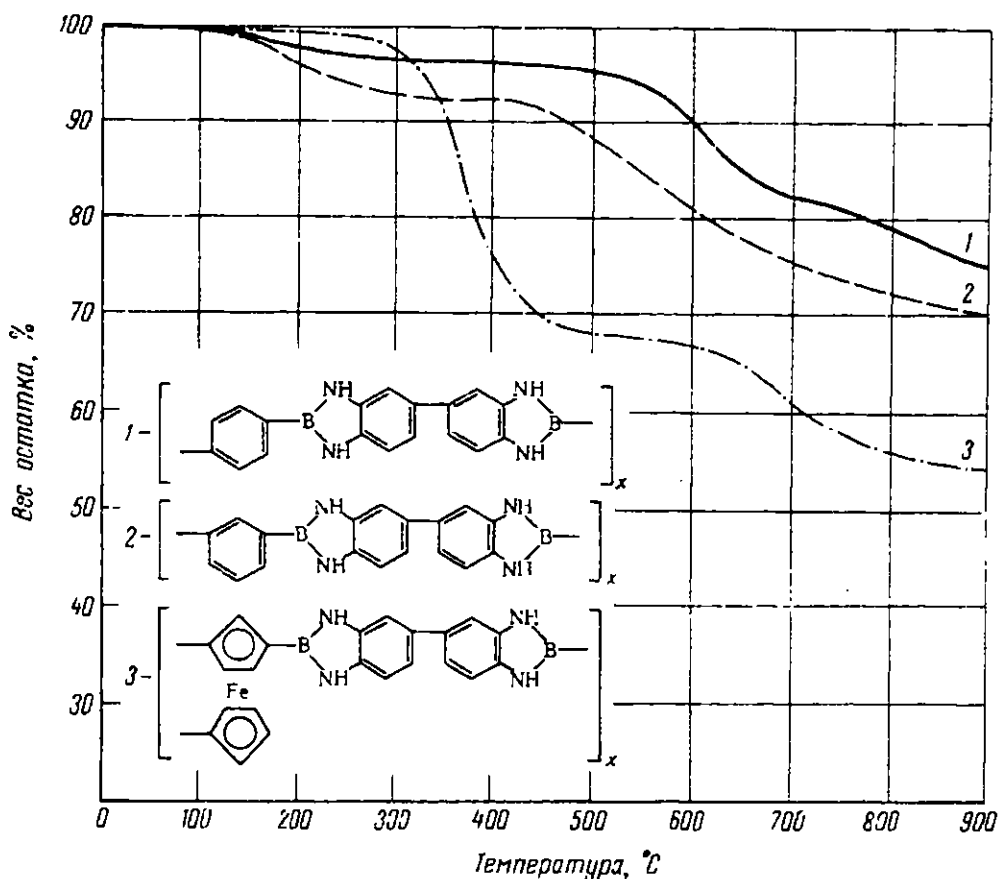


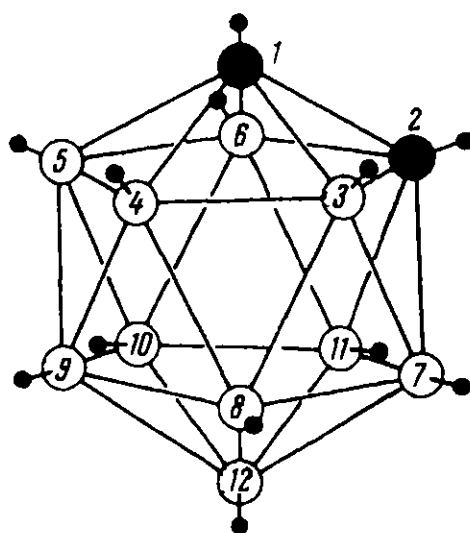
Рис. 150. Динамический термогравиметрический анализ полибензборимидазолинов [27]:

1 — поли-(*п*-фенилен)-5,5'-дибензборимидазолин; 2 — поли-(*м*-фенилен)-5,5'-дибензборимидазолин; 3 — поли-(1,1'-ферроценилен)-5,5'-дибензборимидазолин

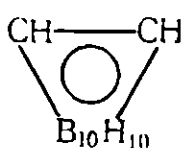
В последнее время большое внимание привлекает группа полимеров, называемых поликарборанами, которые содержат в своем составе карборановые группы [6а]. Присоединение декаборана к различным соедине-

Рис. 151. Икосаэдрическая структура *о*-карборанового (баренового) ядра:

— атомы водорода; ○ — атомы бора; ● — атомы углерода  
Система нумерации дана для декаборанового ядра



ниям, содержащим тройные связи, приводит к образованию *о*-карборана, называемого также бареном:



На рис. 151 приведена структура *о*-карборана (барена). Карборановое ядро представляет собой икосаэдр, который можно рассматривать как сферу с внешним радиусом, равным 4Å.

*o*-Карборан при нагревании до 475°С перегруппировывается в *м*-карборан, называемый также неокарбораном или необареном. На рис. 152 приведена структура неокарборанового ядра.

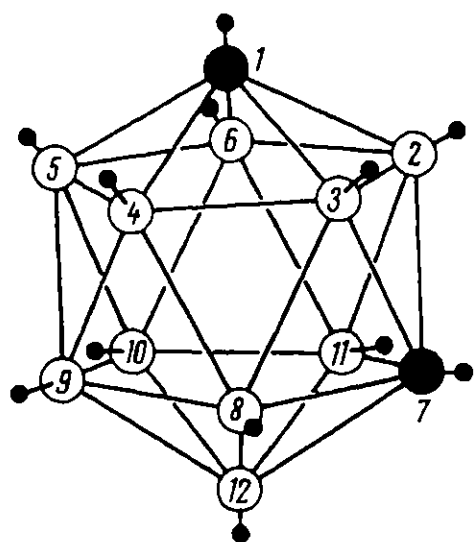


Рис. 152. Структура *м*-карборанового (необаренового) ядра:

● — атомы водорода; ○ — атомы бора; ● — атомы углерода

При нагревании неокарборана при 615°С в течение 17 час. выделен третий изомер, названный *п*-карбораном (см. рис. 153).

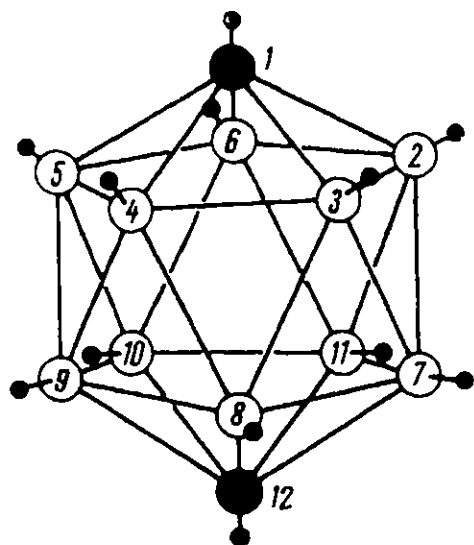
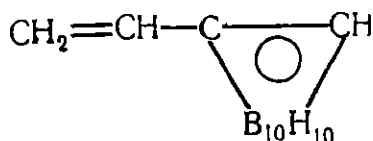
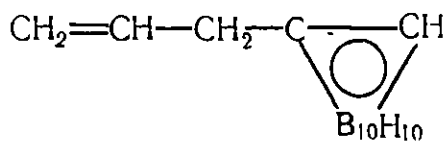


Рис. 153. Структура *п*-карборанового ядра

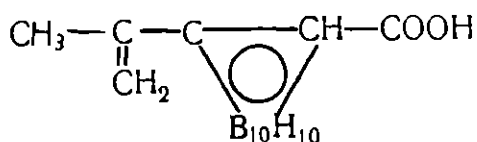
Известны полимеры винилкарборана, они получены путем полимеризации 1-винилкарборана в эфирном растворе в присутствии фениллития [38]. Описаны сополимеры винилкарборана



с аллилбораном



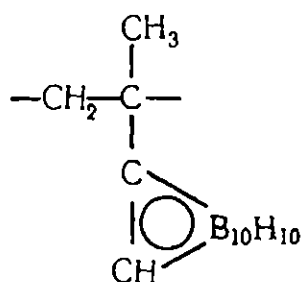
и изопропенилкарборанкарбоновой кислотой



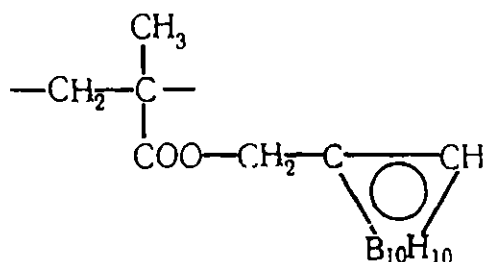
которые получают радикальной полимеризацией в присутствии перекисей [39, 40].

Получены полимеры 1,2-метилвинилкарборана и 1,2-метилизопропенилкарборана, образующиеся в эфирном растворе под влиянием фениллития [38].

Полиизопропенилкарборан получен полимеризацией изопропенилкарборана в присутствии хлористого алюминия [41, 42]. Он растворим в бензоле, имеет мол. вес 1790 и не плавится ниже 300° С:



Поликарборанметилакрилат получен полимеризацией в блоке с перекисью бензоила [41].

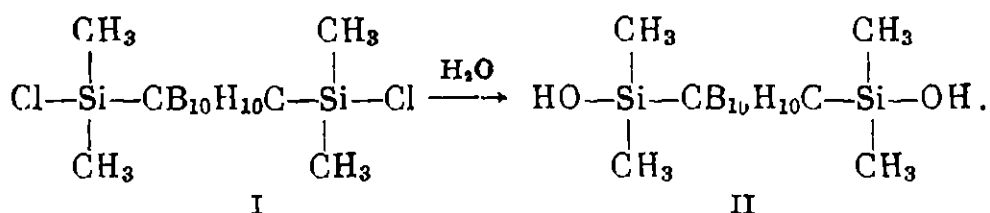


Он растворим в кипящем скипидаре. При нагревании до 165° С становится каучукоподобным, а при 270° С текучим. Получен сополимер карборанметилакрилата с додекафторгептилакрилатом и гексадекафторнонилакрилатом в присутствии перекиси бензоила [41].

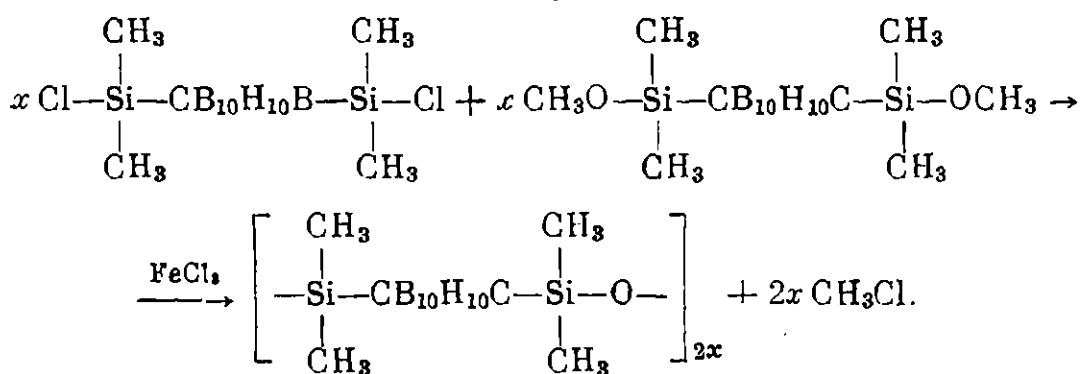
Описан полимер 1-акрилоилоксиметилкарборана [43, 44]. Большинство полимеров, включающих карборановый цикл, отличаются высокой термостойкостью порядка 400—450° С.

Интересно было получить кремнийсодержащие поликарбораны, в которых наряду с термически устойчивыми карборановыми циклами присутствуют гибкие силоксановые цепочки.

Однако карборановое ядро оказывает чрезвычайно сильное электроотрицательное влияние на связанные с ним атомы и поэтому не удалось получить поликарборансилоксаны при гидролизе 1,7-бис-хлордиметилсил-л-м-карборана (I), при этом получается только 1,7-бис-оксидиметил-м-карборан (II) [45]:

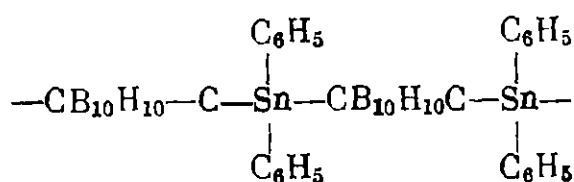


Поликарборансилоксаны удалось получить путем поликонденсации ди-хлорсилана (I) с бис-метоксидиметилсил-л-м-карбораном в присутствии хлорного железа при 140—190° С по реакции [45, 46]



Полимер представляет собой белое кристаллическое вещество, растворимое в горячем N-метилпирролидоне, декалине, хлорбензоле, ксилоле и др. [45]. Полимер плавится при 235—255° С. Он устойчив при нагревании на воздухе до 500° С. Окислительная деструкция полимера начинается при температуре выше 350° С.

Предложен синтез оловоорганических полимеров, содержащих неокарборановые циклы, исходя из диалкил(диарил)дигалогенстаннана и дили-тийнеокарборана [80]. Авторы доказывают линейную структуру полимера:

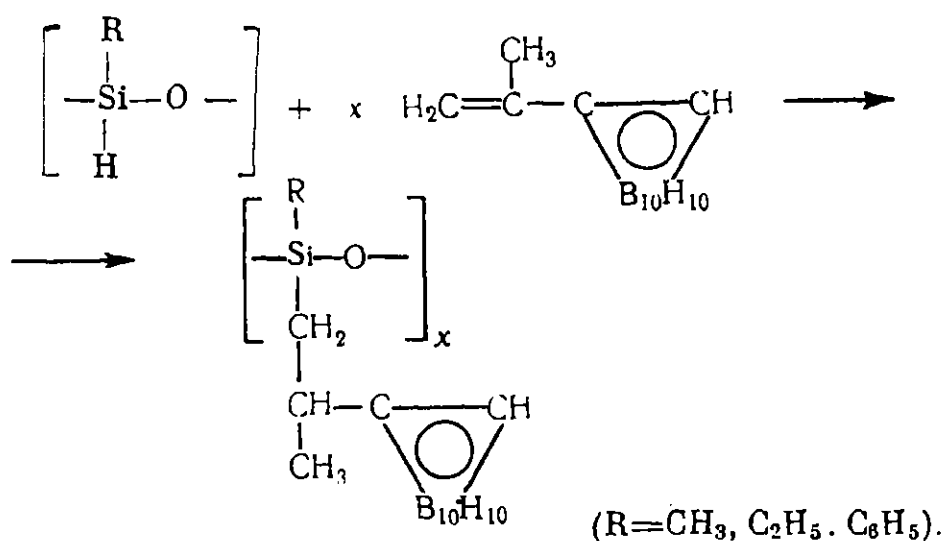


Полимер имеет высокую термическую стабильность и проявляет интересные физические и химические свойства [80].

Аналогичные полимеры получены с кремнием и германием [186].

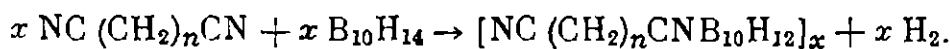
Найдено, что декаборан образует с диизоцианатами полимерные продукты, не плавящиеся и не разлагающиеся при температуре ниже 300° С [46].

Карборансилоксановые полимеры, содержащие карборановые циклы в боковой цепи, были получены Соболевским, Жигачем и др. [47] путем присоединения изопропенилкарборана к полиалкилгидросилоксану при 200—300° С по реакции

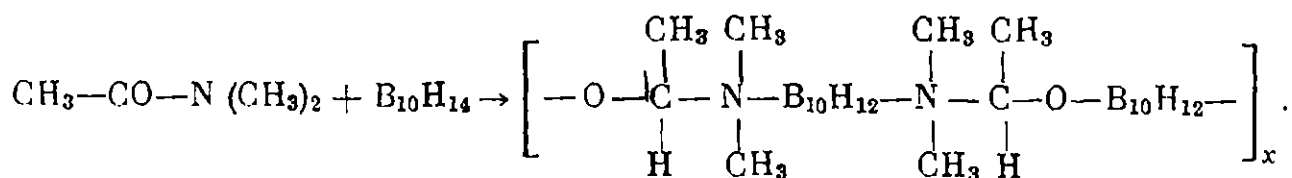


Эти полимеры представляют собой прозрачные вязкие жидкости и отличаются повышенной термостойкостью.

Грин и др. [48] получили полимеры при действии декаборана на алифатические динитрилы (где  $n > 2$ ) по уравнению



Полимер, полученный из динитрила себаценовой кислоты и декаборана, размягчается при 80—100° С. Моноамиды реагируют с декабораном при нагревании, образуя полимер по реакции [48]



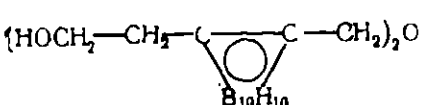
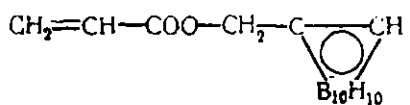
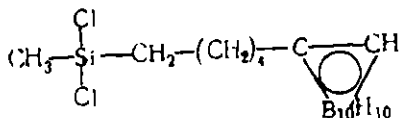


Моноизоцианаты и диизоцианаты дают с декарбораном полимерные продукты, содержащие два моля моноизоцианата на моль декаборана [48]. Продукты из моноизоцианатов размягчаются и плавятся ниже 200° С. Некоторые полимеры на основе диизоцианатов разлагаются около 200° С, другие же не плавятся и не размягчаются вплоть до 300° С.

## Полиэфиры, содержащие карборановые циклы

Диол	Дикарбоновая кислота	Т. пл., °C	Литературная ссылка
$\text{HOCH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C—CH}_2\text{OH}$	$\text{ClCO(CH}_2)_2\text{COCl}$	Стеклообразное вещество	[49]
1,2-бис-(оксиметил) карборан			
То же	$\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$	63	[49]
»	$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{O}$	67	[49]
»	$\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$	66	[49]
»	$\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$	Вязкая жидкость	[49]
»	$\text{HOOC(CH}_2)_8\text{COOH}$	То же	[49]
»	$\text{COCH=CHCOO}$	—	[49]
»	$\text{ClCOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	270	[49]
»	$(\text{HOOCCH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C—CH}_2)_2\text{O}$	300	[49]
»	$\text{ClCO(CF}_2)_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	57	[49]
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C—CH}_2)_2\text{O}$	$(\text{HOOCCH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C—CH}_2)_2\text{O}$	195	[49]
бис-(оксиэтил-1-карборанилметил)эфир		125—180	[49]
То же	$\text{HOOC(CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C)COOH}$ (neo)	74	[49]
»	$\text{ClCO(CF}_2)_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	—	[50]
»	$\text{CH}_2\text{O}$		
$\text{HO(CH}_2)_4\text{OH}$	$(\text{ClCO—C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C—CH}_2)_2\text{C}$	177—190	[49]
$\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{ClCO—CH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C—CH}_2)_2\text{O}$	75	[49]
$(\text{HOCH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C—CH}_2)_2\text{O}$	$\text{HOOC(CH}_2)_8\text{COOH}$	90	[49]
бис-(3-оксиметил-1-карборанилметил)эфир			
То же	$\text{ClCO(CH}_2)_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	70	[49]

Диол	Дикарбоновая кислота	Т. пл., °С	Литературная ссылка
бис-(2-Оксиметил-1-карборанилметил) эфир	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	Хрушкая, вязкая смола	[49]
То же	$(\text{HOOSCH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C}-\text{CH}_2)_2\text{O}$	310	[49]
»	$(\text{ClCO}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C}-\text{CH}_2)_2\text{O}$	355	[49]
»	$\text{ClCO}(\text{CF}_2)_3\text{COCl}$	200	[49]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	Мягкий	[49]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	То же	[49]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOSH}(\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	Хрушкий	[49]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	Вязкая жидкость	[49]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	Мягкий	[49]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOSH}(\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	То же	[49]
$\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{CH})\text{COOC}_2\text{H}_5$	Вязкая жидкость	[49]
$\text{HOCH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array} \text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	То же	[51]

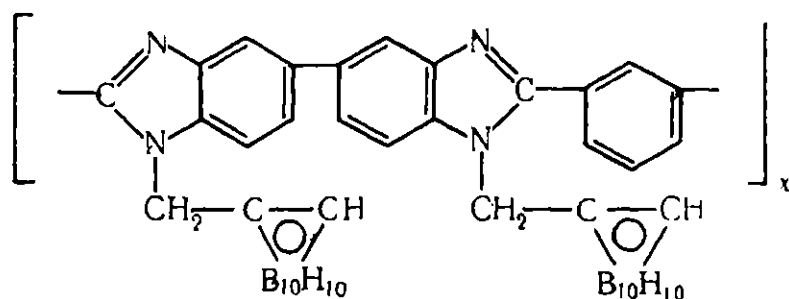
Диол	Дикарбоновая кислота	Т. пл., °С	Литературная ссылка
		—	[51]
	CH2O	—	[51]
	—	165	[51]
	—	100 *	[51]

\* Стабильны в воздухе короткое время до 400—450° С, а при 350° С в течение 100—200 час.

Грин и сотр. [49] получили ряд полиэфиров, содержащих в цепи карборановые циклы, на основе окси- и карбоксипроизводных карборана. В табл. 97 приведены свойства этих полиэфиров.

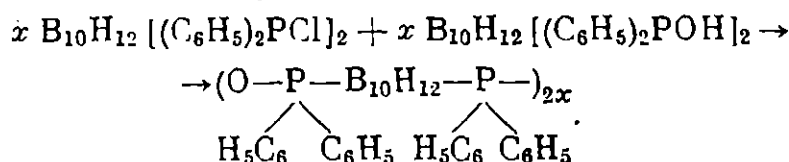
Как видно из данных табл. 97, почти все синтезированные полиэфиры с карборановыми циклами являются веществами с низкими температурами плавления.

Очень термостойкими полимерами являются полибензимидазолы, содержащие карборановые заместители у атома азота [52]:



При нагревании до 900° С в атмосфере азота они теряют в весе только 18%, а на воздухе 25%. Описаны поликарборанилоксиадиазолы, полученные из карборандикарбоновой кислоты и дигидразидов щавелевой, янтарной и адипиновой кислот [52a].

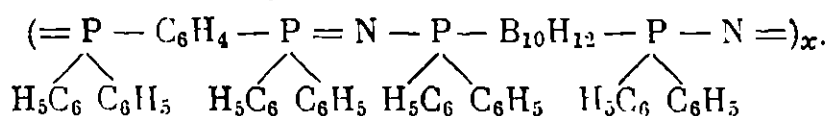
Шредер [40] описал полимеры, содержащие фосфор и бор, образующиеся при взаимодействии аддуктов декаборана с дифенилфосфинхлоридом и декаборана с дифенилфосфористой кислотой по уравнению



Полимер не растворяется в обычных растворителях. При нагревании этого полимера до 270° С наблюдается выделение водорода, при 350° С происходит интенсивное выделение водорода. При реакции дифосфинов с комплек-

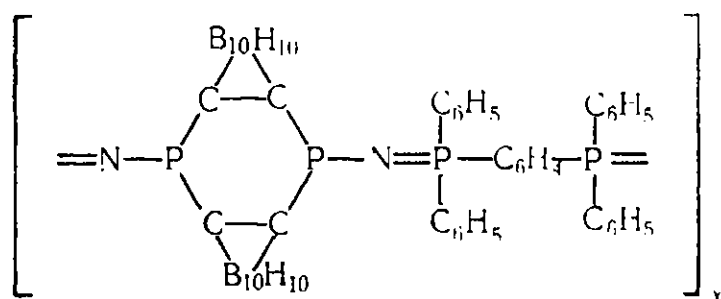


сами декаборана  $B_{10}H_{12}[(C_2H_5)_2P \cdot N_3]_2$  были получены борорганические полимеры, содержащие фосфор и азот, имеющие строение:



Они устойчивы до  $340^\circ C$ .

Александр и Шредер [53] получили фосфинкарбораны при действии дилитийкарборана ( $B_{10}H_{10}C_2Li_2$ ) на хлорфосфины, содержащие подвижные атомы хлора. Так, при действии треххлористого фосфора на дилитийкарборан получается продукт, имеющий состав  $(B_{10}H_{10}C_2PN_2)_2$ , который при действии на него  $(C_6H_5)_2P-C_6H_4-P(C_6H_5)_2$  образует полимер следующего строения:



Известны полимерные соединения, содержащие бор и мышьяк. Так, диборандиметиларсиновый аддукт при термическом разложении образует полимер состава [54]:



Каменский и др. [55] получили борсодержащие полимеры путем поликонденсации борного эфира диацетонного спирта с фурфуролом. Этот полимер размягчается при  $400^\circ C$ .

## Кремнийорганические полимеры

Большую по числу известных представителей термостойких полимеров, выдающихся по своему практическому значению, представляет группа кремнийорганических высокомолекулярных соединений.

Практическое значение кремнийорганических полимеров было показано еще в 1937 г. Андриановым [1]. С того времени кремнийорганические полимеры привлекают неослабевающее внимание исследователей всех стран. Многочисленные исследования ведутся в настоящее время по синтезу соединений, содержащих атомы кремния, связанные в разных комбинациях с различными элементами [56]. Среди таких соединений первыми были полиалюмоорганосилоксаны, полученные Андриановым еще в 1947 г. [57].

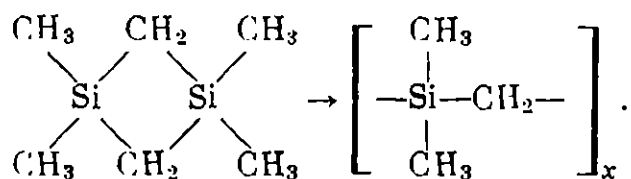
В результате бурного развития полимерной химии в этом направлении возникла самостоятельная область науки — химия кремнийорганических полимеров, отличающаяся значительным своеобразием и разнообразием [56].

Огромные научные и практические успехи в области кремнийорганических полимеров нашли свое обобщение в ряде обзоров и монографий [56, 57—60]. Естественно, что все многообразие этой области не может быть отражено в рамках данной монографии и поэтому мы вынуждены ограничиться лишь приведением наиболее характерных примеров, а также изложением тенденции развития этой области, проиллюстрировав их на небольшом числе примеров.

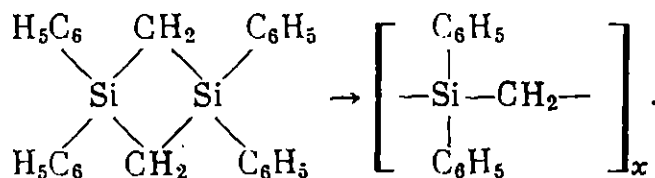
Остановимся сначала на небольшой группе кремнийорганических полимеров, содержащих в основной цепи атомы кремния и углерода.

Наметкин и др. [61] получили термостойкие изотактические полимеры диметилфенилаллилсилана (т. пл. 300° С) и диметилдиаллилсилана.

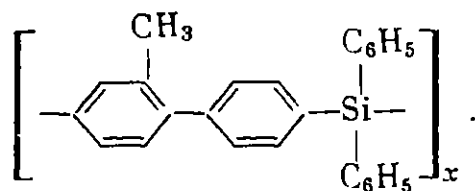
Этими авторами были также получены линейные силилметиленовые полимеры в результате полимеризации циклических силилметиленов [62]



Они являются эластомерами и отличаются высокой химической и термической стабильностью, превосходя в этом отношении полидиметилсилоксаны. При полимеризации четырехчленных тетрафенилдисиликациклобутанов Наметкин и др. [63] получили высокомолекулярные полимеры с т. пл. 340° С:

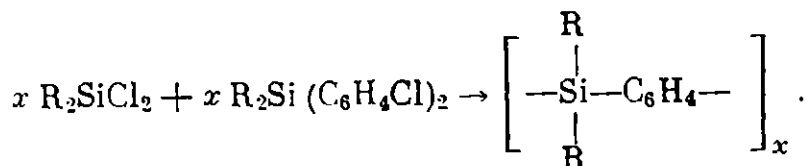


Весьма интересный кремнийсодержащий полимер был получен Сосиным и др. [64] полирекомбинацией дифенилсилана в присутствии перекиси трет-бутила:



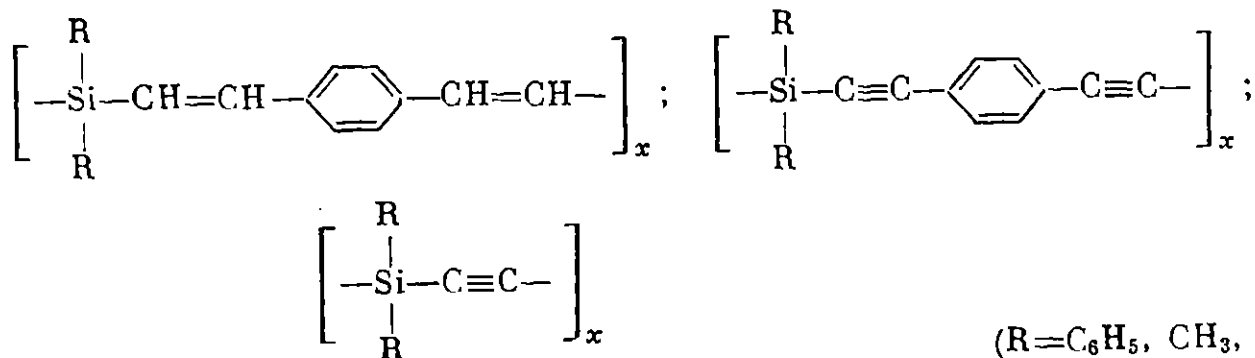
Он очень термостоек, не обугливается при продолжительном нагревании до 900° С и его потеря в весе при этом составляет всего 5%. Температура плавления полимера равна 260—300° С.

Нолтес и Ван дер Керк [81] получили поли-*n*-фениленсиланы поликонденсацией диметилдихлорсилана с дихлорфенилдиалкил(диарил)силаном:



Полученные полимеры термостойки, термогравиметрический анализ показывает, что они устойчивы до 310—500° С.

Коршак, Сладков, Лунова [65—67] синтезировали ряд кремнийорганических полимеров, в которых атомы кремния чередуются с углерод-углеродными двойными или тройными связями, следующего типа:

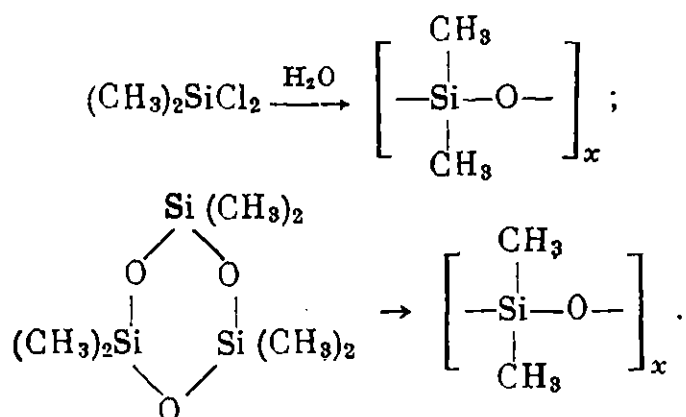


Эти полимеры химически и термически стабильны. Термогравиметрический анализ их показал, что они не теряют в весе до 450—550° С.

Теперь мы рассмотрим громадную по числу известных представителей

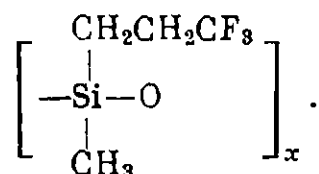
группу полисилоксанов, которая широко освещена в обзорах и монографиях [56—60].

Наиболее распространенные представители этой группы — полидиметилсилоксаны — получают омылением диметилдихлорсилана или полимеризацией циклического гексаметилтрисилоксана:



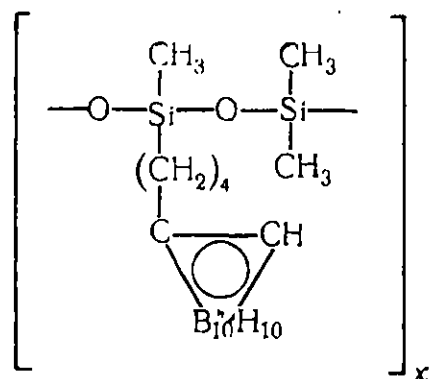
Полидиметилсилоксан является эластомером; это так называемый силиконовый каучук. Область его рабочих температур лежит в пределах от  $-70$  до  $+180^\circ\text{C}$ .

Весьма термостойким является метил-3,3,3-трифторпропилсиликоновый каучук (силастик ЛС-53) [82]:



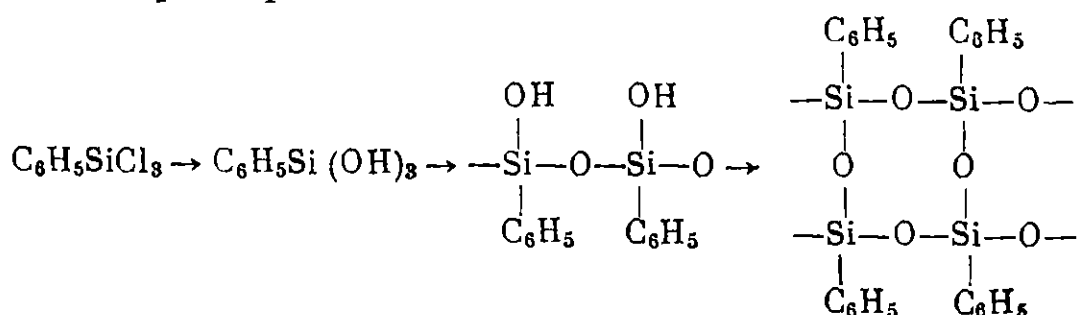
Он имеет интервал рабочих температур от  $-68$  до  $+205^\circ\text{C}$ , его температура хрупкости лежит при  $-68^\circ\text{C}$ .

Среди новых кремнийорганических полимеров следует отметить карборан-силиконовый полимер строения [68]:



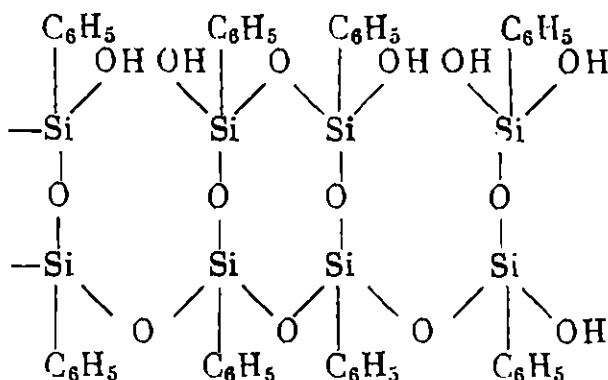
Этот полимер является собственно сополимером, подобно фторсиликоновым каучукам, и обладает интересными свойствами [69]. Он растворим в углеводородах и отверждается при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  в течение 6 час. Выдерживает температуру  $427-538^\circ\text{C}$  в течение 25 час. С добавкой алюминиевой пудры пленки на титане выдерживают 25 час. при  $649^\circ\text{C}$ , а на нержавеющей стали только 1 час при температуре выше  $478^\circ\text{C}$ . При добавлении  $\text{TiO}_2$  пленки разрушаются через 7 час при  $427^\circ\text{C}$  даже на титане, но сохраняются в течение 25 час. при  $478^\circ\text{C}$  на нержавеющей стали.

Броун [70—72] получил весьма термостойкий полифенилсилсесквиоксан, имеющий лестничную структуру, который образуется при поликонденсации фенилтрихлорсилана:

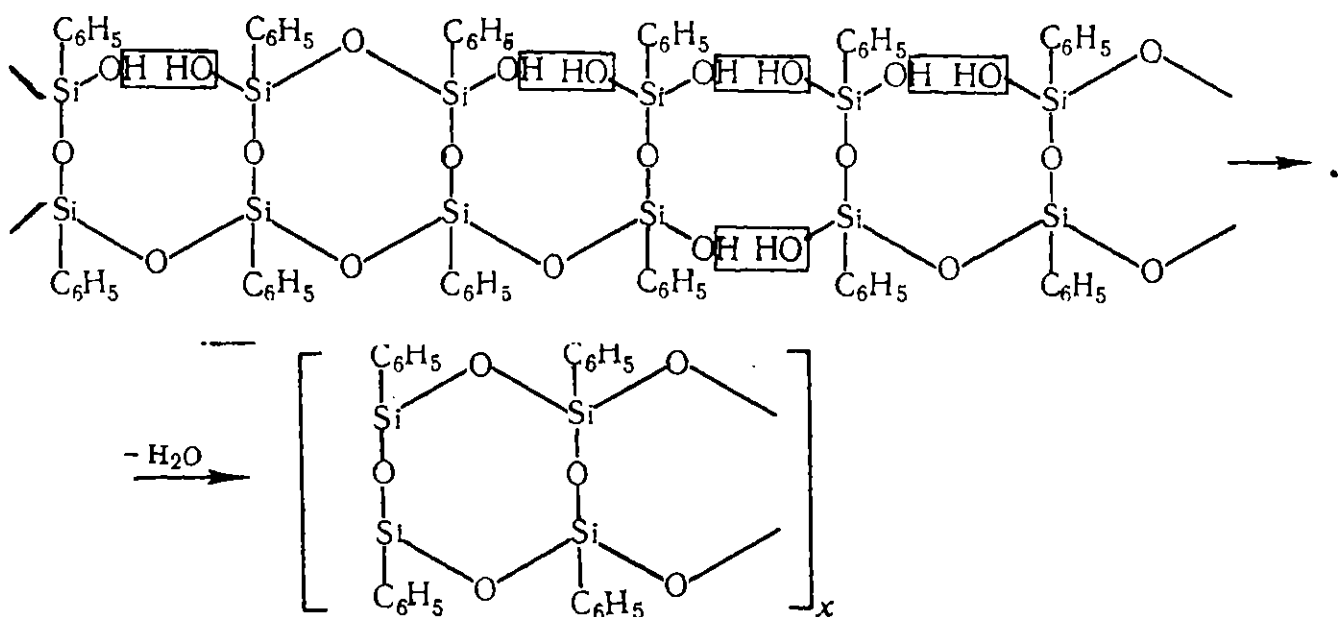


Андрианов и др. [73] получили аналогичный полимер при полимеризации кристаллического октамера  $(C_6H_5SiO_{1,5})_8$ , имеющего форму куба. Реакция проводится в присутствии 0,05% щелочи в растворе диметилформамида. Полученные полимеры имеют температуру стеклования выше  $300^\circ C$  [74].

Павлова и др. [74] предлагают следующий механизм реакции образования лестничного полифенилсилоксана. На первом этапе образуются низкомолекулярные полимеры, содержащие свободные гидроксильные группы:

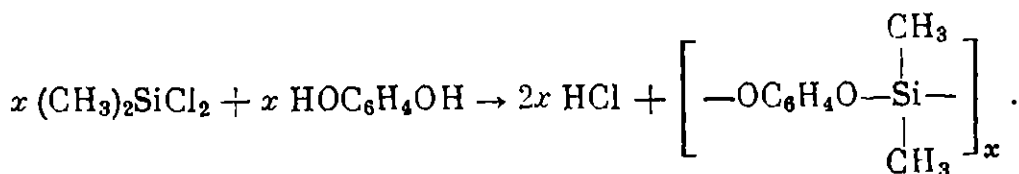


Затем следует дальнейшая внутримолекулярная и межмолекулярная поликонденсация, приводящая к образованию лестничного полимера:



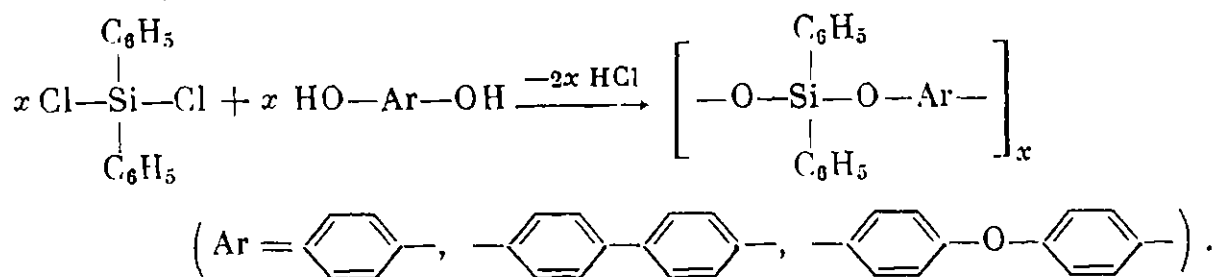
Лестничные полифенилсилоксаны представляют собой неплавкие продукты, растворимые в бензоле, тетрагидрофуране, хлороформе и метиленхлориде и легко образуют пленки из растворов. Они более устойчивы, чем обычные силиконы. При нагревании до  $525^\circ C$  начинают терять в весе. Кратковременно выдерживают нагревание до  $650^\circ C$  и длительно до  $300^\circ C$ .

Яковик [75] получил линейные продукты поликонденсации резорцина и гидрохинона с диметилдихлорсиланом по реакции

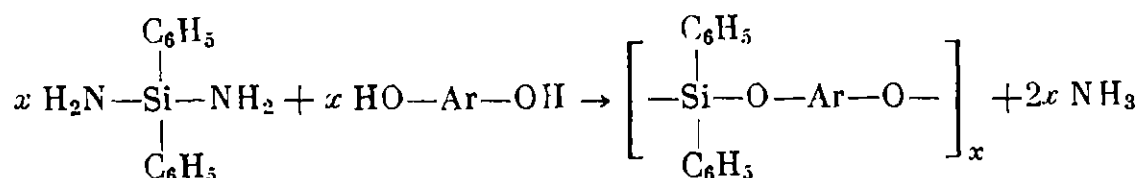


Эти полимеры хорошо растворимы в органических растворителях. В противоположность этим полимерам, при поликонденсации метилтрихлорсилана с резорцином и гидрохиноном образуются нерастворимые и неплавкие трехмерные полимеры.

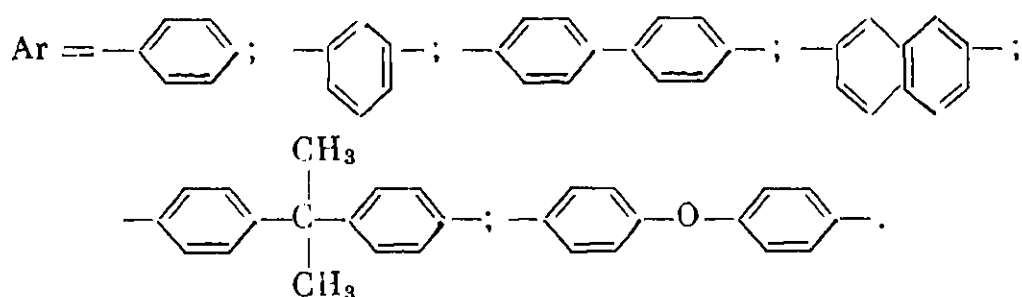
Полиарилоксисиланы получают при реакции диарилдихлорсиланов или бис-анилинодифенилсиланов с двухатомными фенолами:



Другой путь получения полиарилоксисиланов предложили Керри и Бирд [76]. В этом случае исходными веществами являются силилдиаминны типа  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ , которые реагируют с различными бис-фенолами при нагревании по реакции

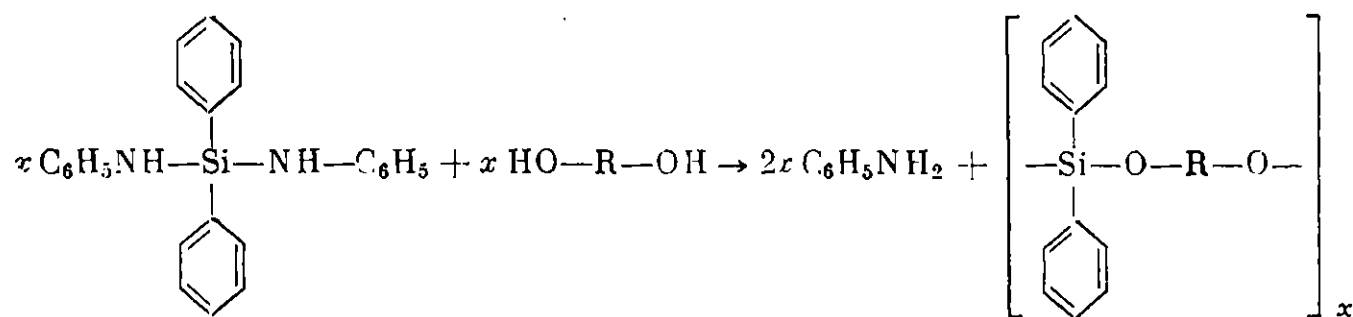


Были получены полимеры, где



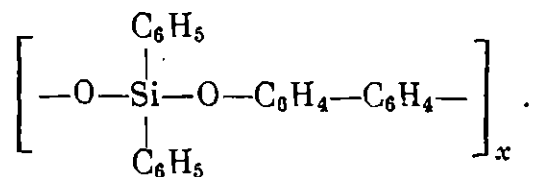
Полиарилоксисиланы имеют высокую термостойкость и образуют прочные покрытия, выдерживающие нагревание до  $538^\circ \text{C}$  в течение 8 час. в аргоне [184]. Полидифенилсилоксибифенил короткое время выдерживает температуру  $600^\circ \text{C}$ . Он образует прочные волокна из расплава [76].

Поликонденсацией диолов и бис-(анилино)дифенилсилана также были получены полиэфиры диарилкремневых кислот и соответствующих диолов по реакции [76]:



В качестве диолов в этой реакции были использованы гидрохинон, резорцин, *n,n'*-диоксидифенил, 2,7-нафталиндиол, диан, 1,6-гександиол и 4,4'-диоксидифениловый эфир. Почти все полимеры являются термостойкими эластичными продуктами, способными образовывать волокна. В табл. 98 приведены свойства этих полимеров.

Термогравиметрический анализ полимеров показал, что они являются весьма термостойкими продуктами, как это видно на рис. 154. Наиболее термостойким оказался поли-(4,4'-бис-оксибифенилен)дифенилсилан строения:

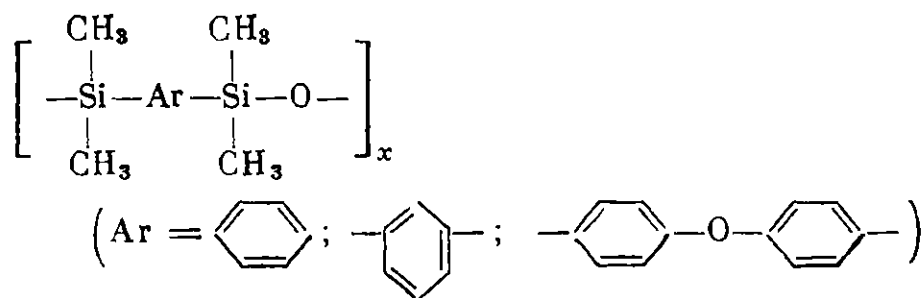


## Свойства полиэфиров дифенилкремневой кислоты [76]

Формула звена	Т. пл., °С
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\text{O}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	>300
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\text{O}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	240—245
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\langle \text{---} \rangle-\text{O}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	>300
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\langle \text{---} \rangle-\text{O}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	123—125
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\langle \text{---} \rangle-\text{O}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	99—100
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	253—257
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\langle \text{---} \rangle-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	>300
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\text{O}-\langle \text{---} \rangle-\text{O}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	127—130

Он образует пленки, которые для отверждения требуют нагревания в течение 3 час. при 298°С. Отвержденные пленки при выдержке в течение 100 час. при 427 и 538°С теряют в весе соответственно 10, 21 и 13, 15%. Пленки с добавкой алюминия сохраняются в течение 25 час. при температурах 427, 478 и 538°С не теряя адгезионных свойств и окраски.

Полиарилендиметилсилоксановые полимеры общей формулы



отличаются более высокой термостойкостью, чем полидиметилсилоксаны. Наиболее устойчивым является полимер с дифенилоксидными звеньями, который начинает разлагаться при температуре на 100°С более высокой, чем полидиметилсилоксаны. Термоокислительная деструкция также начинается при температурах на 40—60°С более высоких, особенно в случае полимеров с *м*-фениленовыми звеньями.

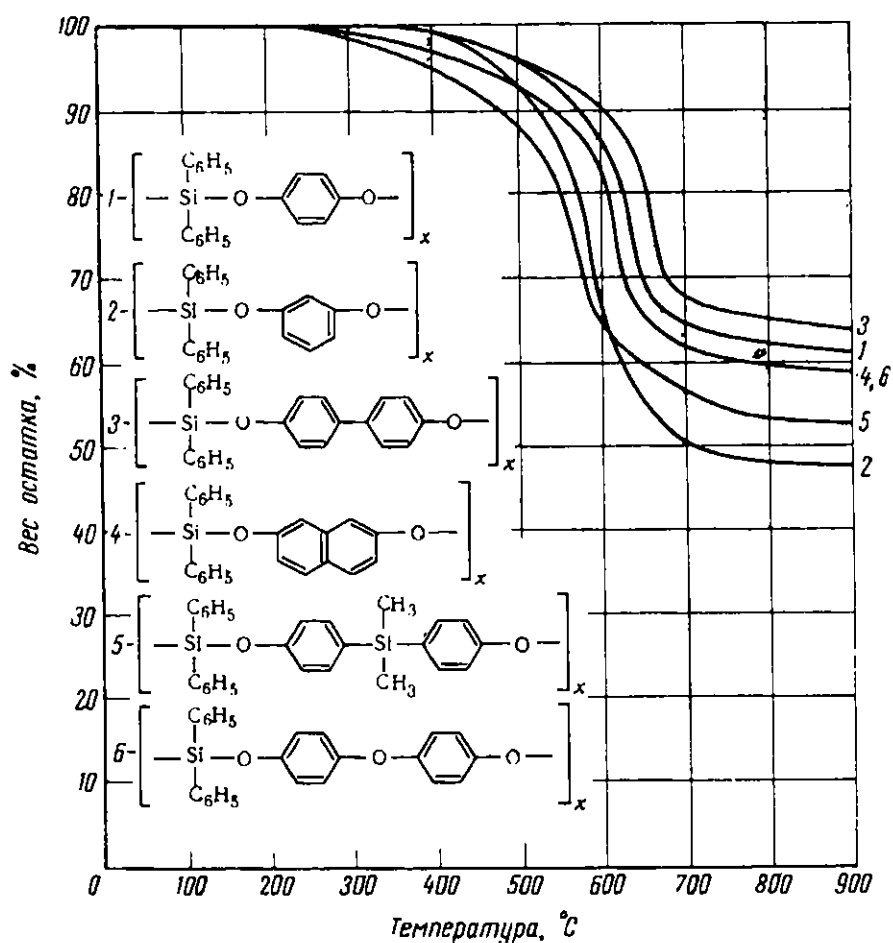
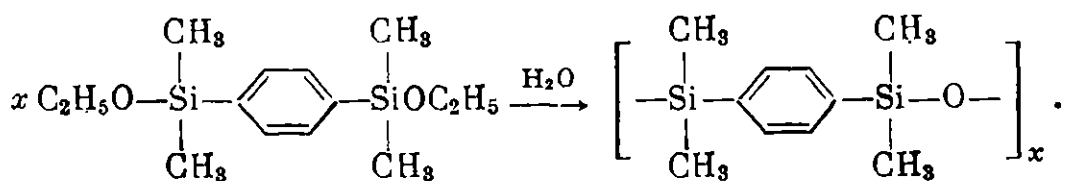


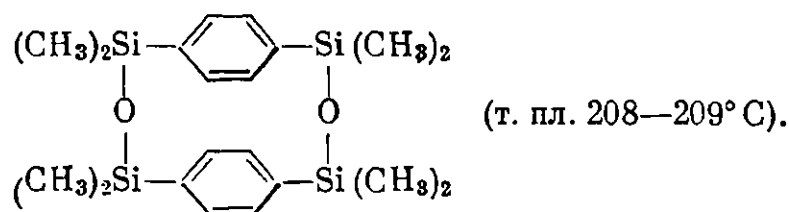
Рис. 154. Динамический термогравиметрический анализ полиэфиров дифенилкремневой кислоты [76]

Скорость нагревания 4 град/мин, в атмосфере азота

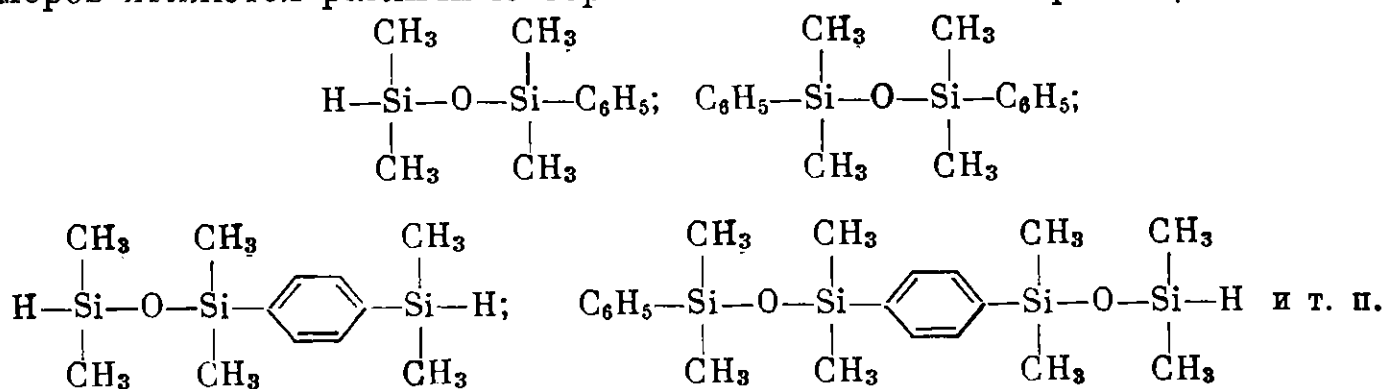
Сильфениленовые полимеры получают при гидролизе *n*-фенилен-бис-[диметилэтокс(хлор)силанов] по реакции



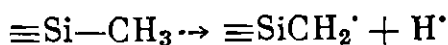
Такие сильфениленовые полимеры могут содержать различные соотношения фениленовых групп и диметилсилоксановых. На рис. 155 и 156 приведены данные термогравиметрического анализа, полученные Вада и др. [77] для ряда сильфениленовых полимеров, и для сопоставления даны кривые для обычных полисилоксанов. Как видно из этих рисунков, термостойкость сильфениленовых полимеров достигает 500° С и приближается к термостойкости полифенилсилоксана, превосходя в этом отношении полидиметилсилоксан на 80—100° С [77]. По-видимому, это связано с различным механизмом деструкции. В случае полидиметилсилоксана пиролиз приводит главным образом к превращению полимера в низкомолекулярные циклические три- и тетрамеры. В случае же сильфениленовых полимеров имеет место образование лишь незначительного количества циклического димера:



Основными же продуктами термического распада силъфениленовых полимеров являются различные обрывки линейной полимерной цепи:



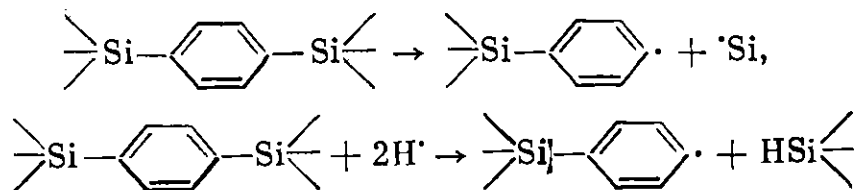
Авторы считают, что процесс деструкции происходит в основном по следующей реакционной схеме:



и лишь небольшая часть по реакции

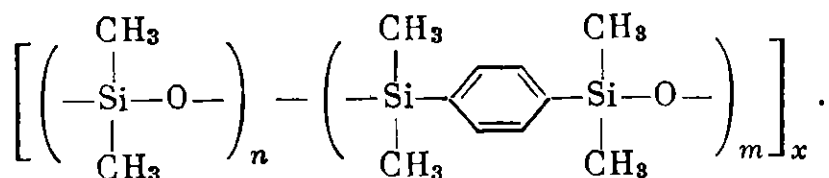


Разрыв кремний-фенильных связей происходит по следующим реакциям:

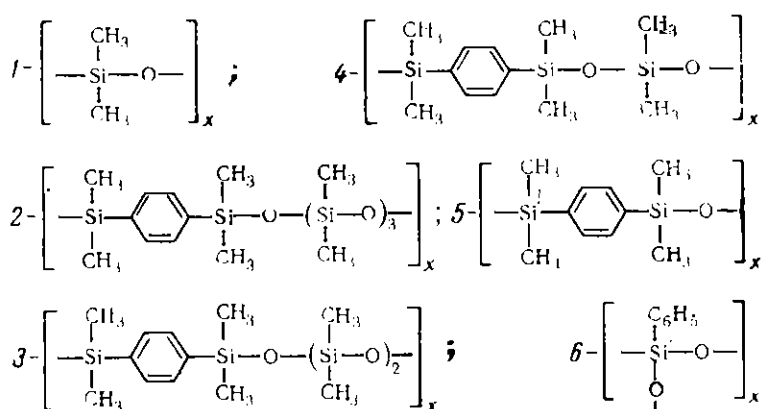


Вада и др. [77] считают, что, вероятно, все эти реакции протекают одновременно.

Меркер и др. [78] получили блоксополимеры, содержащие блоки полифенилендиметилсилоксана и полидиметилсилоксана общей формулы:

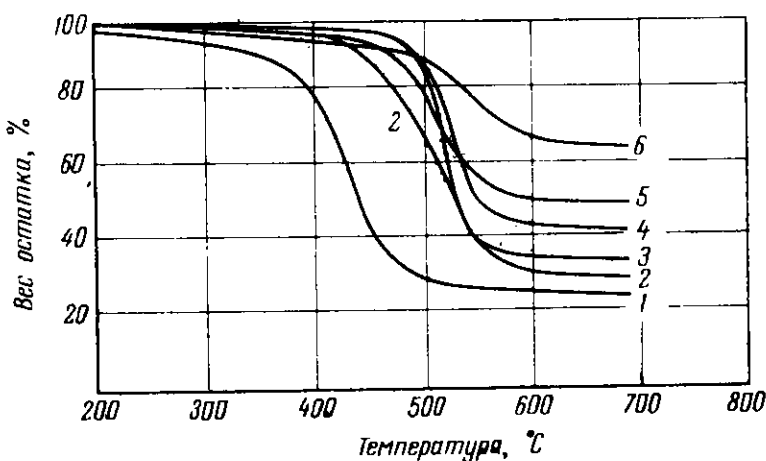


Гомополимер *n*-бис-(диметил оксисилил)бензола представляет собой жесткий, кристаллический, волокнообразующий продукт, плавящийся при 148°С [79]. Введение блоков из диметилсилоксана приводит к понижению температуры плавления.



**Рис. 155.** Изотермический термогравиметрический анализ полисилъфениленовых полимеров и сополимеров [77]:

1 — полидиметилсилоксан; 2 — полидиметилфениленсилоксановый сополимер; 3 — то же; 4 — то же; 5 — политетраметил-*n*-силъфенилен-силоксан; 6 — полифенилсилоксан





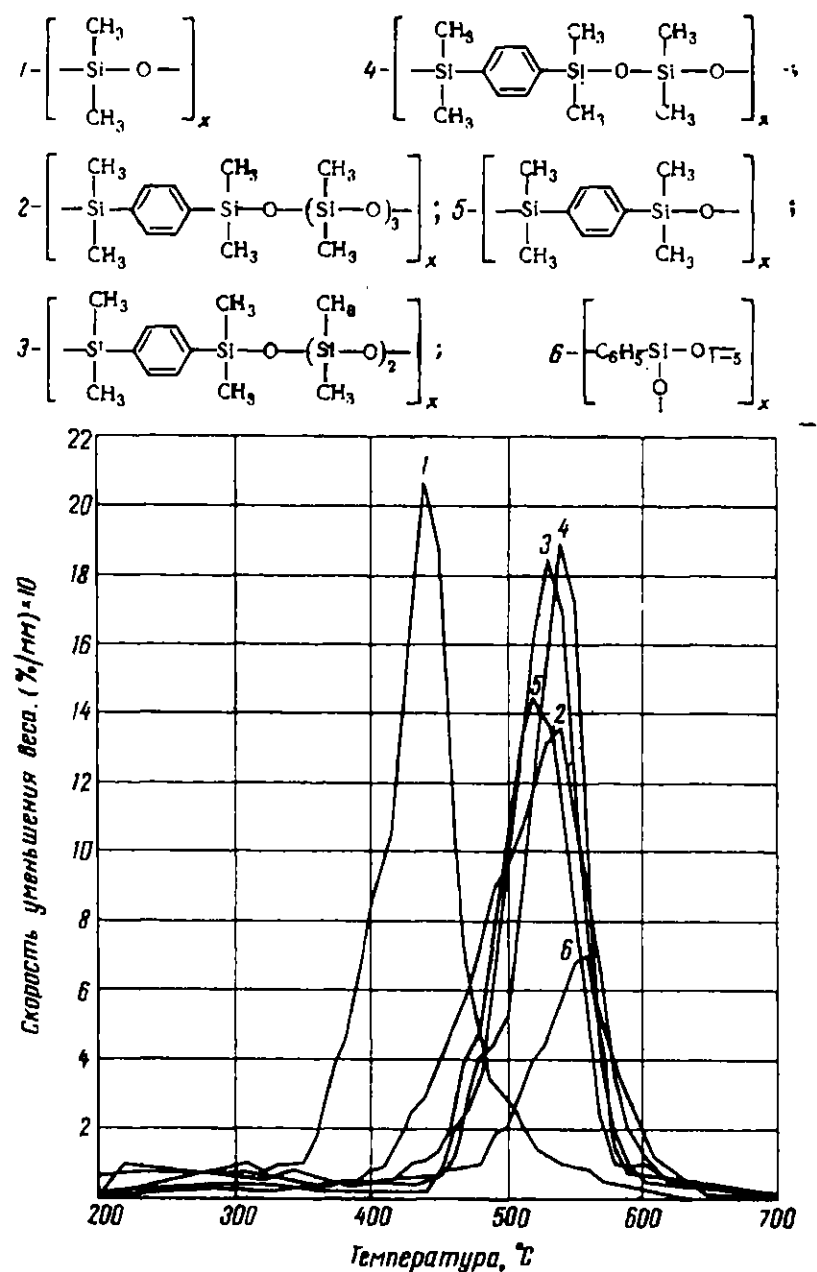


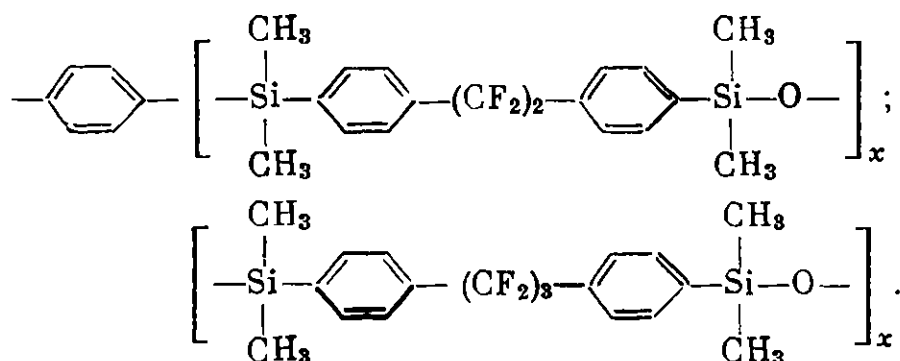
Рис. 156. Дифференциальный термогравиметрический анализ — зависимость скорости уменьшения веса от температуры [77]  
 1 — полидиметилсилоксан; 2 — полидиметилфениленсилоксановый сополимер; 3 — то же; 4 — то же; 5 — политетраметил-*n*-сильфениленсилоксан; 6 — полифенилсилоксан

Отмечается большое отличие в свойствах блоксополимера и беспорядочно построенного сополимера, полученного путем совместной поликонденсации гексаметилтрициclosилоксана и *n*-бис-(диметил оксисилил)бензола [78]. Блоксополимер является кристаллическим веществом (т. пл. 100°С), имеющим в ненаполненном состоянии предел прочности при растяжении 129 кг/см<sup>2</sup> и относительное удлинение 750%. Беспорядочный сополимер имеет свойства полидиметилсилоксана [78].

Сравнение термостойкости полифенилендиметилсилоксана с полидиметилсилоксаном показало, что при 200°С оба полимера не изменяются в течение 200 час. [79]. После нагревания при 255°С в течение 18 час. полимеры становятся нерастворимыми в бензоле. После 16-часовой экспозиции при 305°С полифенилендиметилсилоксан сохраняет эластичность; в этих же условиях полидиметилсилоксан превращается в твердый гель [79]. Таким образом, ясно, что полифенилендиметилсилоксан является более термостойким, что объясняется стерическими препятствиями, затрудняющими образование

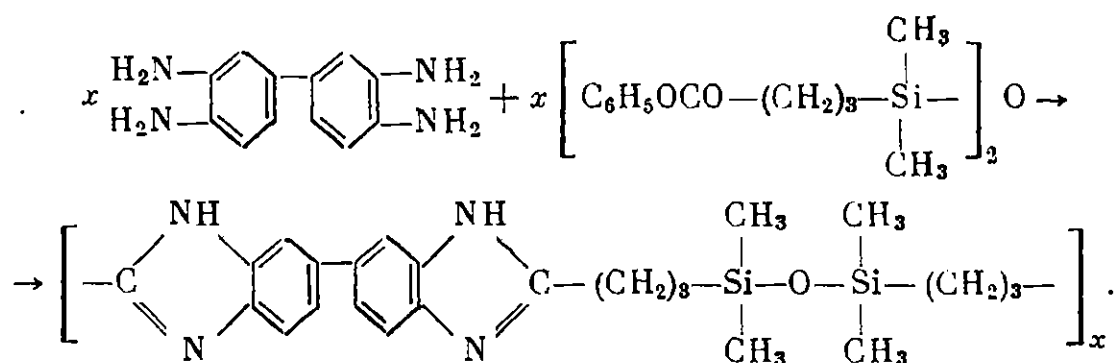
летучих циклических силоксанов, а также стабильностью и антиокислительным влиянием *n*-фениленовых звеньев.

Фукуа и Сильверштейн [83] получили новый класс термостойких силиконовых полимеров, а именно, фениленперфторалкиленовые силиконы:

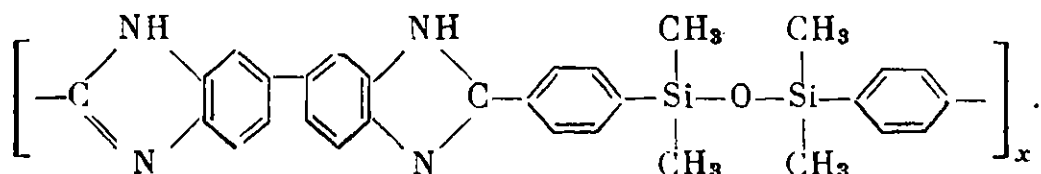


Получены блоксополимеры, содержащие наряду с этими звеньями также блоки из диметилсилоксановых звеньев в цепи.

Малвени и Марвел [84] получили полимеры, в которых силоксановые звенья чередуются с бензимидазольными:



Этот полимер плавится при 210—215° С. Аналогично был получен полимер, содержащий в цепи вместо триметиленовых групп фениленовые:

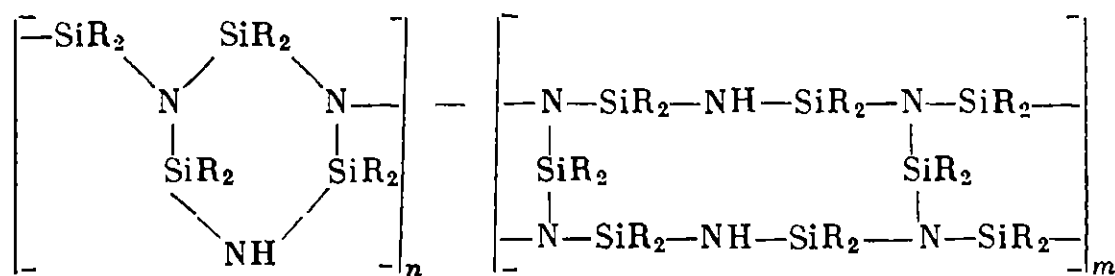


Этот полимер плавится при 420—450° С. Он растворим в диметилсульфоксиде, диметилацетамиде и крепкой серной кислоте.

Полисилазаны являются второй по своему значению группой кремнийорганических полимеров, отличающихся высокой термостойкостью [85]. В литературе отмечается, что если бы удалось уменьшить гидролизуюемость силазанов, то на их основе можно было бы получать очень термостойкие полимеры, обладающие рядом ценных свойств [92].

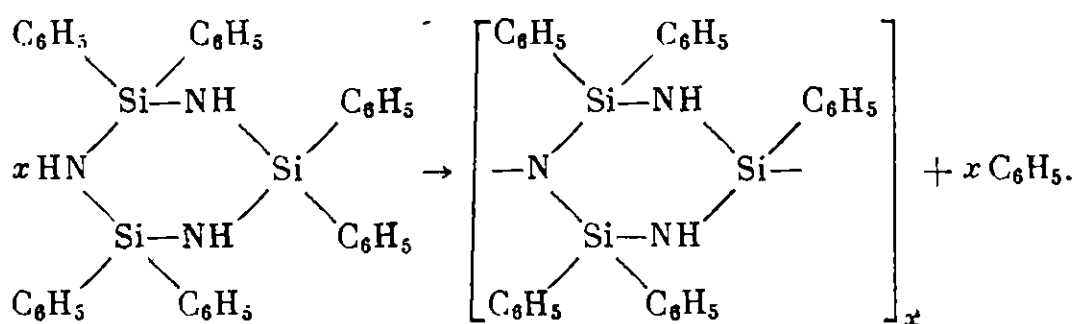
При нагревании в автоклаве смеси гексаметилциклотрисилазана с гексаметилдисилазаном при 300° С в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуется ~30% высокомолекулярных полиорганосилазанов исключительной термической стабильности [87].

Крюгер и Рохов [86] при полимеризации гексаметилциклотрисилазана с катализатором  $\text{NH}_4\text{Br}$  получали воскоподобные или резиноподобные растворимые полимеры структуры:



Полиорганосилазаны в атмосфере инертного газа можно нагревать до 400—600° С без заметного разложения [86]. При медленном окислении на воздухе при 250—270° С образуются каучукоподобные полимеры, нерастворимые в органических растворителях.

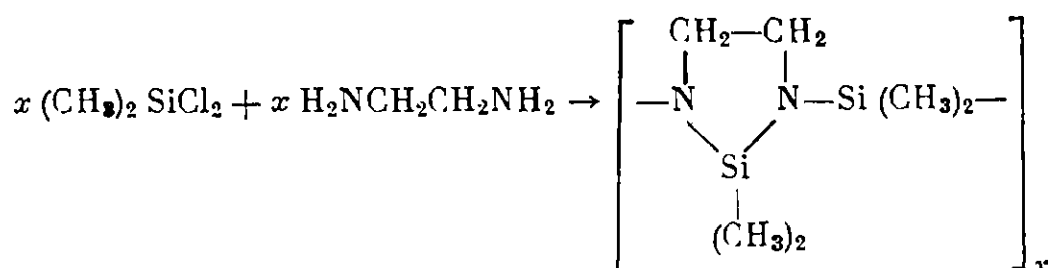
Гексафенилциклотрисилазан при нагревании до температуры выше 450° С (оптимальные условия 560° С) при атмосферном давлении претерпевает поликонденсацию, превращаясь в полимер следующего строения [88]:



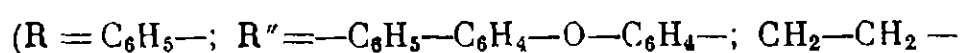
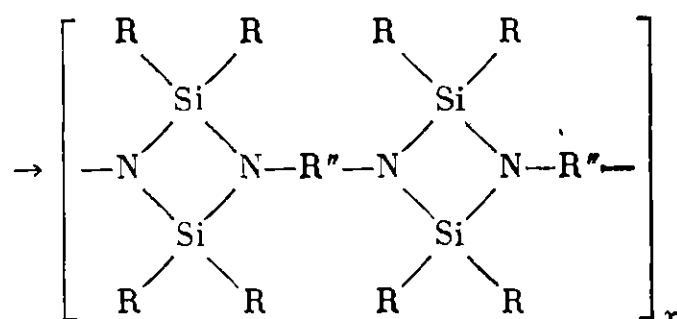
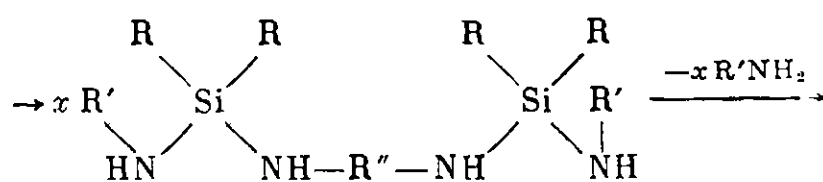
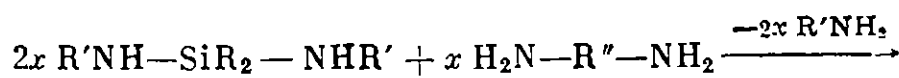
Образующийся полимер неплавок и исключительно устойчив термически и химически. Он ограниченно растворим в бензоле и образует хрупкие пленки с хорошей адгезией к металлу, устойчивые к разбавленным кислотам и щелочам [88].

Полисилазаны растворимы в бензоле и требуют высокой температуры для отверждения (1 час при 371°С) [183]. Отвержденные пленки выдерживают нагревание при 427°С в течение 25 час. на нержавеющей стали и титане и 10 час. на обычной стали, при 483°С в течение 25 час. на нержавеющей стали, 10 час. на титане и 2 часа на стали при 538°С в течение 25 час. на нержавеющей стали, 5 час. на титане и 1 час на стали.

При реакции диметилдихлорсилана с этилендиамином получают гетероциклические полимеры следующей структуры [89]:



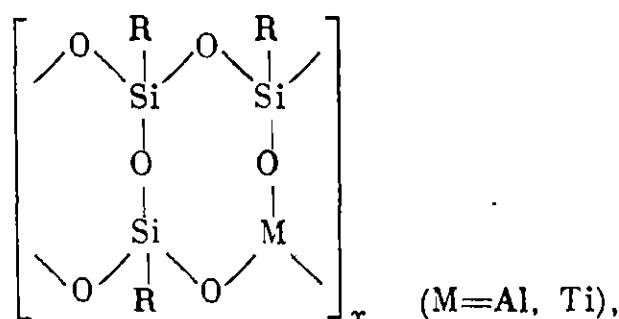
При поликонденсации ароматических диаминов и этилендиамина с бис-алкиламинодифенилсилазанами образуются полициклодисилазаны строения [89].



В настоящее время известно огромное количество полимеров, главные цепи которых построены из атомов кремния, кислорода и других элементов — бора, титана, алюминия, фосфора и др. Эти полимеры могут иметь различную структуру: линейную, разветвленную, циклоцепную, циклоразветвленную [92].

Многие полиэлементоорганосилоксаны, особенно полиалюмоорганосилоксаны, обладают высокой термостойкостью [90, 185].

Андриановым и Манучаровой [91] было показано, что введение в полисилоксановую цепь алюминия или титана способствует повышению термической устойчивости полимера. Так, полиалкилалюмо(титано)силоксаны, имеющие следующую структуру звена цепи:

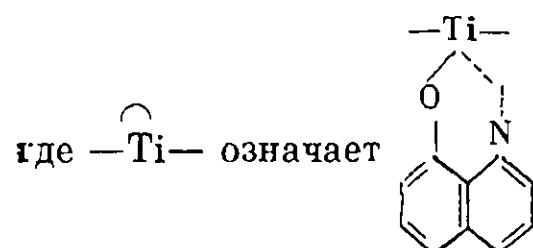
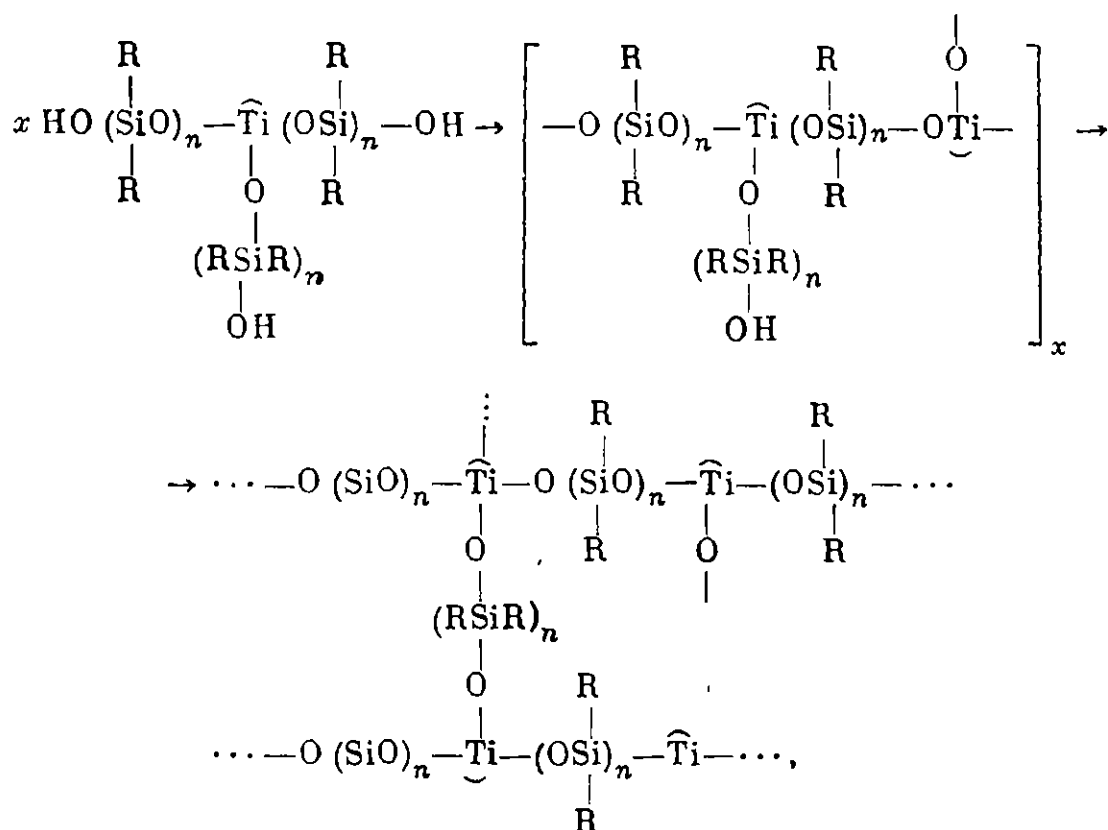


не плавятся при нагревании до 500° С. Дифференциальный термический анализ их показал, что они устойчивы до 550—650° С.

Характерным свойством таких полимеров является сочетание неплавкости с растворимостью в неполярных растворителях [93].

Далее остановимся на некоторых наиболее интересных синтезах полимеров подобного типа, проведенных в последнее время.

Андрианов и др. [94] получили полисилоксаны, содержащие титан, путем поликонденсации олигомеров с 8-оксихинолинтрибутоксититаном:



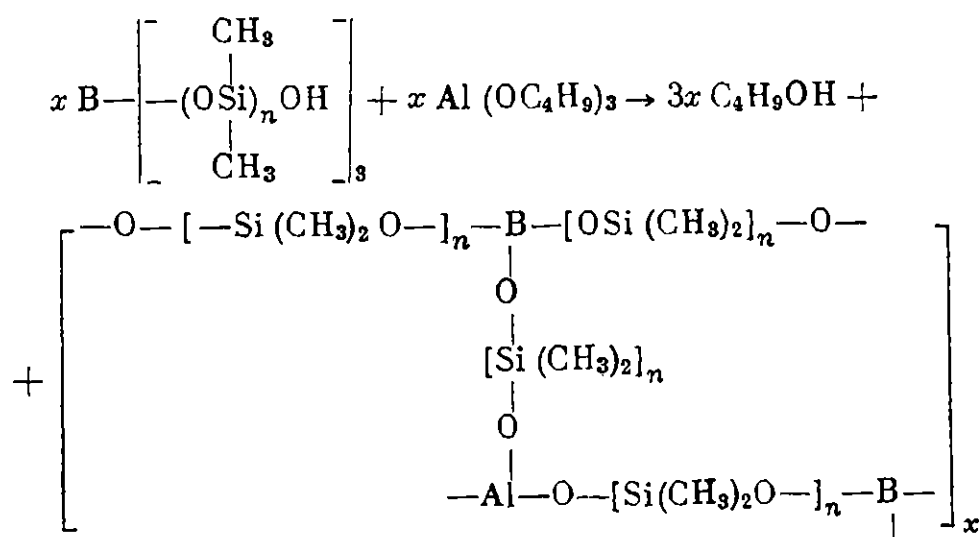
Андрианов и сотр. [98] получили полтитанодиметилсилоксаны путем реакции эфиров ортотитановой кислоты с полиорганосилоксанами. Они имеют мол. вес 37 000—200 000 и т. пл. от —58 до —37° С.

Андрианов [95] показал, что введение небольших количеств титана (0,02—0,16%) в полидиметил- и в полифенил(оксифенилпропиленфенокси)силоксан, с образованием связей  $\text{—Ti—O—Si—O—}$ , повышает термо-

стойкость полимеров и улучшает их механические и другие свойства.

На рис. 157 и 158 приведены термомеханические кривые для полисилоксанов и полиметаллосилоксанов, синтезированных Андриановым.

Андрианов и др. [96] получили боралюминийполисилоксаны, действуя трибутоксисилинием на бордиметилсилоксановые олигомеры по реакции



По мере увеличения  $n$  от 15 до 220 происходит повышение эластичности и теплоустойчивости полимеров.

Петрашко и Андрианов [97] исследовали термостойкость в атмосфере воздуха при  $400^{\circ}\text{C}$  ряда полиорганосилоксанов (полифенил-, полиэтил-, поливинил- и полиметилсилсесквиоксанов), содержащих алюминий, олово или титан, и нашли, что в случае фенильных и винильных силоксанов присутствие металлов снижает, а в случае метильных и этильных

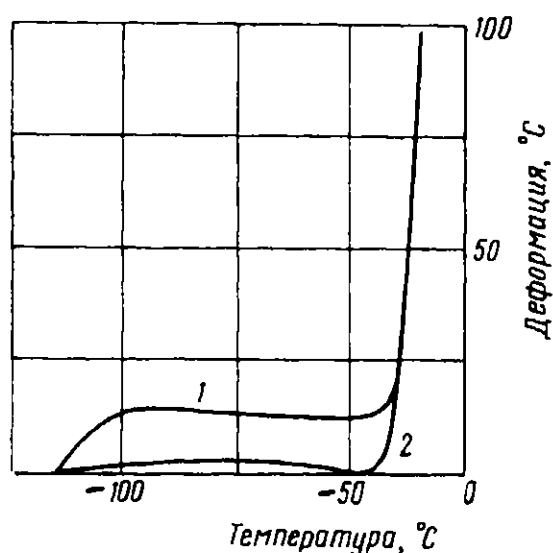


Рис. 157. Термомеханическая кривая полидиметилсилоксана [153].  
1 — быстрое охлаждение; 2 — медленное охлаждение

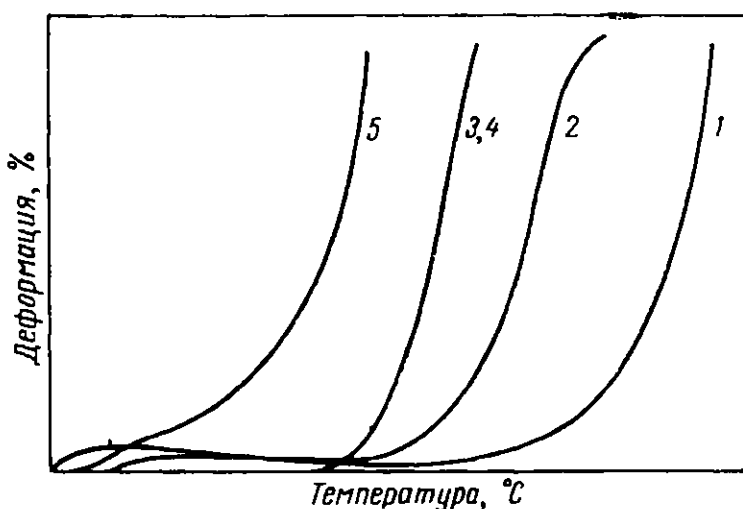
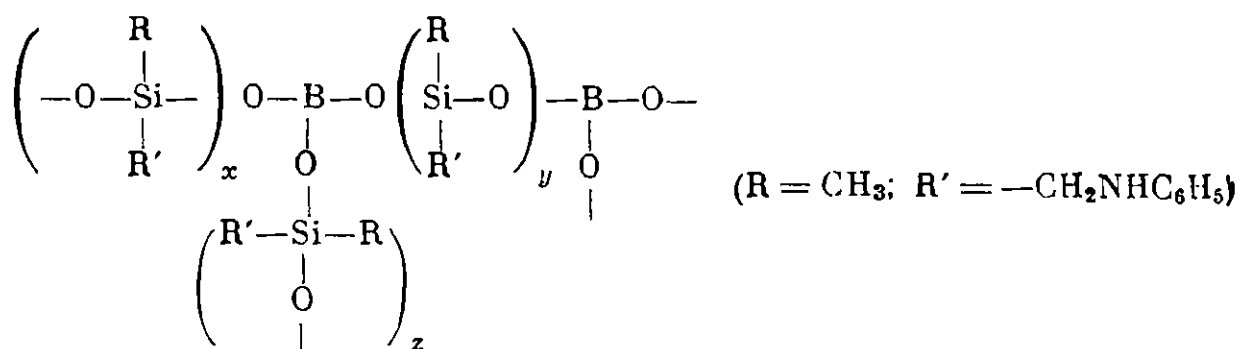


Рис. 158. Термомеханические кривые полиметаллоорганосилоксанов, содержащих металлы [153]:  
1 — кобальт; 2 — цинк; 3 — свинец; 4 — кальций; 5 — кадмий

силоксанов повышает устойчивость к окислению. Металлы по их возрастанию эффективности располагаются в следующий ряд для фенольных и винильных силоксанов: титан < олово < алюминий и в случае алкильных титан < алюминий < олово.

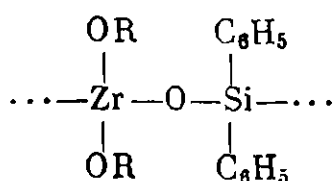
Полидиметилборсилоксаны обладают недостаточной гидролитической устойчивостью. Для повышения гидролитической устойчивости можно ввести в силоксановую цепь в качестве обрамляющих радикалов донорные группы.

С этой целью Андрианов и Ермакова [69] получили полиборметилфениламинометилсилоксаны строения:



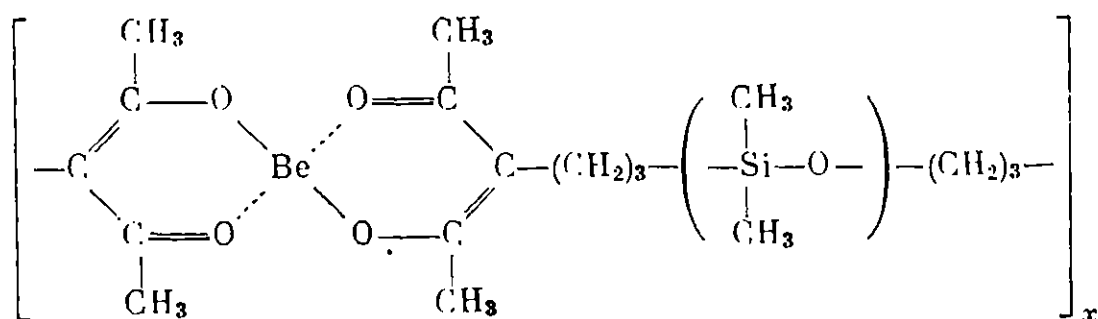
Полученные полиборметилфениламинометилсилоксаны устойчивы к действию воды.

Авилова и др. [99] получили полицирконоорганосилоксаны строения:



Хофер и др. [100] получили полиметаллоорганосилоксаны, в цепи которых металлы связаны координационными связями, действуя  $\alpha, \omega$ -дигид-

ридсиланами на 4,4-диацетилбутен-1 и затем проводя совместный гидролиз с диметилдихлорсиланом. Полимеры получены с такими металлами, как бериллий и алюминий. Они имеют строение:



Реакция обменного разложения фенилсилантриола с хромокалиевыми квасцами в водно-щелочной среде при 78° С приводит к образованию полихромфенилсилоксана, отличающегося высокой термостойкостью [101]. На рис. 159 показана потеря в весе при нагревании этого полимера.

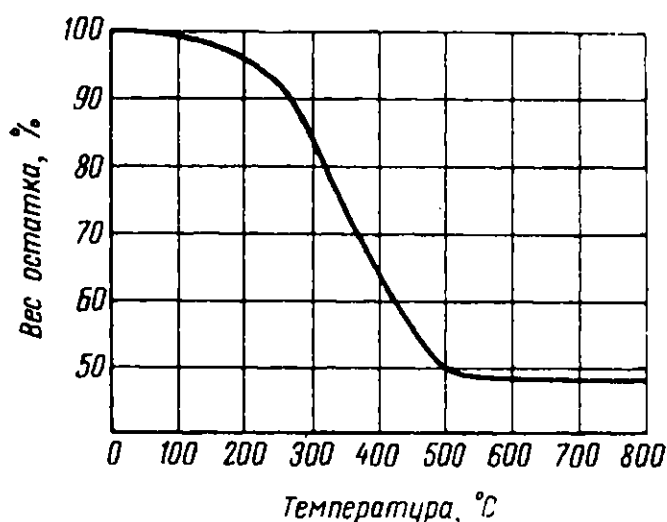
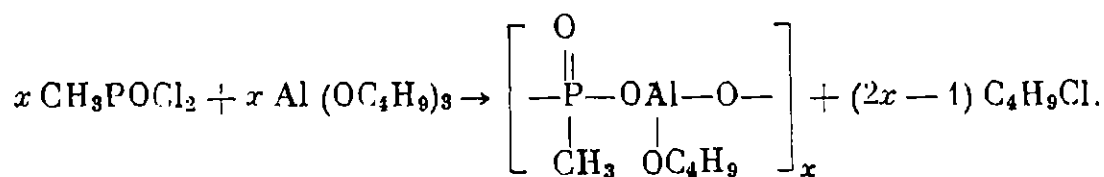


Рис. 159. Термогравиметрический анализ полихромфенилсилоксана [101]

Андреановым и др. [102—106] получены полиорганосилоксиалюмофосфаты путем реакции *трис*-(триэтилсилокси)алюминия с триэтилсилокси-фосфиновой кислотой, *трис*-(триэтилсилил)фосфатом или метил- и винил-фосфиновыми кислотами, а также полиорганофосфоралюмоксаны реакцией бутилата или этилата алюминия с хлорангидридом метилфосфиновой кислоты или ее диэтиловым, дибутиловым или дифениловым эфирами по реакции



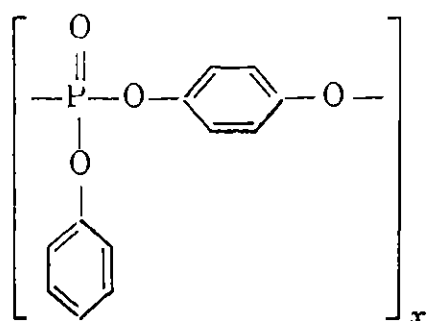
Этот полимер имеет температуру стеклования в области 60—70° С. Сначала образуются плавкие и растворимые продукты, далее превращающиеся в нерастворимые, но плавкие полимеры.

### Фосфорсодержащие полимеры

Среди полимеров, включающих атом фосфора в основное звено макромолекулы, мы встречаем немало термостойких полимеров различного строения. В противоположность этому полимеры, содержащие фосфор в боковых группах, обычно не отличаются высокой термостойкостью.

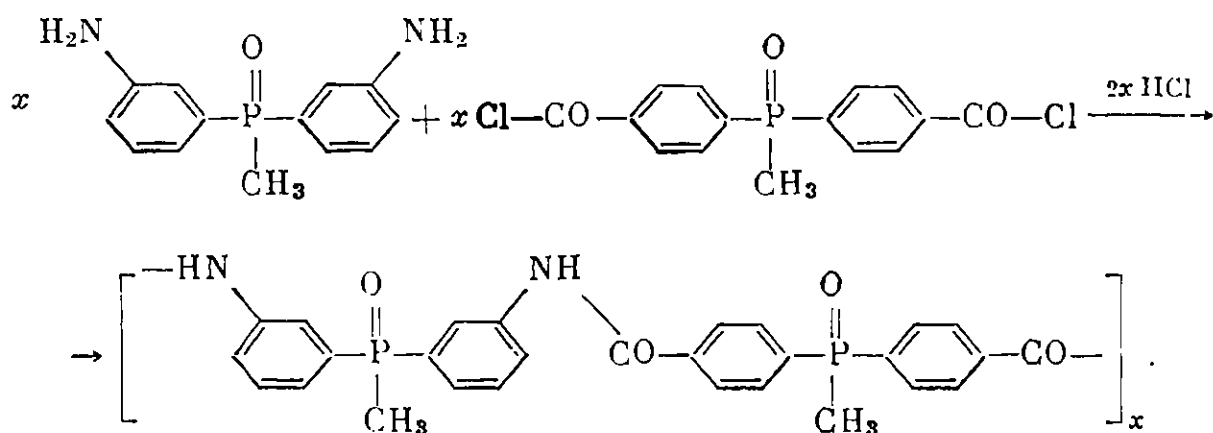
Ароматические полифосфаты, известные под названием форильных смол, являются весьма термостойкими в инертной атмосфере. Они имеют

следующее строение:



Циклические эфиры винилфосфиновой кислоты полимеризуются в присутствии воды, образуя соответствующие полиэфиры [107]. Эти полиэфиры легко структурируются, образуя «сшитые» полиэфиры, размягчающиеся при температуре около 200° С.

Ряд полиамидов, содержащих фосфор, был получен путем поликонденсации окиси (*м*-аминофенил)фосфина с хлорангидридами дикарбоновых кислот по реакции [108]



Температуры плавления полученных фосфорсодержащих полимеров зависят от структуры дихлорангидрида кислоты: так, полиамид адипиновой кислоты размягчается при 141° С, себациновой — 133° С, терефталевой — 290° С и окиси метилди-(*п*-карбоксифенил)фосфина — 320° С. Все они являются негорючими веществами [108].

Полибензимидазолы, содержащие в звене атом фосфора, были получены Коршаком и сотр. [31, 109]. Они являются термостойкими веществами,

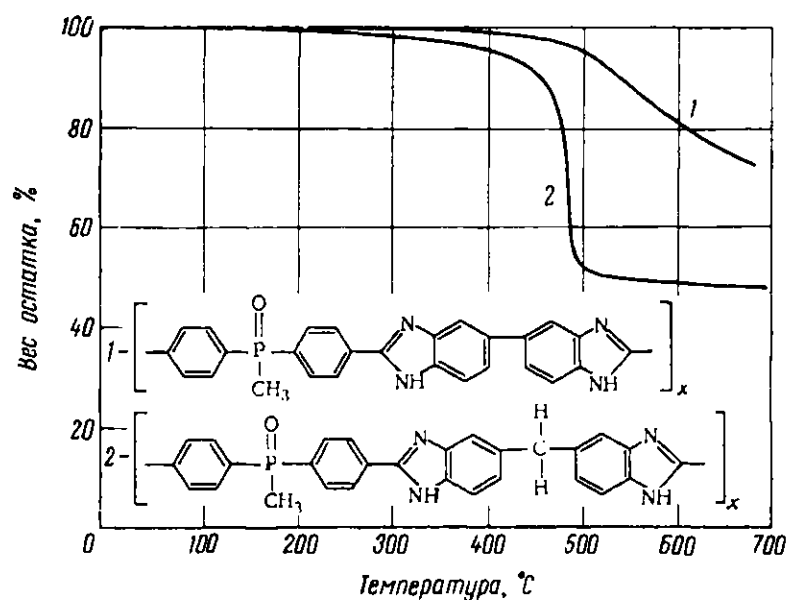
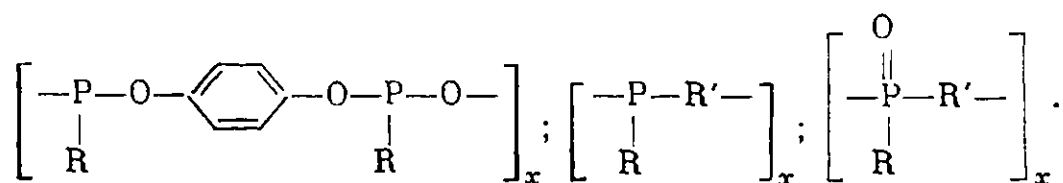


Рис. 160. Динамический термогравиметрический анализ фосфорсодержащих полибензимидазолов [100, 109]

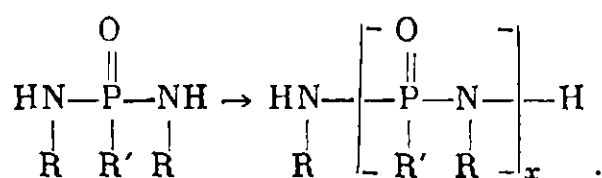
как это видно по данным термогравиметрического анализа, приведенным на рис. 160.

Остановимся вкратце на описании полимеров, содержащих Р—О- и Р—С-связи, следующего строения [110]:



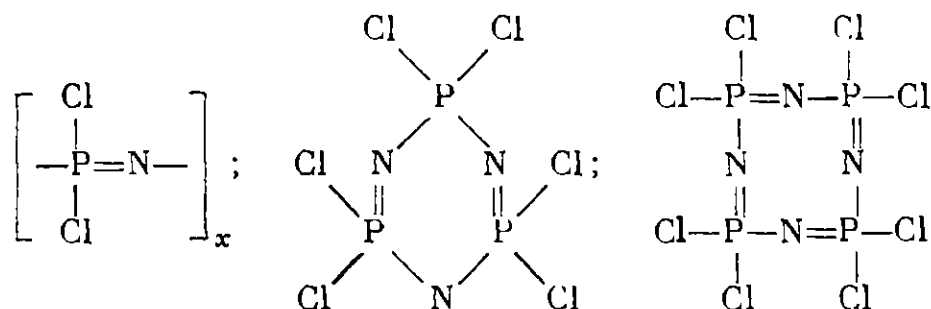
В случае соединений, где R и R' — фенильные радикалы, полимеры устойчивы на воздухе при 300°С, недостатком их является низкий молекулярный вес. При замене Р на As устойчивость полимера сохраняется при 300°С в вакууме.

Термостойкость до 300°С имеют полимеры из диамида, бис-метиламида и бис-диэтиламида фенилфосфиновой кислоты, причем заместитель у азота оказывает лишь небольшое влияние на термостойкость. Однако замена фенильной группы у азота на метил сильно уменьшает термостойкость [111]. Реакция образования этих полимеров протекает по уравнению



Полифосфонитрилхлорид был впервые получен Вихельхаузом [112] в 1870 г. Значительная термостойкость и наличие эластических свойств являются причиной неослабевающего интереса к полифосфонитрилхлориду и различным его органическим производным.

Соединения, содержащие Р—N-связи, существуют в линейной, тримерной и тетрамерной форме следующего строения:



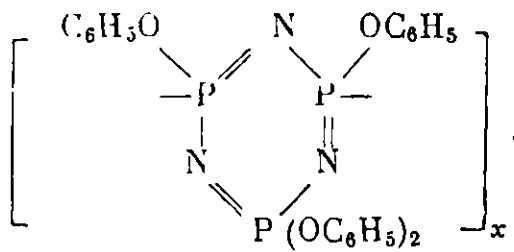
Циклические структуры при нагревании до 300°С переходят в каучукоподобный полимер, имеющий линейную структуру. Эти полимеры гидролитически неустойчивы, что является их недостатком. Были получены полимеры, исходя из полифосфонитрилхлорида, у которого атомы хлора замещены на феноксигруппы [113]. Этот полимер способен отверждаться с помощью гексаметилентетрамина (5—12%). Отвержденный, сшитый полимер не горит и устойчив при продолжительном нагревании на воздухе при 260°С. При нагревании до 370°С в течение 3 час. потери в весе не превышают 2%.

Неотвержденный полимер растворим в большинстве полярных растворителей. Отличается высокой радиационной устойчивостью, превосходя в этом отношении фенол-формальдегидные полимеры.

Описан новый способ получения циклоцепных полимеров, содержащих фосфонитрильные циклы [113]. Исходными продуктами являются, получаемый из трифосфонитрилхлорида действием фенолята натрия, тетрафеноксидихлортрифосфонитрил, который дальнейшей обработкой этилатом натрия превращают в тетрафеноксидиэтокситрифосфонитрил и далее нагревают с тетрафеноксидихлортрифосфонитрилом. При этом отщепляется хлористый этил и образуется термопластичный полимер, основная цепь кото-



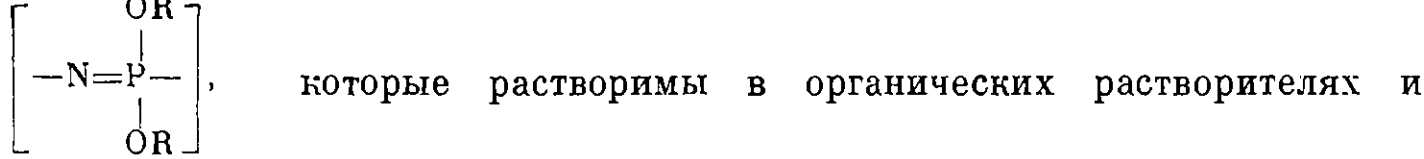
рого состоит из шестизвенных колец:



При добавлении трифенокситрихлортрифосфонитрила к исходным веществам получается термореактивная смола [113]. Если вместо этоксигрупп трифосфонитрил содержит первичные аминные группы, то образуется полимер, в котором фосфонитрильные кольца связаны атомами азота. Описаны также полимеры, в которых четырехзамещенные фосфонитрильные кольца связаны остатками гидрохинона; эти полимеры гибки и упруги.

Продукты реакции двухатомных фенолов с трифосфонитрилхлоридом могут быть получены как в плавком состоянии, так и в виде неплавких трехмеров [114].

С помощью реакции в растворе полифосфонитрилхлорида с алкоголями спиртов и фенолов получены эфиры фосфонитрила, строения



устойчивы к действию воды [115]. В табл. 99 приведены температуры стеклования полученных эфиров.

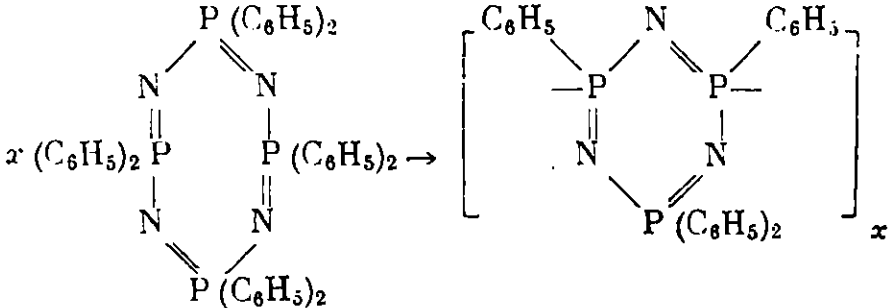
Т а б л и ц а 99

Свойства эфиров фосфонитрила [115]

R—	CH <sub>3</sub> —	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —
Температура стеклования	—76	—94	—66	—8

При действии трифторэтилового спирта на полифосфонитрилхлорид образуется полифосфонитрилтрифторэтилат, представляющий собой серовато-белый каучук, стойкий к холодной воде и теряющий в весе 5% при нагревании на воздухе до 200° С [116]. Он плавится при 240° С.

При нагревании октафенилтетрафосфонитрила до 400—500° С образуется полимер, представляющий собой нерастворимый в обычных растворителях продукт, не плавящийся до 400° С [117]:



При реакции дифенилсиландиола с трифосфонитрилхлоридом образуются продукты, способные отверждаться при нагревании [114].

Металлсодержащие полимеры

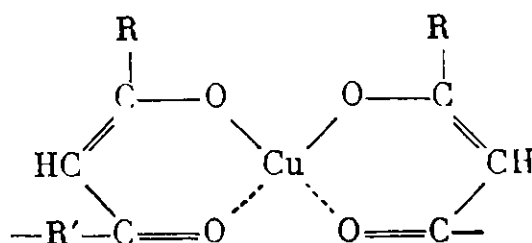
Аронхейм [118] в 1879 г. впервые получил металлсодержащий полимер — полидифенилстаннанооксид. В 1914 г. [119] были получены полиорганоалюмоксаны. Однако эти работы не привлекли внимания к этой обла-

сти полимеров и только в последнее время можно отметить появление интереса к металлсодержащим полимерам. Появился ряд исследований, показавших принципиальную возможность получения ряда металлсодержащих полимеров, и наметились некоторые перспективы их практического применения. В числе этих исследований следует прежде всего отметить фундаментальные работы Андрианова, показавшего еще в 1947 г. возможность получения полиорганосилоксанов, а затем распространившего эти исследования на большое число других металлов [90, 94—97, 101—106, 120]. Большую роль в развитии этого направления сыграли также исследования в области координационных полимеров, особенно полимеров, включающих атом железа в виде ферроценовых группировок. Металлсодержащие полимеры в настоящее время представляют большую группу веществ с разнообразными свойствами. Успехи в этой области нашли свое отражение в ряде обзоров и монографий [36, 56, 58, 121—123]. Поэтому здесь мы ограничимся рассмотрением лишь тех представителей этого класса, которые отличаются высокой термостойкостью. Простейшими представителями этого типа являются ацетилениды.

Полимерные ацетилениды меди были получены из аммиачного раствора меди и таких бис-ацетиленов, как *n*-диэтинилбензол, эйкозадиин-1,19 и ацетилен [124]. Ацетиленид меди взрывает в сухом состоянии при нагревании. Ацетиленид *n*-диэтинилбензола является устойчивым веществом, не разлагающимся до 200° С, а ацетиленид эйкозадиина-1,19 — серовато-голубой порошок, плавящийся при 139—140° С.

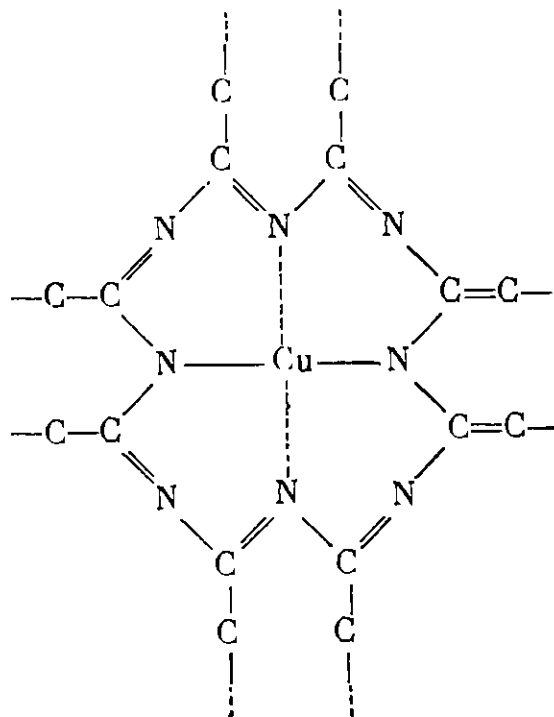
Получены многочисленные внутрикомплексные (хелатные) полимеры таких металлов, как медь, бериллий, цинк, кадмий, цирконий, хром, кобальт, никель, железо и др. [121—123].

В качестве лигандов, связанных с этими металлами, широко используются различные тетракетоны, с которыми получены координационные полимеры следующего строения:

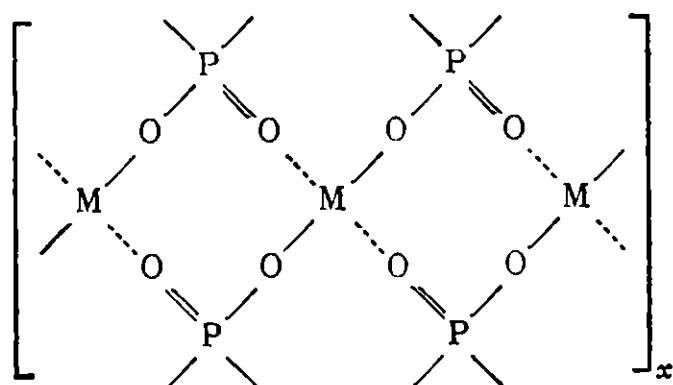


Они представляют собой окрашенные в разные цвета порошки, разлагающиеся при 250—400° С. Все они нерастворимы, за исключением соединений бериллия и цинка [121].

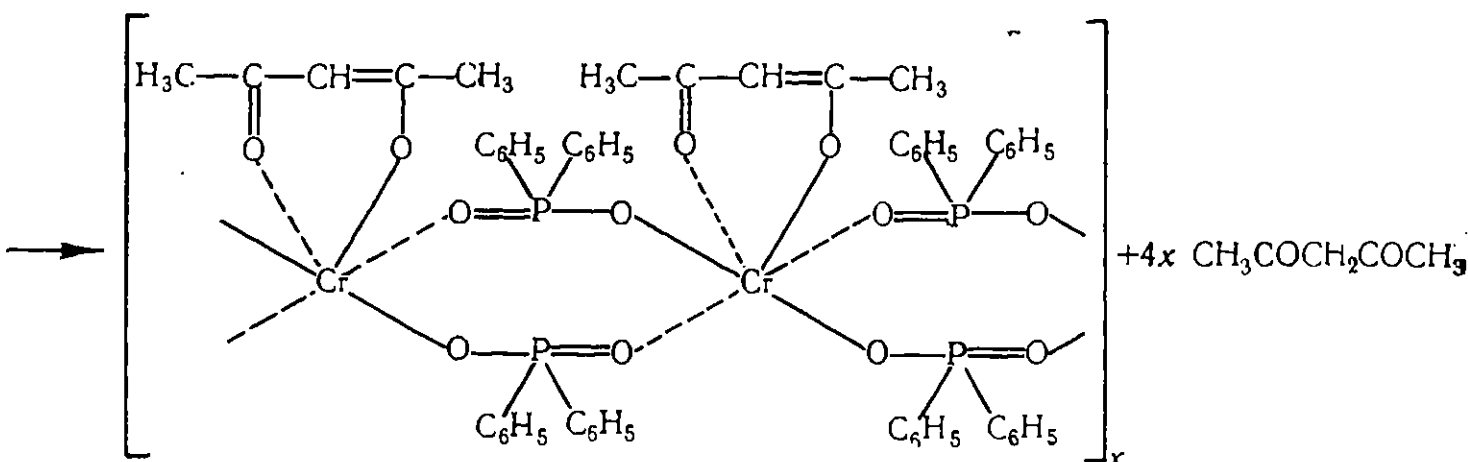
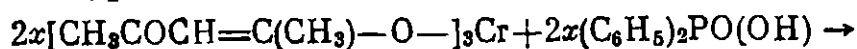
Очень интересны координационные полимеры меди и тетрацианэтилена, полученные Берлиным и сотр. [125]. Они являются неплавкими черными порошками паркетного строения:



Полимеры с неорганической главной цепью, содержащие бериллий, цинк, медь и хром, получили Блок и др. [126] действием на соли этих металлов дифенилфосфиновой кислоты. Они имеют строение:



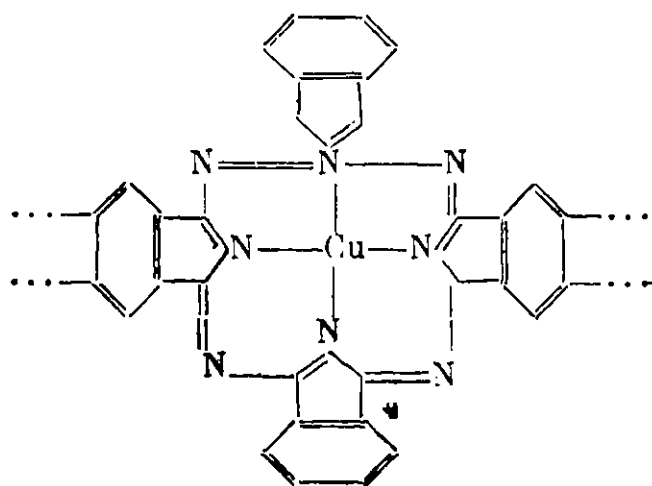
Так, в результате реакции ацетилацетоната хрома с дифенилфосфиновой кислотой при нагревании Блок и др. [126] получили координационные полимеры хрома по уравнению



Растворимые в хлороформе фракции имеют мол. вес 10 870.

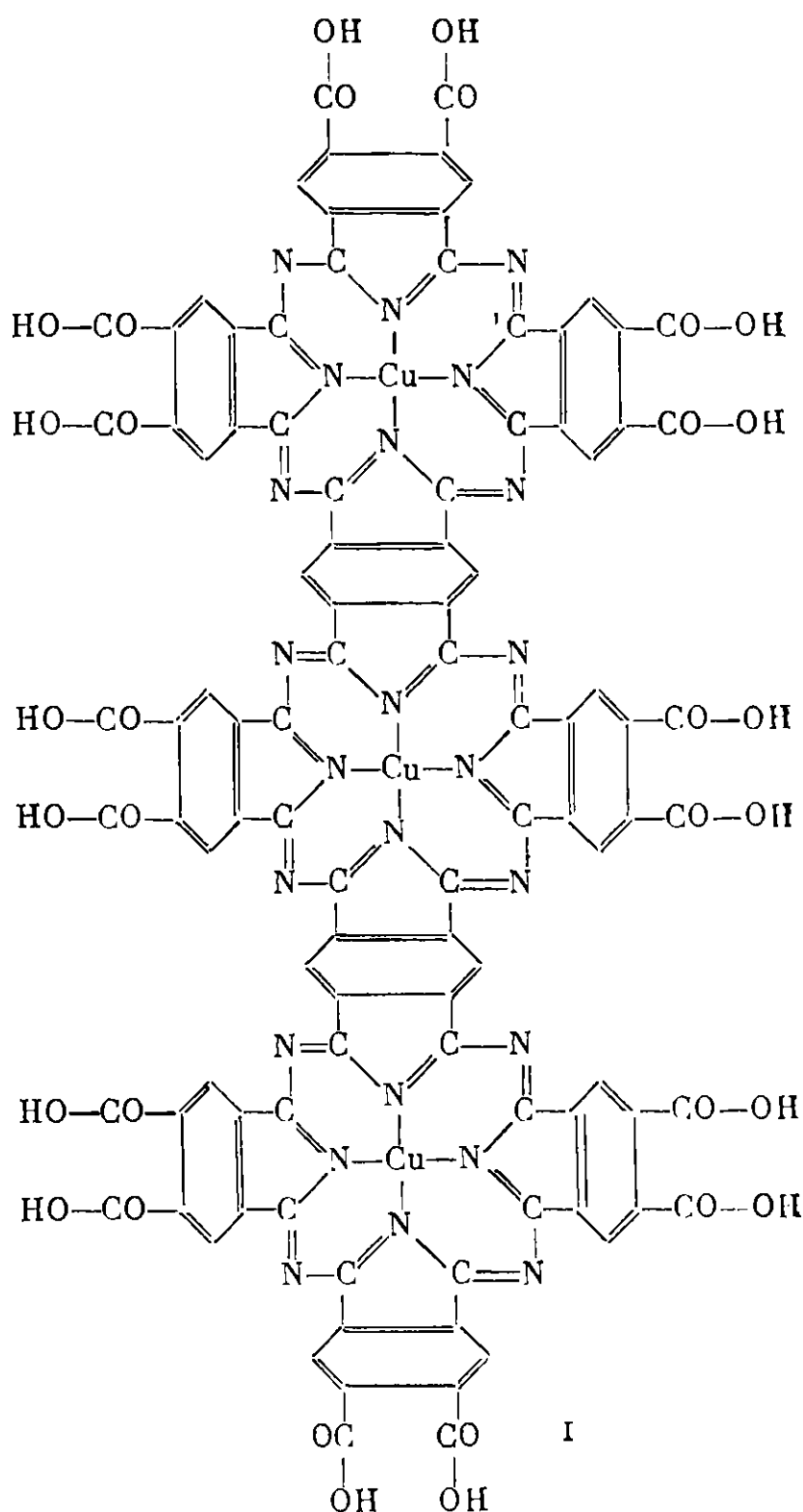
С помощью термогравиметрического анализа найдено, что этот полимер начинает разлагаться при 296—300° С. Поскольку ацетилацетонат хрома начинает разлагаться при 250° С, то, вероятно, распад полимера начинается с отщепления ацетилацетонатных групп. Аналогичный полимер бериллия разлагается при 530° С, цинка — при 495° С, меди — при 293° С, кобальта — при 400° С.

Фталоцианиновые полимеры меди являются очень термостойкими веществами [127—132]. Их строение схематически выражается следующей формулой:



Они разлагаются в вакууме при температуре, лежащей выше  $350^{\circ}\text{C}$ , а на воздухе при  $250^{\circ}\text{C}$ .

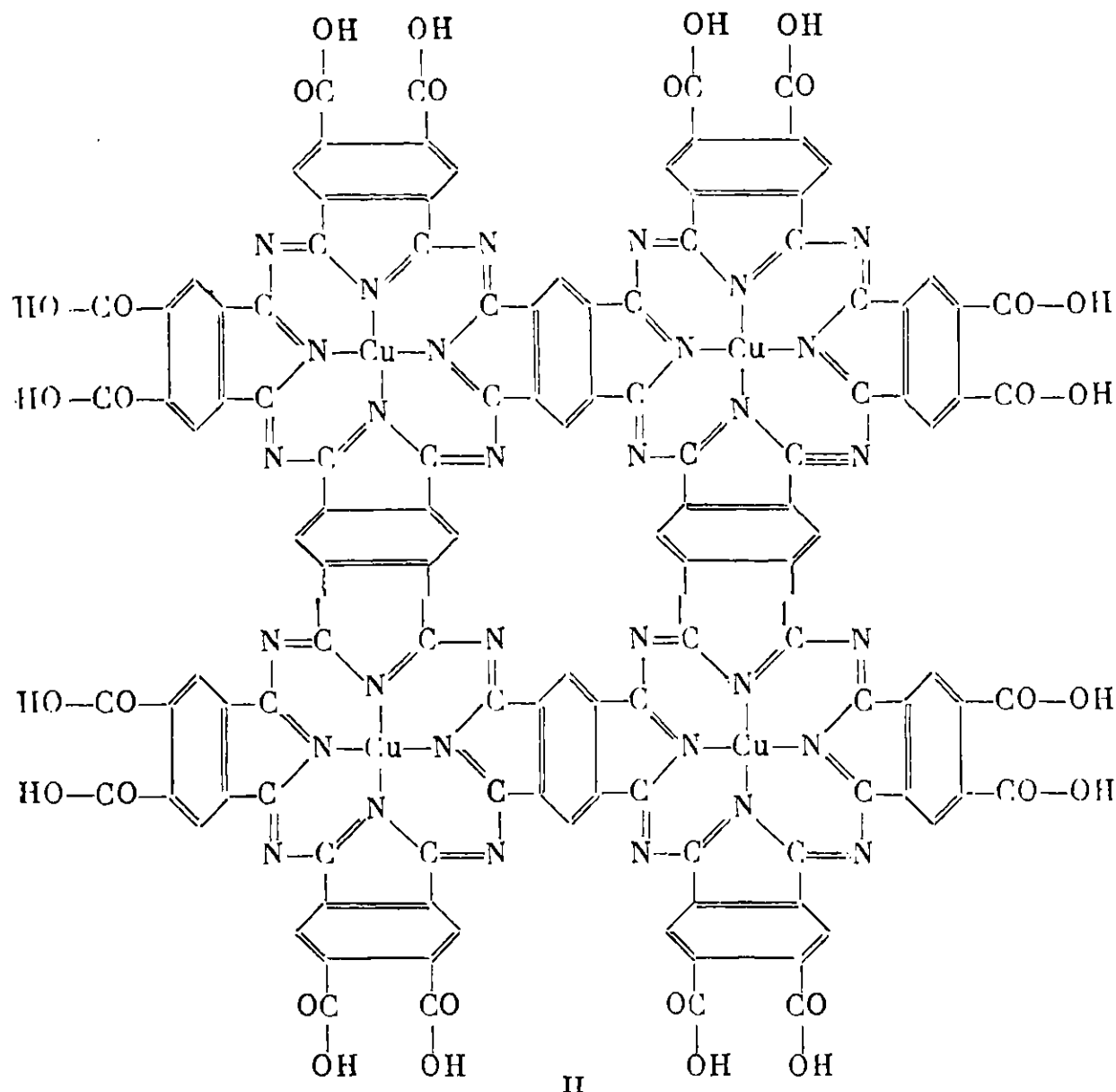
При нагревании смеси пиромеллитового ангидрида с хлоридом меди и мочевиной были получены линейные полимеры фталоцианина меди, имеющие структуру:



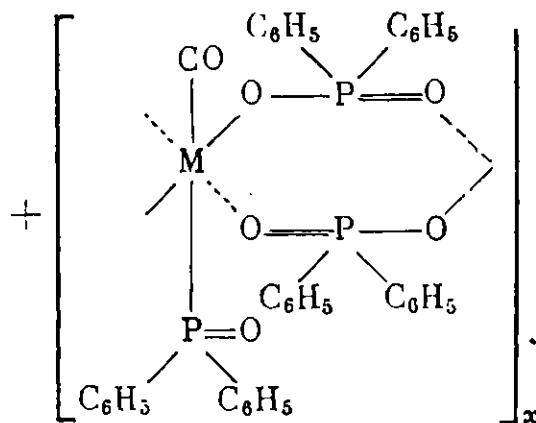
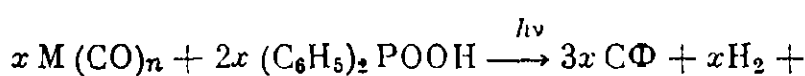
Возможно также образование сложного полимера II со структурой из сдвоенных колец (см. стр. 356), однако подтвердить эту структуру не удалось [127].

Коршак, Полякова и др. [187] получили координационные полимеры марганца и железа действием *n*-толуолсульфокислоты на карбонилы марганца или железа.

Поделл и Лапалукки [133] получили координационные полимеры при реакции карбониллов металлов с В-дикетонами или 8-оксихинолином. Особенно интересные термостойкие координационные полимеры были получены этими авторами взаимодействием карбониллов железа или хрома.

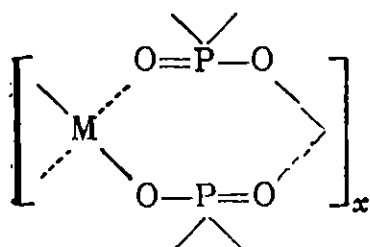


с дифенилфосфиновой кислотой при облучении УФ-лучами, протекающей по уравнению:



Полимер хрома нерастворим в воде и концентрированной соляной кислоте и устойчив до температуры 360°С. Полимеры, содержащие железо, не разлагаются до 305°С.

Полимерный ди-*n*-бутилфосфинат Co(II) был получен из CoCl и ди-*n*-бутилфосфината натрия в водном растворе при 60°С [134]. Полимерди-*n*-бутилфосфината цинка был получен при встряхивании бензольного раствора ди-*n*-бутилфосфиновой кислоты с водным раствором ацетата цинка [134]. Строение полимеров следующее:



(M = Co(II) или Zn(II)).

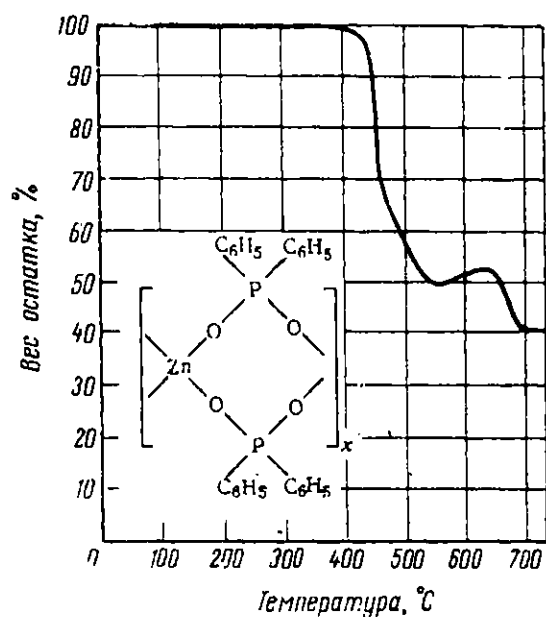


Рис. 161. Динамический термогравиметрический анализ полимерного дифенилфосфината цинка

Скорость нагревания 3,7 град/мин

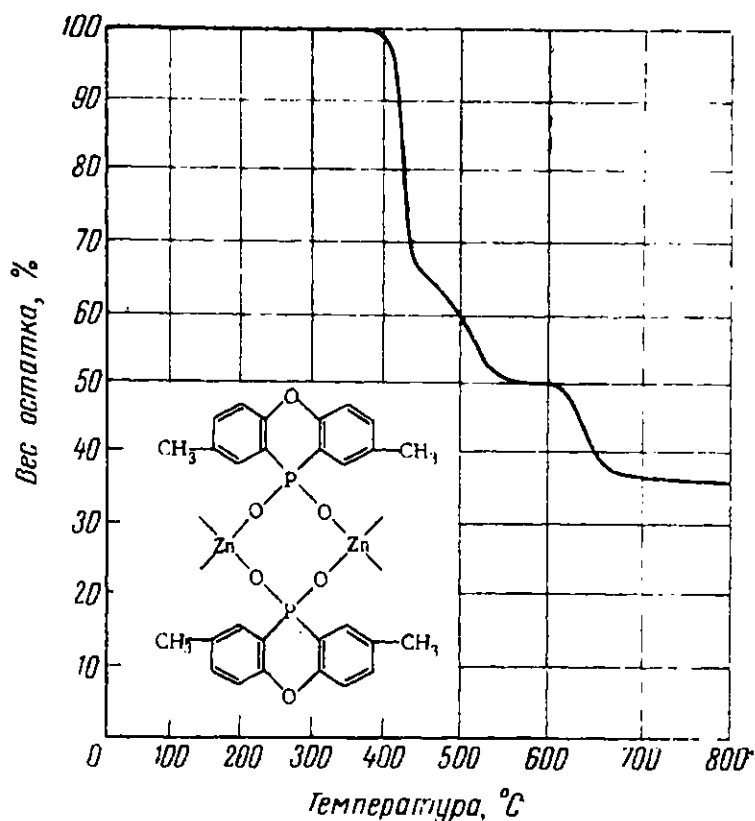
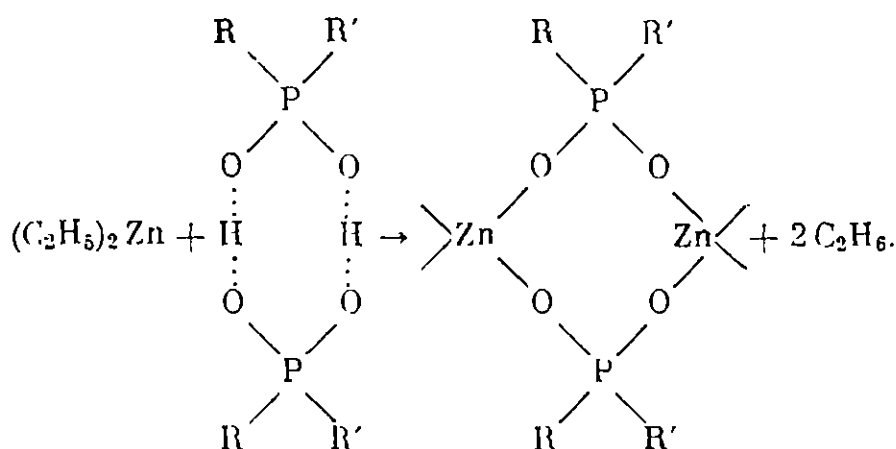


Рис. 162. Динамический термогравиметрический анализ полимерного ди-(4,8-диметилфеноксфосфината) цинка

Скорость нагревания 4 град/мин

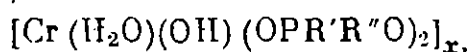
Исследование кристаллических порошков показало, что дибутилфосфинаты кобальта и цинка изоморфны. Из раствора в бензоле из них получены волокна [134].

Розе [135] получил полимерные фосфинаты цинка по реакции, в которой исходным является димеризованная фосфиновая кислота и диэтилцинк:



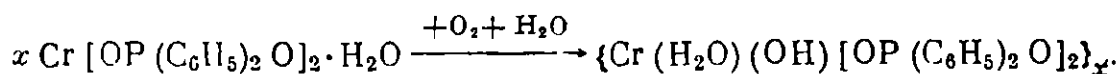
Молекулярный вес  $\{\text{Zn}[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{O})_2]\}_x$ , измеренный осмометрически, лежит в интервале 2500—35 000. Эти полимеры растворимы в бензоле и хлороформе. На рис. 161 и 162 приведены данные термогравиметрического анализа двух полифосфинатов цинка [135, 188]. Как видно из этих рисунков, дифенилфосфинаты цинка отличаются большой термостойкостью и начинают разлагаться при 450° С, в то время как диметилфеноксифосфинаты цинка начинают изменяться при 420° С.

Фирмой Penusalt Chemicals Co (США) получены линейные координационные полимеры общей формулы:

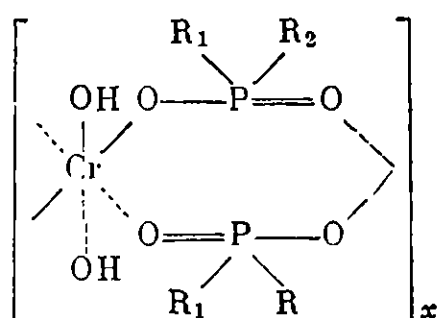


где R' и R'' — фенильные или метильные радикалы [136]. Сначала из ацетата хрома(II) действием калиевой соли дифенилфосфиновой кислоты получали дифенилфосфинат хрома. Далее дифенилфосфинат хрома(II),

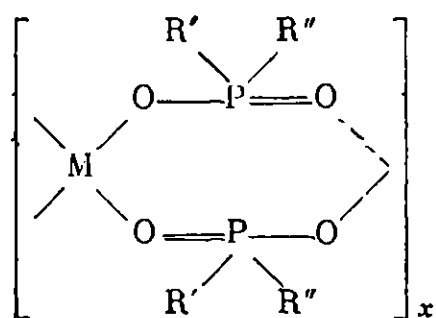
суспензировали в воде и окисляли воздухом до фосфината хрома(III) по реакции



Полимер растворим в бензоле и хлороформе и образует пленки. Строение полимера следующее:



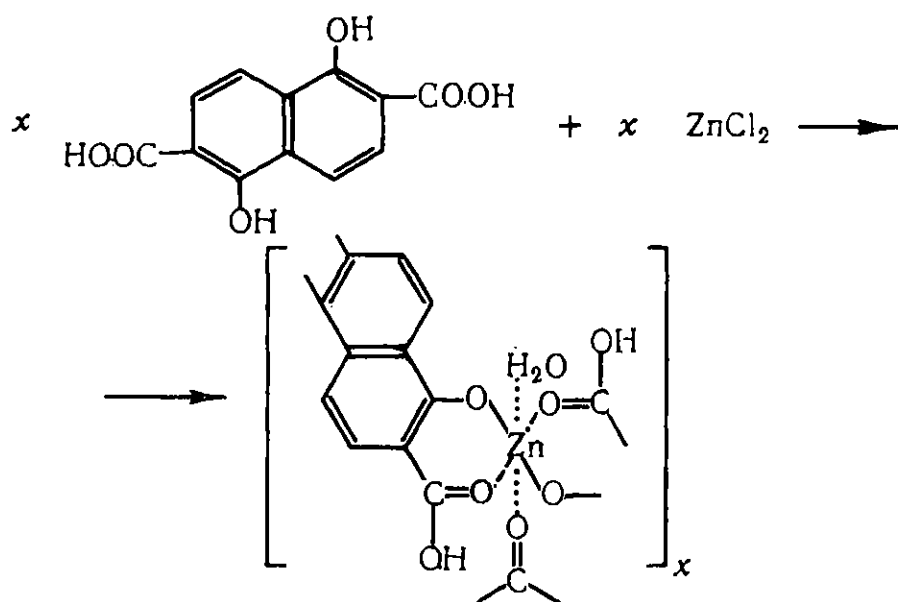
Термогравиметрический анализ показал, что начало потери в весе происходит при 375°С в сухом азоте и при 350°С в сухом воздухе, а во влажном воздухе при 335°С. Были получены аналогичные Zn- и Co-координационные полимеры следующего строения:



(M = Zn(II) или Co(II); R' и R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> или CH<sub>3</sub>).

Термогравиметрический анализ этих полимеров показал, что температура начала разложения этих полимеров лежит выше 400°С. Они способны образовывать волокна и пленки [136].

Томио [137] получил координационные полимеры 1,5-диоксинафталин-2,6-дикарбоновой кислоты с Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в водной среде:



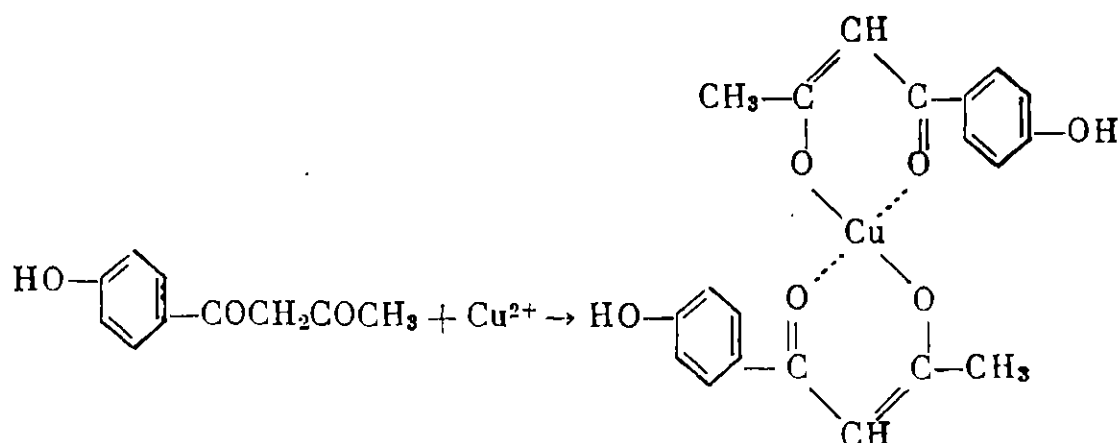
В этом случае цинк имеет координационное число шесть.

Полимер с никелем содержит четыре моля воды на звено полимера. Полимер с цинком является наиболее термически устойчивым — он теряет в весе при 400°С только 75%, в то время как полимер с никелем теряет 80,1% при 330°С, а полимер с железом теряет 82,4% при 330°С.

Этот автор получил также координационные полимеры тория и урана с пиромеллитовой кислотой и тория с 2,3,6,7-нафталин-тетракарбоновой кислотой [137]. В этом случае координационные полимеры как пиромеллитовой, так и нафталинтетракарбоновой кислот более устойчивы, чем полимеры 1,5-диоксинафталин-2,6-дикарбоновой кислоты. Координацион-

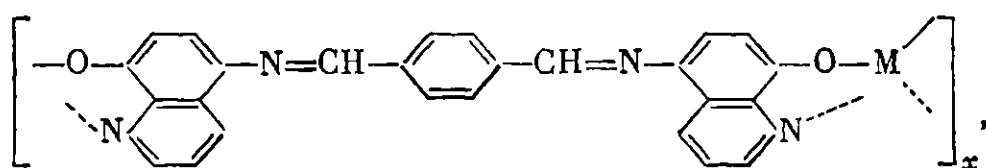
ный полимер пиромеллитовой кислоты с торием при 520° С теряет в весе 45 %, а полимер с ураном при 400° С теряет в весе 29 %. Полимер на основе 2,3,6,7-нафталинтетракарбоновой кислоты с торием при 450° С теряет в весе только 35 %. Все эти полимеры нерастворимы.

Новый способ получения координационных полимеров нашли Джонес и др. [138]. В качестве исходных веществ для получения полимеров они использовали продукты взаимодействия *n*-оксибензоилацетона, 4-окси-3-метилбензоилацетона или 1-*n*-оксифенил-1,3-пентандиона с солями меди, магния, цинка, алюминия и бериллия:



Полученные соединения далее конденсируют с эпихлоргидрином и получают эпоксидные полимеры.

Горовиц и др. [139] получили координационные полимеры, исходя из 5,5'-*n*-фенилен-бис-(азометин)ди-8-хинолинола с Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> общего строения:



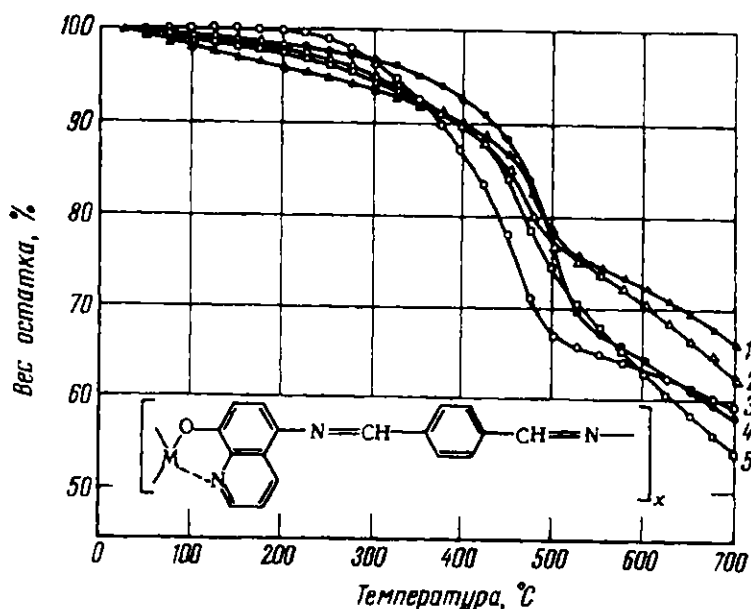
где М — ион металла.

Полученные полимеры являются окрашенными порошками, нерастворимыми в обычных растворителях. Термогравиметрический анализ полученных полимеров приведен на рис. 163. Из этого рисунка видно, что даже при 700° С в полимере содержится не менее половины органического вещества.

На рис. 164. показано, как изменяется температура распада полимеров этого типа от атомного номера металла [139]. Как видно, минимум приходится на полимеры, содержащие медь.

Рис. 163. Изотермический термогравиметрический анализ координационных полимеров 5,5'-*n*-фенилен-бис-азометин)-ди-8-хинолинола с металлами [138]:

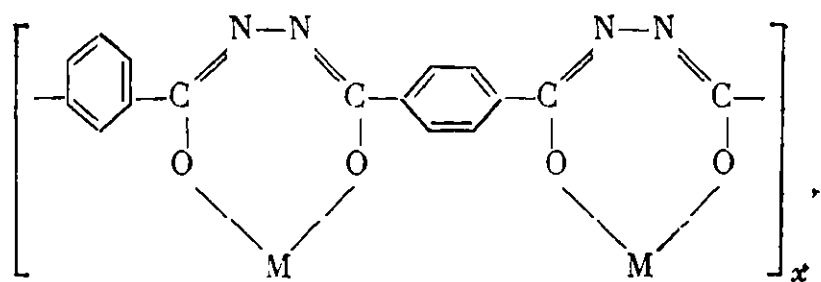
1 — марганец; 2 — кобальт;  
3 — медь; 4 — никель; 5 — цинк



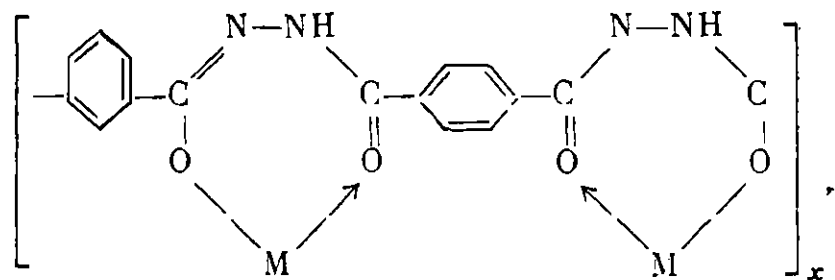
Фразер и Валленбергер [140] получили хелатные соединения действием на полигидразиды растворами солей металлов: Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>,



$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Реакция проводилась с полигидразидом изофталевой кислоты и со смешанным полигидразидом изофталевой и терефталевой кислот (1:1), в растворе диметилсульфоксида или смеси последнего с диметилформамидом или диметилацетамидом. Строение хелатных соединений в случае ионов двухвалентных металлов следующее:



а в случае одновалентных:



где М — ион металла.

Полимерные хелаты могут быть получены также в виде волокна. Для этого сначала из полигидразида получали волокно, а затем готовые волокна пропускали через раствор соли металла. Были получены пленки из раствора хелатного полимера в диметилацетамиде или из раствора полигидразида.

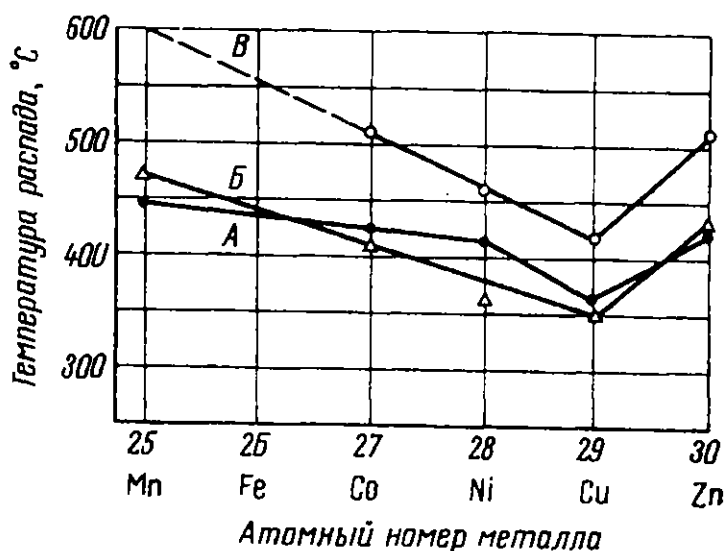
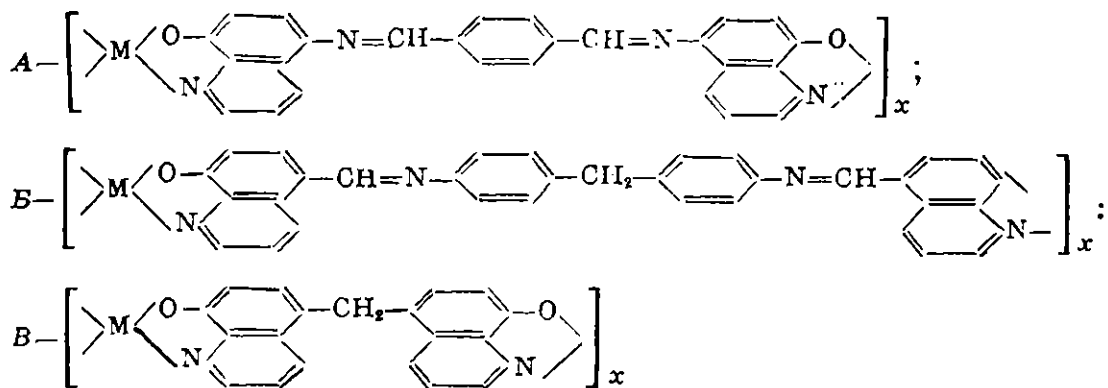


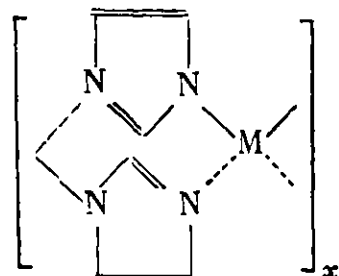
Рис. 164. Зависимость температуры разложения (термостойкости) от атомного номера металла для следующих координационных полимеров [139]:



Хелатные полимеры из полиизофталилгидразида плавятся выше  $350^\circ\text{C}$ , а из полиизофталилтерефталойлгидразида плавятся выше  $400^\circ\text{C}$ . Термостойкость хелатов ртути низкая. Они разлагаются с выделением металли-

ческой ртути уже при 250° С на воздухе. Хелатные полимеры остальных металлов при температуре, превышающей 350° С, разлагаются менее чем через час.

Броун и др. [141] получили координационные полимеры меди, цинка и кобальта с имидазолом строения:



(M = Cu, Zn или Co).

Эти полимеры плавятся при следующих температурах: медь — 278—279° С (разл.); цинк — не плавится до 360° С; кобальт — не плавится ниже 360° С. На рис. 165 приведены термограммы этих полимеров. Наиболее термостойкими являются полимеры цинка. Они начинают разлагаться выше 400° С на воздухе.

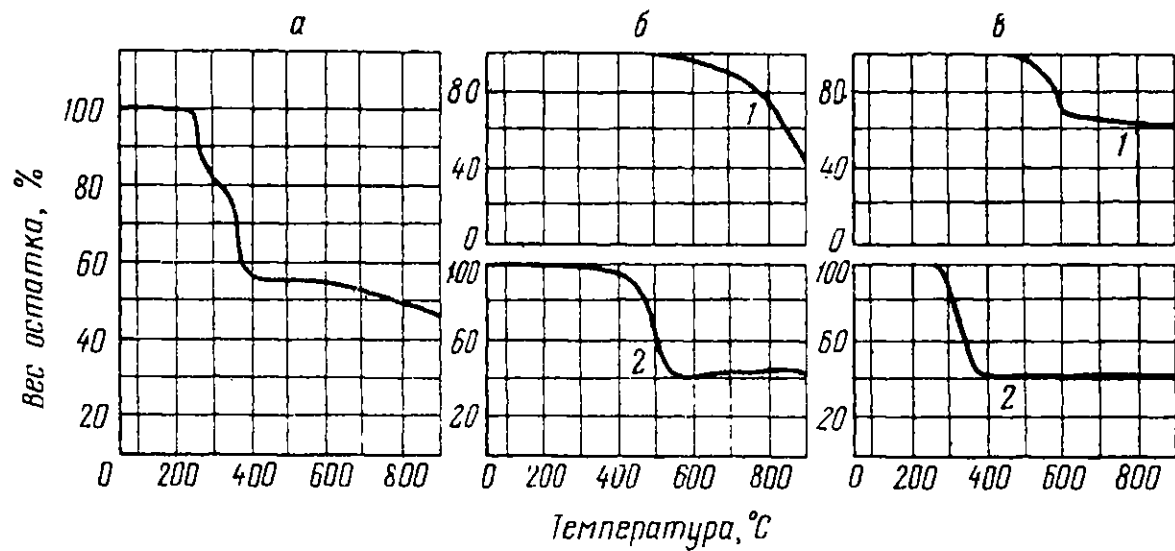
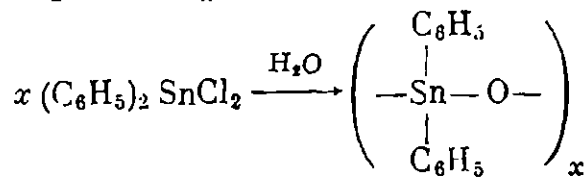


Рис. 165. Изотермический термогравиметрический анализ металлических комплексов имидазола [141]:

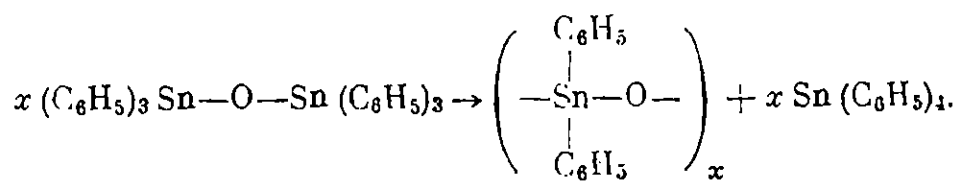
а — поли-бис-(имидазолят)-Cu(II), кривая снята в атмосфере азота;  
 б — поли-бис-(имидазолят)-Zn(II), кривая 1 снята в атмосфере азота, кривая 2 — в атмосфере воздуха;  
 в — поли-бис-(имидазолят)-Co(II), кривая 1 снята в атмосфере азота, кривая 2 — в атмосфере воздуха

Полимерные диалкил- и диарилоловооксиды представляют собой термостойкие соединения [142]. Они получаютcя двумя способами:

1) гидролизом дихлорида дифенилолова

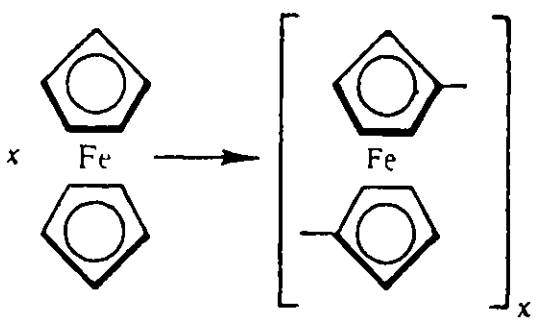


2) перегруппировкой окиси бис-трифенилолова:



Полидиалкил- и полидифенилоловооксиды представляют собой твердые хрупкие вещества с высокими температурами плавления. Окись дифенилолова  $[-(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{Sn}-\text{O}-]_x$  плавится при 350—370° С (разл.). Окиси диметил-, дибутил- и диоктилолова плавятся с разложением, соответственно при 370—400, 320—330 и 285—295° С.

Полиферроценилен получен посредством реакции полирекомбинации из ферроцена [143]:



Полиферроценилен представляет собой коричневый порошок, размягчающийся при 400°С и обладающий полупроводниковыми свойствами [144, 145].

Ряд ферроценосодержащих полиуретанов, полиамидов и других полимеров были получены Огавара и др. [146]. Температуры разложения этих полимеров приведены в табл. 100.

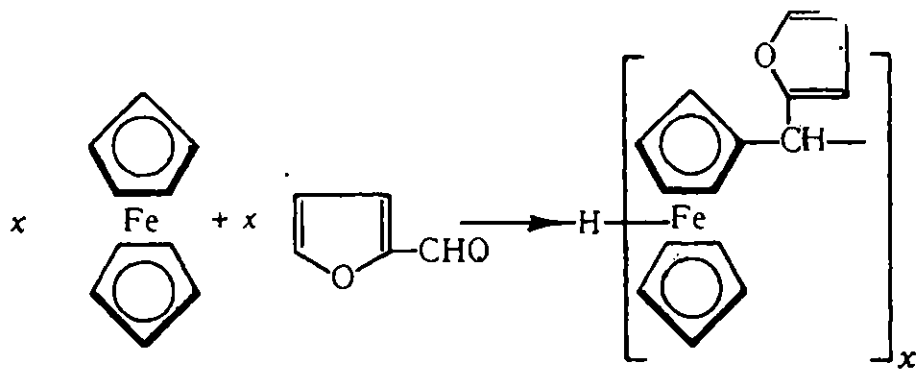
Т а б л и ц а 100

Ферроценосодержащие полимеры [146]

Производное ферроцена	Второй компонент	Цвет	Т. разл., °С
$\text{Fc}(-\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_4\text{NCO}$	Коричневый	185—210
$\text{Fc}(-\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$	Желтый	215—230
$\text{Fc}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$	То же	220—235
$\text{Fc}(-\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$	»	215—245
$\text{Fc} \left[ \begin{array}{c} -\text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_2$	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_4\text{NCO}$	Желто-коричневый	205—235
$\text{Fc}(\text{CONH}_2)_2$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	То же	220—300
$\text{Fc}(\text{CONH}_2)_2$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	Черный	220—300
$\text{Fc}(\text{CONH}_2)_2$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	Коричневый	130—220
$\text{Fc}(\text{CONH}_2)_2$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Черный	120—220
$\text{Fc}(\text{COCl})_2$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	Желтый	185—215
$\text{Fc}(\text{COCl})_2$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Желто-коричневый	170—210

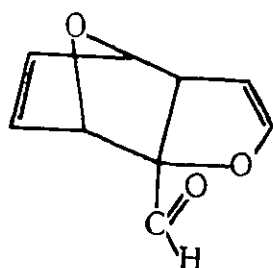
П р и м е ч а н и е. Fc — ферроцен.

При поликонденсации ферроцена с фурфуролом в присутствии хлористого цинка получены полимеры [147], образующиеся по уравнению:



При этом происходит также реакция Дильса — Альдера, т. е. присоединение фурфурола к фурильным боковым группам полимерной цепи, с об-

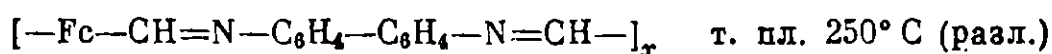
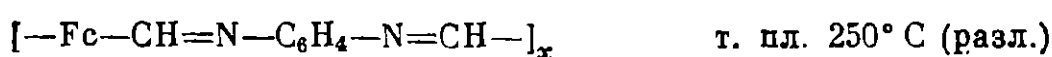
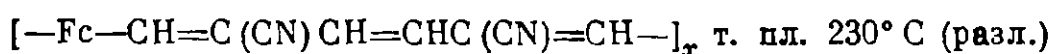
разованием таких боковых групп:



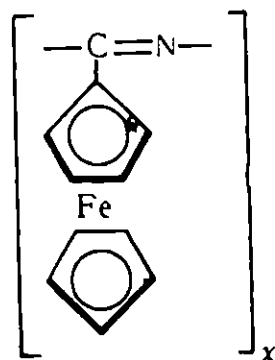
Смолы имеют высокую термостойкость до 300° С и представляют собой материал, интересный с точки зрения радиационной защиты [147]. Впервые поливинилферроцен был получен Аримото и Хавен [148].

Поливинилферроцен представляет собой твердый продукт, растворимый в бензоле, размягчающийся при 280—295° С [148].

Получены также следующие ферроценсодержащие полимеры, имеющие высокие температуры плавления [149]:



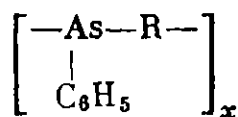
При нагревании амида ферроценкарбоновой кислоты получен полимер нитрила ферроценкарбоновой кислоты строения [150]:



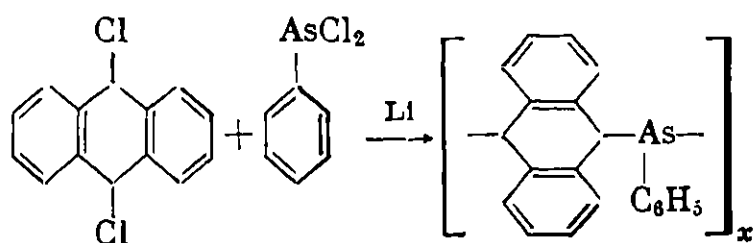
Он представляет собой черный порошок, который не плавится до 500° С.

До настоящего времени известно лишь небольшое число термостойких полимеров, содержащих мышьяк.

Мышьяксодержащие полимеры общей формулы



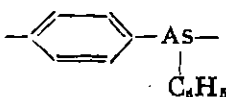
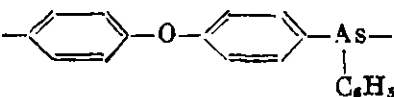
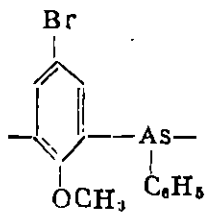
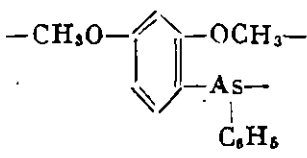
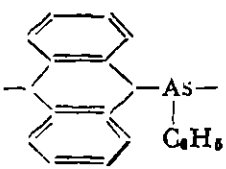
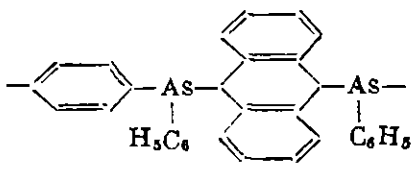
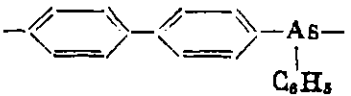
отличаются значительной термостойкостью. Ряд полимеров этого типа был получен Хобиным [151] из дилитиевых производных ароматических соединений действием на них ароматических хлорарсинов по реакции



В табл. 101 приведены температуры размягчения мышьяксодержащих полимеров, полученных Хобиным [151].

В обзоре Бекасовой [152] рассмотрено современное состояние химии мышьяксодержащих полимеров [152].

## Мышьяксодержащие полимеры

Формула звена	Т. размягч., °C	Литературная ссылка
	400	[151]
	180	[151]
	300	[151]
	220	[151]
	270	[151]
	280	[151]
	400	[151]

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Число неорганических полимеров, известных в настоящее время, очень велико [154—158]. Многие неорганические полимеры, а также различные их композиции имеют широкое применение на практике. Для иллюстрации достаточно упомянуть такие полимерные материалы, как глина, цемент, стекло, кварц, алмаз, слюда, асбест и многие другие. Применение некоторых из этих материалов исчисляется многими тысячами тонн и является основой многих отраслей промышленности, как, например, строительной, металлообрабатывающей, стекольной и многих других. Другие неорганические полимеры, как, например, алмазы и другие драгоценные камни, хотя и производятся в небольшом масштабе, играют важную роль в технике, так как они обладают уникальной твердостью и незаменимы в ряде областей техники и промышленности.

Неорганические полимеры в большинстве случаев обладают высокой теплостойкостью и поразительной термостойкостью.

Неорганические полимеры бывают двух типов: гомоцепные и гетероцепные [154].

## Гомоцепные неорганические полимеры

Гомоцепные неорганические полимеры состоят из атомов одного элемента. Они могут быть построены из атомов элементов III, IV, V и VI группы периодической системы. Их свойства приведены в табл. 102. Стабильность гомоцепных полимеров зависит от прочности связи между атомами данного элемента.

Т а б л и ц а 102

Неорганические гомоцепные полимеры [154, 155, 159]

Полимер	Группа периодической системы	Свойства полимера	
		т. пл., °С	плотность
Бор . . . . .	III	2300	3,3
Алмаз . . . . .	IV	1500 *	3,52
Германий . . . . .	IV	958	5,36
Графит . . . . .	IV	3500	2,25
Графитовая кислота . . . . .	IV	3500	1,76
Карбин (полиин) . . . . .	IV	2300 *	2,20
Кремний . . . . .	IV	1415	2,40
Полигерманы . . . . .	IV	—	—
Полисиланы . . . . .	IV	380	—
Политетрафторэтилен . . . . .	IV	327	2,2
Серое олово . . . . .	IV	—	5,8
Висмут . . . . .	V	271	9,8
Красный фосфор . . . . .	V	416 <sup>2*</sup>	2,30
Мышьяк . . . . .	V	817	5,73
Стеклообразный фосфор . . . . .	V	400 <sup>3*</sup>	2,26
Сурьма . . . . .	V	630	6,62
Черный фосфор . . . . .	V	550 <sup>3*</sup>	2,69
Селен . . . . .	VI	220	4,81
Теллур . . . . .	VI	450	6,24
Эластическая сера . . . . .	VI	112,8	2,01

\* Переходит в графит.

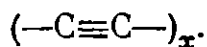
<sup>2\*</sup> Возгоняется.

<sup>3\*</sup> Переходит в красный.

Своеобразие неорганических полимеров заключается в том, что в отличие от органических высокомолекулярных соединений, среди которых преобладают линейные структуры, неорганические полимеры, в основном, имеют пространственное строение с трехмерной кристаллической решеткой и в большинстве своем относятся к гетероцепным полимерам. Такое различие, в первую очередь, обусловлено тем, что большинство элементов не обладает уникальной способностью углерода — образовывать длинные цепи, состоящие из атомов одного элемента.

Весьма термостойкими полимерами углерода являются алмаз, карбин и графит. Как известно, графит широко применяется для изготовления огнеупорных тиглей, высокотемпературной смазки. Из графита состоит высокотермостойкое графитизированное волокно, выдерживающее температуру 800° С. Бор также принадлежит к весьма термостойким полимерам. Кроме того, кристаллический бор по твердости уступает только алмазу. Недавно из бора изготовлено весьма термостойкое волокно [160]. Волокна из элементарного бора являются наиболее прочными и более жесткими (на единицу веса), чем все известные до настоящего времени волокна. Вместе с эпоксидами они могут быть использованы для изготовления корпусов ракет, в самолетостроительной, автомобильной и танковой промышленности, а также при строительстве подводных лодок [160].

Карбин, полученный из ацетилена [161, 162], представляет собой весьма термостойкую линейную модификацию углерода, строения:



Карбин является уникальным полимером, макромолекулы которого представляют собой совершенно прямые цепи.

### Гетероцепные неорганические полимеры

Гетероцепные неорганические полимеры представляют гораздо более многочисленную группу полимеров, в большинстве случаев пространственного строения. Наиболее распространенными среди них являются окислы, нитриды, карбиды, бориды и др. [154].

В табл. 103 приведены температуры плавления некоторых из них.

Т а б л и ц а 103

Температуры плавления некоторых гетероцепных неорганических полимеров

Элемент	Т. пл., °С			
	оксидов	нитридов	карбидов	боридов
Be	2528	2200	—	—
Mg	2760	—	—	—
B	—	1650	2450	—
Si	1710	—	2600	—
Ti	—	2930	3140	—
Zr	2680	2950	3530	3040
Hf	2770	—	3890	3250
V	—	2050	—	—
Nb	—	2300	3480	3000
Ta	—	3087	3880	3100
Ta } 80% *	—	—	4150	—
Zr } 20%	—	—	—	—
Ta } 80% *	—	—	4215	—
Hf } 20%	—	—	—	—

\* Сополимеры карбидов двух элементов.

Остановимся на некоторых полимерных гетероцепных неорганических соединениях подробнее. Из водной окиси магния были получены волокна, пригодные для изготовления пластиков, наполненных волокном [163]. Волокна выдерживают нагревание до 2760° С. Пластики, изготовленные из этого волокна на основе фенольной смолы, превосходят по своей термостойкости аналогичные изделия на основе графита, двуокиси кремния и асбеста.

Нитрид бора является весьма термостойким полимером [164]. Он плавится при температуре выше 2000° С [165] в вакууме. Он устойчив к действию хлора до 700° С. Особенно интересна кубическая модификация нитрида бора — «боразон», который превосходит алмаз по своей твердости [166]. Корунд [167], представляющий собой безводную окись алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, широко применяется в технике. Он плавится при 2015° С. Регулярное строение решетки и наличие ковалентных связей обеспечивают большую твердость корунда.

Карборунд, карбид кремния  $(\text{SiC})_x$  плавится при  $2600^\circ\text{C}$ , химически весьма стоек и очень тверд [168].

При введении в карборунд небольшого количества некоторых примесей он становится полупроводником с *n*- или *p*-проводимостью.

Кварц [168], двуокись кремния  $(\text{SiO}_2)_x$  представляет собой прозрачный материал, плавящийся при  $1710^\circ\text{C}$ . Кварц, как природный, так и искусственный находит широкое применение в науке и технике.

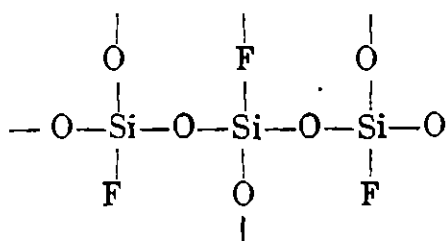
Глинистые минералы, гидраргилит и монтмориллонит, являются алюмосиликатами, которые при нагревании теряют воду и превращаются в фарфор — весьма термостойкий полимер состава  $(\text{AlSiO}_2)_x$  [169].

Слюда, представляющая собой алюмосиликат формулы  $[(\text{OH})_2\text{KAl}_2 \cdot (\text{AlSi}_3\text{O}_{10})]_x$ , является весьма термостойким слоистым материалом с плоскими макромолекулами. Она разлагается при  $600^\circ\text{C}$ . Синтетическая слюда, содержащая вместо гидроксильных групп атомы фтора, разлагается выше  $800^\circ\text{C}$  [170, 171].

Асбест является термостойким волокнистым материалом, представляющим собой полимер с лестничной структурой амфиболовой цепи. Хризотил, из которого состоит асбест, является полимером, состава  $[(\text{OH})_6\text{Mg}_6 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]_x$ . Асбест не изменяется до  $600^\circ\text{C}$  и лишь при более высокой температуре происходит дегидратация, в результате которой он превращается в тальк [172]. В последнее время получен синтетический асбест, производимый в промышленном масштабе [172, 173].

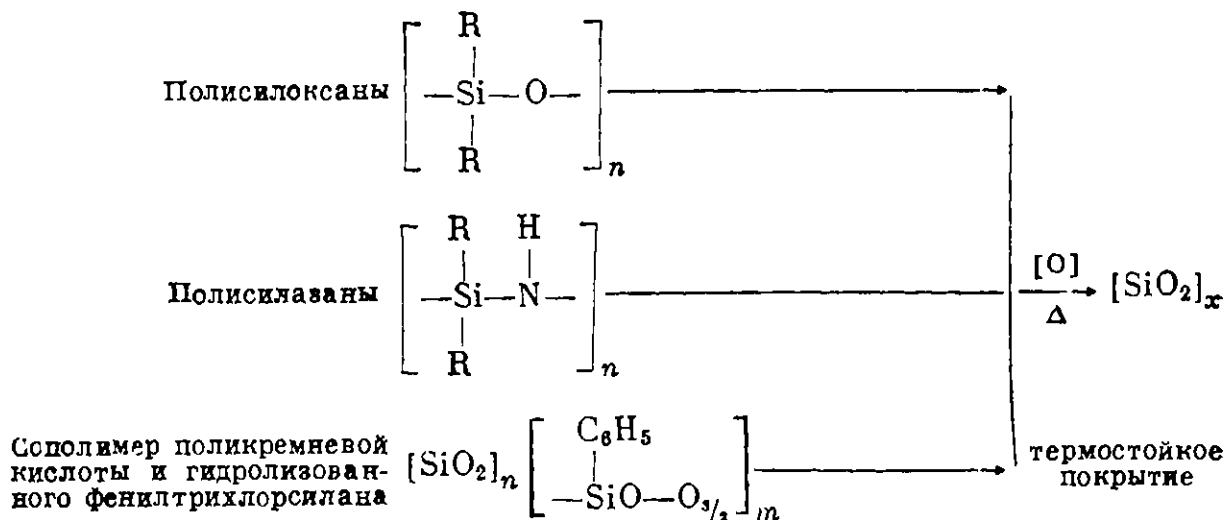
Стекло представляет собой полимерные цепи двуокиси кремния, обрамленные тем или иным количеством ионов щелочных металлов. Температура плавления стекла, в зависимости от состава, лежит в интервале  $400\text{—}800^\circ\text{C}$ . Кристаллические формы стекла, известные под названием «ситалл» или «пирокерам», отличаются более высокой механической прочностью, чем обычное стекло [174].

При разложении четырехфтористого кремния в тлеющем разряде в присутствии кислорода на стенках реактора осаждается толстая аморфная полимерная пленка строения [175]:



Этот метод позволяет получать при обычной температуре различные полимеры в виде пленки.

Полисилоксаны, полисилазаны или поликремневая кислота в виде сополимеров с продуктами гидролиза фенилтрихлорсилана при нагревании до  $538^\circ\text{C}$ , очевидно, в результате окисления и пиролиза превращаются в полимерную двуокись кремния  $(\text{SiO}_2)_x$ , образующую стабильные покрытия, могущие работать длительное время на воздухе при  $538^\circ\text{C}$ . Реакция образования этого покрытия протекает, как это показано ниже:



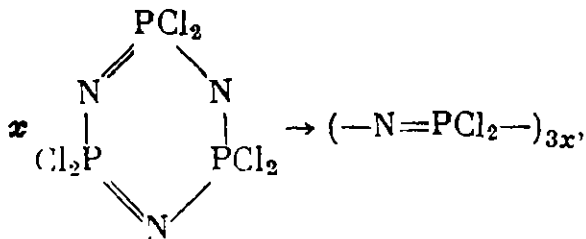


Получены волокнистые титанаты калия и натрия путем гидротермальной реакции в серебряном автоклаве [176]. Состав полимеров:  $M_2O \cdot n(TiO_2)$ , где  $M$  — атом щелочного металла, а  $n = 4 \div 11$ . Наиболее устойчивым является продукт с  $n = 6$ . Это волокна длиной 20 мм. Температура размягчения полимера  $1100^\circ C$  и плавления  $1300^\circ C$ .

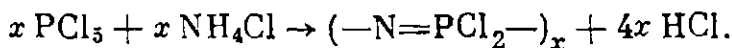
Весьма термостойкими являются соединения циркония, гафния и тантала, приведенные в табл. 103.

Сополимер карбида циркония и тантала, содержащий 80% карбида тантала и 20% карбида циркония, плавится при  $4150^{\circ}\text{C}$ , а сополимер карбида гафния (20%) и карбида тантала (80%) плавится при  $4215^{\circ}\text{C}$ , т. е. является самым тугоплавким веществом, известным в настоящее время [177, 178].

Полифосфазендихлорид, обычно называемый полифосфонитрилхлорид, получается полимеризацией циклического тримера или тетрамера:

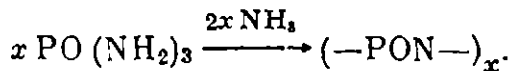


а также путем поликонденсации пятихлористого фосфора с хлористым аммонием:

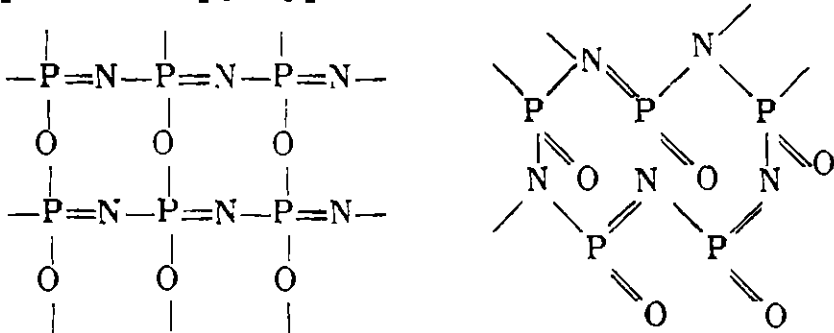


Он является эластичным, каучукоподобным материалом и известен также под названием «неорганический каучук» [179]. Полифосфонитрилхлорид легко гидролизуеться, превращаясь в конце концов в аммонийные соли фосфорной и соляной кислот. Он отличается высокой термостойкостью и начинает разлагаться при температуре выше  $350^{\circ}\text{C}$  (см. стр. 351). Полифосфонитрилхлорид имеет т. стекл.  $-58^{\circ}\text{C}$ , область высокоэластического состояния от  $-50$  до  $305-320^{\circ}\text{C}$ , температура течения  $312-325^{\circ}\text{C}$ .

Амид фосфорной кислоты при нагревании отщепляет аммиак и через стадию промежуточных полимеров превращается в оксинитрид фосфора:



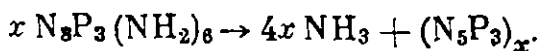
Оксинитрид фосфора нелетуч, плавится при температуре выше  $1000^{\circ}\text{C}$ , образуя стеклоподобное вещество [110]. Он нерастворим в органических растворителях и устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей. Гидролизуется водой при  $200^{\circ}\text{C}$ . Сплавленный оксинитрид фосфора царапает стекло. Вероятная структура его:



Фосфонитрильные цепи имеют ароматический характер, так как связи образованы путем перекрывания  $p$ -орбит азота  $d$ -орбитами атома фосфора ( $d_{\pi}-p_{\pi}$ -связи). Это объясняет высокую гидролитическую стойкость оксинитрида фосфора [180].

Шоу и Огава [181] получили пенистый фосфам при термическом разло-

жении гексааминоциклотрифосфазатриена при температуре выше 250°С, протекающем с выделением аммиака:



При нагревании октааминоциклотетрафосфазатетраена  $\text{N}_4\text{P}_4(\text{NH}_2)_8$  также происходит образование фосфамма [182].

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 7.
2. W. Brenner, D. Lum, M. W. Riley. High Temperature plastics. Reinhold, 1962.
3. L. Bonnot, G. Lefebvre. Rev. Inst. Trans. Petrole, 17, N 12, 1508 (1962).
4. В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Усп. хим., 30, 48 (1961); 33, 12 (1964).
5. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. Усп. хим., 33, 1409 (1964).
6. В. А. Замятина. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 95—118.
- 6а. В. В. Коршак, И. Г. Сарисвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский. Усп. хим., 36, 2068 (1967).
7. В. А. Сазонова, Н. Я. Кронрод. ЖОХ, 26, 1876 (1956).
8. W. Bamford, S. Fordham. Soc. Chem. Ind. (London), Monograph., 13, 320 (1961).
9. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Ма Жуй-жань. Высокомол. соедин., 2, 1287 (1960).
10. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Л. М. Чурсина, Н. И. Бекасова. Высокомол. соедин., 5, 1127 (1963).
11. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Р. М. Оганесян, А. И. Соломатина. Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1496.
12. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Ма Жуй-жань, Р. М. Оганесян. Высокомол. соедин., 4, 188 (1962).
13. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, В. А. Замятина. Высокомол. соедин., 4, 192 (1962).
14. K. R. Eilar, R. I. Wagner. Chem. and Eng. News, 40, N 32, 138 (1962).
15. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 2223.
16. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова. Высокомол. соедин., 8, 1383 (1966).
17. Н. И. Бекасова, В. А. Замятина, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 172.
18. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Ма Жуй-жань. Высокомол. соедин., 2, 1287 (1960).
19. В. В. Коршак, Р. М. Оганесян, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 368.
20. В. В. Коршак, В. А. Замятина, А. И. Соломатина. Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1541.
21. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Ю. Г. Чикишев, В. А. Замятина, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафикиев. Высокомол. соедин., 5, 1447 (1963).
22. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова. Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1648.
23. A. K. Holliday, W. Jeffers. Congr. intern. chim. pure et appl., Paris, 1957; C. A., 54, 8395 (1960).
24. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. М. Чурсина, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1645.
25. W. Gerard, E. F. Mooney. International Symposium on Inorganic Polymers. London, 1961.
26. W. R. Bamford, S. Fordham. High Temperature Resistance and thermal Degradation of Polymers, Symposium. London, 1960.
27. C. S. Marvel. SPE Journal, 20, 220 (1964).
28. J. E. Mulvaney, J. I. Bloomfield, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 62, 59 (1962).
29. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, В. В. Курашев. Высокомол. соедин., 7, 285 (1965).
30. И. А. Адлова, Л. К. Прохорова, М. М. Котон. ДАН СССР, 158, 130 (1964).
31. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, А. А. Изынеев, Т. М. Фрунзе. Высокомол. соедин., 8, 777 (1966).
32. A. V. Burg. Angew. Chem., 72, 183 (1960).
33. В. В. Коршак, В. А. Замятина, А. И. Соломатина. Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1541.
34. A. V. Burg, R. I. Wagner. Пат. США 2925440 (1960); C. A., 54, 15408 (1960).
35. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, М. П. Пригожина. Высокомол. соедин., 9Б, 903 (1967).
36. H. G. Neal. J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 208 (1960).
37. В. А. Замятина, В. В. Коршак, А. И. Соломатина, Ю. Г. Чикишев, Б. Л. Цетлин, С. Р. Рафикиев, П. Я. Глазунов. ДАН СССР, 159, 1361 (1964).

38. S. L. Clark, W. L. Taft. Пат. США 3093687 (1963); C. A., 59, 13764 (1963).
39. S. L. Clark. Пат. США 3121117 (1964); C. A., 60, 10471 (1964).
40. H. Schroeder. Inorg. Chem., 2, 393 (1963).
41. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen. J. Polymer Sci., 3A, 3275 (1965).
42. J. C. Mc Coubrey, A. R. Ubbelond. Quart. Rev. Chem. Soc., 5, 364 (1961).
43. M. M. Fein и др. Inorg. Chem., 2, 1116 (1963).
44. H. L. Goldstein, T. L. Heying. Пат. США 310903 (1963).
45. S. Papetti, B. B. Schaeffer, A. P. Gray, T. L. Heying. J. Polymer Sci., A4, 1623 (1966).
46. H. Schroeder, O. Schaffling, T. Larcher, F. Frulla, T. Heying. Химия и технология полимеров, № 8, 13—28 (1967).
47. М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, К. П. Гриневич, И. Р. Сарисвили, В. Н. Сирятская, Е. М. Козырева. Пласт. массы, № 1, 21 (1966).
48. J. Green, M. M. Fein, N. Mayes, G. Donovan, M. Israel, M. S. Cohen. J. Polymer Sci., B2, 987 (1964).
49. J. Green, N. Mayes, M. S. Cohen. J. Polymer Sci., A2, 3113 (1964).
50. J. Green, M. Mayes, A. P. Kotloby, M. S. Cohen. J. Polymer Sci., A2, 3135 (1964).
51. J. Green, N. Mayes, A. P. Kaltoby, M. M. Fein, E. L. O'Brien, M. S. Cohen. J. Polymer Sci., B2, 109 (1964).
52. S. M. Nagvi, D. D. Perry. Synthesis of Improved Coating. Additives, 1964.
- 52а. В. В. Коршак, М. В. Соболевский, А. Ф. Жигач, И. Г. Сарисвили, З. М. Фролова, Л. С. Гольдин, Л. С. Батурина. Высокомол. соед., 10Б, 584 (1968).
53. R. P. Alexander, H. Schroeder. Inorg. Chem., 2, 1107 (1963).
54. Chem. Engng News, 35, 31 (1957).
55. И. В. Каменский, И. К. Санин, В. И. Игинский, Г. Д. Крылова. Пласт. массы, № 5, 15 (1960).
56. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.
57. К. А. Андрианов. Авт. свид. 71115 (1947); бюлл. изобр., № 5, 11 (1948).
58. E. G. Rochow, D. T. Hurd, R. N. Lewis. The Chemistry of Organometallic Compounds. New York, Wiley, 1957.
59. В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960.
60. L. Bonnot. Rev. Inst. Trans. Pétrole, 18. N1, 83; N2, 284 (1963).
61. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, С. Г. Дургарьян. J. Polymer Sci., 52, 51 (1961).
62. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов. Высокомол. соед., 7, 757 (1965).
63. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов. ДАН СССР, 169, 824 (1965).
64. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. П. Алексеева. Высокомол. соед., 6, 745 (1964).
65. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 7, 427 (1965).
66. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 728.
67. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак. Высокомол. соед., 9, 910 (1967).
68. D. E. Cunningham. Rubber Plast. Age, 1964, 1054.
69. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова. Изв. АН СССР, неорг. матер., 1, 825 (1965).
70. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katcham, J. W. Enstance, K. M. Kiser, K. W. Krantz. J. Am. Chem. Soc., 82, 6194 (1960).
71. J. F. Brown. J. Polymer Sci., A1, 89 (1963).
72. J. F. Brown, L. H. Vogt, P. I. Prescott, J. Am. Chem. Soc., 86, 1120 (1964).
73. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов. Высокомол. соед., 7, 1477 (1965).
74. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова. Высокомол. соед., 6, 1275, 1281 (1964).
75. M. Jacovic. Z. anorgan. und allgem. Chemie, 288, 324 (1956).
76. J. E. Curry, J. D. Byrd. J. Appl. Polymer Sci., 9, 295 (1965).
77. Т. Вада, И. Исидзава, И. Ивамацу, К. Кавадзуми. Коге кагаку дзасси, 55, 631 (1963).
78. R. L. Merker, M. J. Scott, G. G. Haberland. J. Polymer Sci., A2, 31 (1964).
79. R. L. Merker, M. J. Scott. J. Polymer Sci., B2, 15 (1964).
80. S. Bresadola, F. Rossetto, G. Tagliavini. Chem. Commun., N 17, 623 (1966).
81. J. G. Noltes, I. J. M. Van der Kerk. Rec., 81, 565 (1962).
82. O. R. Pierce, G. W. Holbrook, O. K. Johansson, I. C. Saylor, E. D. Brown. Ind. Engng Chem., 52, 783 (1960).
83. S. A. Fuqua, R. M. Silverstein. J. Appl. Polymer Sci., 8, 1729 (1964).
84. J. E. Mulvaney, C. S. Marvel. J. Polymer Sci., 50, 541 (1961).
85. R. F. Burkks, T. W. Ray. A Study of Polymers Containing Silicon-Nitrogen Bonds, 1964.
86. C. R. Krüger, E. G. Rochow. J. Polymer Sci., A2, 3179 (1964).
87. E. G. Rochow. Monatsh., 95, 750 (1964).
88. R. E. Burks, Jr., R. E. Lacey, J. C. Lacey, Jr., T. W. Ray. J. Appl. Polymer Sci., 9, 2811 (1965).
89. W. Fink. Angew. Chem., 78, 803 (1966), Angew. Chem. Int. Ed., 5, 760 (1966).
90. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.

91. К. А. Андрианов, И. Ф. Манучарова. Изв. АН СССР, 1962, 420.
92. Int. Sympos. on Organosilicon Chem., Scientific communic., Supplement, Prague, 1965.
93. С. Н. Борисов, М. Г. Воронов, Э. Я. Лукевиц. Кремнеэлементоорганические соединения. М., «Химия», 1966, стр. 265.
94. К. А. Андрианов, И. А. Лавыгин. Высокомол. соед., 7, 1000, 1585 (1965).
95. К. А. Андрианов. ДАН СССР, 151, 1093 (1963).
96. К. А. Андрианов, М. Н. Ермакова, Г. Ф. Саблина. Высокомол. соед., 7, 1771 (1965).
97. А. И. Петрашко, К. А. Андрианов. Высокомол. соед., 6, 1505 (1964).
98. К. А. Андрианов, Г. Е. Голиков, В. И. Елинек, Н. А. Курашева, И. Ф. Манучарова, Л. Ф. Литвинова, Б. К. Артемьев. Высокомол. соед., 7, 680 (1965).
99. Т. П. Авилова, В. Г. Быков, В. Ю. Глущенко, В. П. Маринин. Высокомол. соед., 8, 11 (1966).
100. A. Hofer, H. Kuckerts, M. Sander. Makromol. Chem., 90, 38, 49 (1966).
101. Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Л. А. Кондратенко. Высокомол. соед., 8, 14 (1966).
102. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, А. А. Казакова, Т. С. Бакшеева. Высокомол. соед., 6, 940 (1964).
103. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 466.
104. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, А. А. Казакова. ЖОХ, 29, 1281 (1959).
105. К. А. Андрианов, В. М. Новиков. Высокомол. соед., 1, 1390 (1959).
106. К. А. Андрианов, А. А. Казакова. Пласт. массы, № 3, 24 (1963).
107. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь. Сб. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения». М., «Наука», 1964, стр. 117.
108. Т. Я. Медведь, Т. М. Фрунзе, Ху Чин-мей, В. В. Курашев, В. В. Коршак, М. И. Кабачник. Высокомол. соед., 5, 1309 (1963).
109. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев. Высокомол. соед., 6, 1394 (1964).
110. K. Parvin. Plast. Inst. Trans. and J., 31, N 95, 132 (1963).
111. P. R. Bloomfield. Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers, London, September, 1960.
112. H. Wichelhaus. Ber., 3, 163 (1870).
113. Chem. Week, 96, N 8, 97 (1965).
114. С. М. Живухин, В. Б. Толстогозов, В. В. Киреев. Высокомол. соед., 6, 1111 (1964).
115. H. R. Allcock, R. L. Kugel. J. Am. Chem. Soc., 87, 4216 (1965).
116. M. V. Lenton, B. Lewis, C. A. Pearce. Chem. Ind., 1964, N 31, 1387.
117. В. В. Коршак, И. А. Грибова, Т. В. Артамонова, А. Н. Бушмарина. Высокомол. соед., 2, 377 (1960).
118. B. Aronheim. Ber., 12, 509 (1879).
119. Герм. пат. 277187 (1913); Zbl., 1914II, 597.
120. К. А. Андрианов. Пласт. массы, № 7, 23 (1960).
121. С. В. Виноградова. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 59—92.
122. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева. Усп. хим., 29, 277 (1960).
123. В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев. Усп. хим., 32, 1488 (1963).
124. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев. Высокомол. соед., 2, 1824 (1960).
125. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2261.
126. B. P. Block, J. Simkin, L. R. Osone. J. Am. Chem. Soc., 84, 1749 (1962).
127. W. C. Drinkard, J. C. Bailar, Jr. J. Am. Chem. Soc., 81, 4795 (1959).
128. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, М. Г. Виноградов. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1473.
129. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов. Высокомол. соед., 4, 376 (1962).
130. C. S. Marvel, J. H. Rossweiler. J. Am. Chem. Soc., 80, 1197 (1958).
131. C. S. Marvel, M. M. Martin. J. Am. Chem. Soc., 80, 619 (1958).
132. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Е. М. Балабанов, Ю. Г. Асеев. Высокомол. соед., 6, 832 (1964).
133. H. E. Podall, T. L. Iapalucci. J. Polymer Sci., B1, 457 (1963).
134. V. Crescenzi, V. Giancotti, A. Ripamonti. J. Am. Chem. Soc., 87, 391 (1965).
135. S. H. Rose, B. P. Block. J. Polymer Sci., A4, 573 (1966).
136. Chem. and Engng News, 42, N 51, 40 (1964).
137. E. A. Tomic. J. Appl. Polymer Sci., 9, 3745 (1965).
138. M. E. B. Jones, M. F. Lynch, D. A. Thorntona, R. F. Webb. Makromol. Chem., 50, 232 (1961).
139. E. Horowitz, M. Tryon, R. G. Christensen, T. P. Perros. J. Appl. Polymer Sci., 9, 2321 (1965).
140. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger. J. Polymer Sci., A2, 1825 (1964).
141. G. P. Brown, S. Aftergut. J. Polymer Sci., A2, 1839 (1964).
142. W. T. Reichle. J. Polymer Sci., 49, 521 (1961).
143. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева. ДАН СССР, 132, 360 (1960).
144. V. V. Korshak, S. L. Sossin, V. P. Alekseeva. J. Polymer Sci., 52, 213 (1961).
145. V. V. Korshak, S. L. Sossin, A. M. Sladkov. J. Polymer Sci., C4, 1315 (1964).
146. М. Огавара, Н. Такэмото, Х. Китаока, Э. Харуки, Э. Иномото. Коге кагаку дзас-си, 65, 685 (1962).

147. E. W. Neuse, K. Koda, E. Carter. Makromol. Chem., 84, 213 (1965).
148. F. S. Arimoto, A. C. Haven, Jr. J. Am. Chem. Soc., 77, 6295 (1955).
149. С. Кэнкити, Х. Нобуэ. Коре кагаку дзасси, 66, 1090 (1963).
150. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Паушкин. Высокомол. соед., 7, 713 (1965).
151. Т. П. Хобин. Химия и технология полимеров, 1961, № 3, 43.
152. Н. И. Бекасова. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 167.
153. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Э. А. Кашутина, В. Ю. Левин. Высокомол. соед., 8, 899 (1966).
154. В. В. Коршак, К. К. Мозгова. Усп. хим., 28, 786 (1959).
155. В. В. Коршак. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965, стр. 320—363.
156. Ц. Карролл-Порчинский. Материалы будущего. М., «Химия», 1966.
157. F. G. R. Gimblett. Inorganic Polymer Chemistry. Butterworths, 1963.
158. D. N. Hunter. Inorganic Polymers. Oxford, 1963.
159. В. В. Коршак. Сб. «Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров». М., «Наука», 1966, стр. 31.
160. Chem. Age, 92, N2348, 48 (1964).
161. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев. ДАН СССР, 136, 1342 (1961).
162. V. V. Korshak, S. L. Sossin, A. M. Sladkov. J. Polymer Sci., C4, 1317 (1964).
163. Chem. Engng, 72, N2, 110 (1965).
164. K. M. Taylor. Mater. and Methods, 43, 88 (1956).
165. Rubber Plast. Age, 43, 1185, 1187, 1243 (1962).
166. R. H. Wentorf, Jr. J. Chem. Phys., 26, 956 (1957).
167. В. А. Алферов, И. В. Лавров. Абразивы, 14, 34 (1955).
168. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Промстройиздат, 1950, стр. 222.
169. А. И. Августинник. ЖВХО, 6, 663 (1961).
170. Chem. Engng, 62, N 12, 124, 126 (1956).
171. И. А. Островский. ДАН СССР, 108, 1164 (1956).
172. А. Д. Федосеев, Л. Ф. Григорьева, Т. А. Макарова. Волокнистые силикаты. М.—Л., «Наука», 1966.
173. T. Noda, H. Saito, I. Tate, T. Fukusawa, M. Fukase, E. Sekine. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 59, 596 (1956).
174. J. Polymer Sci., 37, 565 (1959).
175. D. R. Secrist, J. D. Mackenzie. J. Polymer Sci., B4, 537 (1966).
176. Ф. Муго, М. Кунитоми. Коре кагаку дзасси, 65, 1775 (1962).
177. W. B. Blumenthal. J. Chem. Educat., 26, 472 (1942).
178. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. М.—Л., Госхимиздат, 1952, стр. 534.
179. H. Specker. Angew. Chem., 65, 299 (1953).
180. P. R. Bloomfield. Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation of Polymers. London, September, 1960.
181. R. A. Shaw, T. Ogawa. J. Polymer Sci., A3, 3343 (1965).
182. M. Miller, D. Rhys, R. Shaw. Ind. Chemist, 40, 183 (1964).
183. D. E. Cunningham. Rubber Plast. Age, 1964, 1054.
184. J. R. Schaefgen. J. Polymer Sci., 15, 203 (1956).
185. М. А. Верхогин, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева, С. Р. Рафиков, В. В. Родэ. Высокомол. соед., 8, 1226 (1966).
186. S. Bresadola, F. Rosetto, G. Tagliavini. Chem. Indvstria, 49, N 5, 531 (1967).
187. В. В. Коршак, А. М. Полякова, О. В. Виноградова, К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, М. Н. Котова. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 440.
188. В. В. Коршак, С. П. Круковский, Ван Тунь-хан. Высокомол. соед., 9Б, 983 (1967).

## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

Физические свойства некоторых полимеров

Полимер	Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент линейного расширения на 1° С · 10 <sup>-5</sup>	Коэффициент теплопроводности, кал/сек · см · град · 10 <sup>-4</sup>	Удельная теплоемкость, кал/г · град	Темперостойкость по Мартенсу, °С	Водопоглощение за 24 часа, %	Маслопоглощение за 24 часа, %	Бензиновое поглощение за 24 часа, %
Полиэтилен низкой плотности (высокого давления) . . . . .	0,92—0,93	21—22 *	6—8	0,5—0,68	50—60	0,01	Набухает	Набухает
Полиэтилен высокой плотности (низкого и среднего давления) . . . . .	0,94—0,96 0,9	10 * 11	9,6 3,3	0,55 0,46	100 105—110 3*	0,005 2* 0,03	—	Растворяется в бензоле выше 20° С
Полипропилен (моплен) . . . . .	0,91—0,93	—	—	0,45	Под нагрузкой течет на холоду, плавитесь при 80°	0,00	—	Растворяется
Полиизобутилен . . . . .	1,2 1,03—1,07	5,5 6—10	— 1,9—3,2	0,3 0,32	75 115—120	0,10 0—0,05	С 4* С	С
Поливинилкарбазол . . . . .	1,1	6—10	1,9	0,32	75	0,06	—	Набухает
Полистирол блочный . . . . .	1,38—1,4	—	—	—	115—120	0,02	—	—
Полистирол ударопрочный (привитой сополимер с каучуком) . . . . .	2,11—2,16 2,2—2,3	6 5,5—11	1,4 6	0,22 0,25	70 200—250	0,00 0,00	Образование мельчайших трещин на поверхности	0,00
Полидихлорстирол . . . . .	1,35—1,4	6—7	4	0,24—0,51	65	1,01 5*	С	—
Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3)	1,6—1,75	16	2,2	0,316	70—95	0,00	—	—
Политетрафторэтилен (фторопласт-4) . . . .	1,18—1,2	8—12	3,5—6	0,36—0,4	52—58	0,1—0,5	2	2
Полиметилметакрилат (блочный) . . . . .	1,2	8—12	3,5—6	0,36—0,4	50	0,3—0,5	С	С
Полиметилметакрилат суспензионный . . . .	1,19	—	—	—	—	2 (за 144 часа)	—	—
Поливинилацетат . . . . .	1,24—1,31	7—12	—	—	—	30	С	С
Поливиниловый спирт . . . . .	1,05—1,14	—	—	—	—	0,6—2,0	—	—
Поливинилбутираль эластичный (бутаур)	1,14—1,15	10	6	0,55	50—55	1,5—5	0,0	0,0
Полиакропролактан . . . . .	1,2	10,6—13,5	7,5	—	55—60	0,2—0,4	0,0	0,0
Полиуретан А . . . . .	1,425	8,1	—	0,35	—	0,4	—	—
Полиформальдегид (высокомолекулярный) 6* . . . . .	—	—	—	—	—	0,01	—	—
Пентон . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Данные для предела температур 0—50° С. \*\* Теплостойкость по Вика. \*\* С обозначает стойкость материала. \*\* За два месяца

\*\* Индекс расплава около 4,0.

Механические свойства некоторых полимеров

Полимер	Удельная ударная вязкость, кГ·см/см <sup>2</sup>	Предел прочности при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>	Предел прочности при статическом изгибе, кГ/см <sup>2</sup>	Предел прочности при сжатии, кГ/см <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю, кГ/мм <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, кГ/см <sup>2</sup>
Полиэтилен низкой плотности (высокого давления)	Не ломается	120—160	120—170	125	43—52	150—600	1500—2500
Полиэтилен высокой плотности (низкого давления)	То же	220—400	200—380	—	—	200—900	5000—8000
Полипропилен*	80	300—350	—	660—760	—	400—800	8000—10 000
Полиизобутилен	—	20—45	—	—	—	550—1000	—
Поливинилкарбазол	8—10	250	500—960	—	10	—	30 000
Полистирол блочный	12—15	350—400	800—850	1000	15—20	0,4—0,7	12 000—32 000
Полистирол ударопрочный (привитой сополимер)	40—50	330	890	—	12	1,2—1,54	34 700
Полидиоксорстирол	3—4	320—520	980—1330	—	28	—	65 000
Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3)	20—160	350—450	600—800	500—570	10—13	Незакаленный 20—40; закаленный 70—200	—
Политетрафторэтилен (фторопласт-4)	100	Незакаленный 140—250; закаленный 160—315	110—140	120—200	3—4	250—500	—
Поливинилхлорид (винипласт—прессованные плиты)	120	400—600	900—1200	800—1600	15—16	10—25	4000
Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом (саран)	—	300—500	1000	500—600	—	25—100	15 000
Полиметилметакрилат блочный	8,5—12	400—700	600—650	700—850	7—16	3—4	19 000—28 000
Полиметилметакрилат суспензионный	6	420—700	910—1330	840—1330	12	1—15	21 000—35 000
Поливинилацетат	—	500	—	—	—	—	—
Поливиниловый спирт	—	70—350	—	—	—	100—500	—
Поливинилбутираль	300	400—500	700	—	11—12	40—60	24 000—28 000
Поликапролактам	140—160	500—840	700—1000	700—800	8—12	50—150	15 000
Полиуретан А	40—55	500—850	700—850	800—850	8—12	100—150	25 000
Полиформальдегид (высокомолекулярный)	100—160	700	970	1000	40	16—75	—
Пентон	—	420	775	—	—	35	11 200

\* Максимальная температура применения без нагрузки 150° С.



## Диэлектрические свойства некоторых полимеров

Полимер	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, ом	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 50 гц	Диэлектрическая проницаемость при частоте 50гц
Полиэтилен низкой плотности (высокого давления)	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{17}$	0,0004	2,3
Полиэтилен высокой плотности (низкого давления)	$1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{14}$	0,00014	2,2
Полипропилен . . . . .	$8 \cdot 10^{16}$	—	0,0005	2,1—2,3
Полиизобутилен . . . . .	$1 \cdot 10^{15}$ — $1 \cdot 10^{16}$	—	0,0003—0,0005	2,2—2,3
Поливинилкарбазол . . . . .	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{16}$	0,0007—0,0008	3
Полистирол блочный . . . . .	$1 \cdot 10^{15}$ — $1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{15}$ — $1 \cdot 10^{17}$	0,0001—0,0006	2,5—2,6
Полистирол с каучуком (ударопрочный) . . . . .	$3,7 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{13}$	0,023	3,3
Полидихлорстирол . . . . .	$1 \cdot 10^{16}$ — $1 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16}$ — $1 \cdot 10^{17}$	0,0005	2,5—2,6
Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3) . . . . .	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{17}$	0,015	3,0
Политетрафторэтилен (фторопласт-4) . . . . .	$1 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{17}$	0,0002	1,9—2,2
Поливинилхлорид (винипласт — прессованные плиты) . . . . .	$1 \cdot 10^{12}$ — $1,8 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{12}$ — $1,9 \cdot 10^{14}$	0,01	3,5—4,1
Сополимер винилхлорида с винилиденхлоридом (саран)	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$ — $1 \cdot 10^{14}$	0,1—0,3	3—5
Полиметилметакрилат блочный . . . . .	$1 \cdot 10^{12}$ — $1 \cdot 10^{15}$	—	0,02—0,06	3,5—3,6
Полиметилметакрилат суспензионный . . . . .	$1 \cdot 10^{15}$	—	0,05—0,06	3,0—3,6
Поливинилацетат . . . . .	$2,3 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{12}$	0,003	5
Поливиниловый спирт . . . . .	$3,8 \cdot 10^7$	—	—	—
Поливинилбутираль эластичный (бутвар) . . . . .	$1 \cdot 10^{10}$ — $1 \cdot 10^{12}$	—	0,05—0,115	3,92—6,6
Поликапролактан . . . . .	$1 \cdot 10^{13}$ — $1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$ — $1 \cdot 10^{14}$	0,018	4—5
Полиуретан . . . . .	$1 \cdot 10^{13}$ — $1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$ — $1 \cdot 10^{14}$	0,02	4—5
Полиформальдегид (высокомолекулярный) . . . . .	$1 \cdot 10^{13}$ — $1 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{13}$	—	3,7
Пентон . . . . .	$5 \cdot 10^{15}$	—	0,016	3,1

Сравнение свойств пластиков

Свойства	Испы- тания по AST M, №	Термопластичные смолы					Термореактивные смолы			
		поли- сульфон	поликар- бонат	полифор- мальдегид	наилон-66, наполненный стекловолок- ном (30%)	полифенилен- оксид	Фенольные по- лимеры, на- полненные дре- весной мукой	Фенольные полимеры с минеральным наполнителем	диаллилфта- латный поли- мер с асбесто- вым наполни- телем	наполненные алкидные полимеры
Удельный вес, $г/см^3$ . . .	792	1,24	1,20	1,42	1,37	1,06	1,32—1,55	1,72—1,92	1,65—1,70	2,05—2,15
Прозрачность . . . . .	—	Прозрач- ная	Прозрач- ная	Непрозрач- ная	От полупрозрач- ной до не- прозрачной	?	Непрозрач- ная	Непрозрач- ная	Непрозрач- ная	Непрозрач- ная
Жесткость . . . . .	785	M68R122	M70R118	M94R120	E60—E70	P118—P120	M108—M120	M100—M110	M107	—
Водопоглощение, % (24 ча- са) . . . . .	570	0,22	0,15	0,25	0,70	0,07	0,3—0,8	0,04—0,07	0,4—0,5	0,05—0,08
Огнестойкость, мм/мин * . . . .	635	сз	сз	27,9	сз	сз	сз	сз	Горит 70 сек	сз
Теплостойкость, °С, при 18,5 $кГ/см^2$ . . . . .	648	174	132	113	260	190	127—170	116—163	150—177	177—205
Коэффициент расширения, 10 <sup>-5</sup> /°С . . . . .	696	5,58	6,75	8,1	3,06	5,21	3,06—4,5	1,88—2,58	6,3	2,34
Предел прочности при рас- тяжении, $кГ/см^2$ . . . . .	638	715	595	700	1400	700—760	350—595	350—490	280	210
Относительное удлинение, % . . . . .	633	50—100	50—100	15	1,5	60—80	0,4—0,8	0,1—0,5	—	—
Модуль при статическом изгибе при 40°С, 10 <sup>4</sup> $кГ/см^2$	790	2,73	2,88	2,88	6,90	2,52	5,95—8,40	21—23	8,40	15,4—18,9
Модуль при статическом изгибе при 167°С, 10 <sup>4</sup> $кГ/см^2$	790	2,24	—	—	—	—	2,62	11,5	—	—
Ударная прочность по Изо- ду, $кГ/см$										
с надрезом . . . . .	256	6,7	62—83	7,3—12	13	7,8—9,9	1,25—2,6	1,56—2	1,56—2,3	1,56—1,82
без надреза . . . . .	—	312	312	109	—	—	—	—	—	—
Диэлектрическая постоян- ная, 22°С, 60 гц . . . . .	150	3,14	3,17	3,7	4,0	2,58	5,0—9,0	4,7—5,5	6,4	6,0—6,5
Диэлектрическая постоян- ная, 22°С, 10 <sup>6</sup> гц . . . . .	150	3,10	2,96	3,7	3,4	2,58	4,0—7,0	4,5—5,1	5,2	4,2—4,5

Таблица IV (окончание)

Свойства	Испытания по ASTM, №	Термопластичные смолы					Терморесактивные смолы				наполненные алкидные полимеры
		полисульфон	поликарбонат	полиформальдегид	наилон-66, наполненный стекловолокном (50%)	полифениленоксид	фенольные полимеры, наполненные древесной мукой	фенольные полимеры с минеральным наполнителем	диаллифталатный полимер с асбестовым наполнителем		
Диэлектрическая постоянная, 149° С, 60 гц . . . .	150	2,8	—	—	—	—	—	1,6	10,1	—	
Диэлектрическая постоянная, 149° С, 10 <sup>6</sup> гц . . . .	150	2,8	—	—	—	—	—	5,5	8	—	
Коэффициент рассеяния, 22° С, 60 гц . . . . .	150	0,0008	0,0009	0,003	0,018	0,00035	0,05—0,3	0,01—0,07	0,09	0,035—0,040	
Коэффициент рассеяния, 22° С, 10 <sup>6</sup> гц . . . . .	150	0,0056	0,010	0,004	0,017	0,0009	0,03—0,07	0,005—0,02	0,05	0,014—0,015	
Коэффициент рассеяния, 149° С, 60 гц . . . . .	150	0,0015	—	—	—	—	—	—	0,03	—	
Коэффициент рассеяния, 149° С, 10 <sup>6</sup> гц . . . . .	150	0,0025	—	—	—	—	—	0,07	0,13	—	
Диэлектрическая прочность, в мм . . . . .	149	17 000	16 000	20 000	20 000	16 000—20 000	8 000—17 000	12 000—15 000	18 000	12 000—16 000	
Объемное сопротивление, ом·см . . . . .	257	5·10 <sup>16</sup>	2·10 <sup>16</sup>	6·10 <sup>14</sup>	5·10 <sup>15</sup>	10 <sup>17</sup>	10 <sup>8</sup> —10 <sup>18</sup>	10 <sup>13</sup>	6·10 <sup>7</sup>	10 <sup>14</sup>	
Дугостойкость, сек. . . . .	495	122	120	129	148	75	5—60	16	125—140	180	
Кислотостойкость . . . . .	—	н	н	х. д	х. д	н	п; х. д	н; х. д	н; х. д	н; х. д	
Щелочестойкость . . . . .	—	п	х. д	х. д	п	п	п; х. д	п; х. д	н; х. д	п; х. д	
Стойкость к алифатическим углеводородам . . . . .	—	н	п	н	п	п	н	н	п	н	
Стойкость к ароматическим углеводородам . . . . .	—	ч. р	ч. р	н	н	н	н	н	н	х. д	
Стойкость к хлорированным углеводородам . . . .	—	р	р	н	н	р	н	н	—	—	

Примечание: н — не подвергается действию; х. д — химическое действие; ч. р — частично растворимый или набухает; р — растворимый; сз — самозатухающий.

- Августинчик А. И. 367 (169), 372  
 Авилов В. А. 339 (73), 370  
 Авилова Т. П. 349, 353 (101), 371  
 Автокротова Н. Д. 127 (58), 206  
 Адрова А. П. 211, 213 (19а), 224 (19а, 40), 260, 261 (198), 264 (201), 268 (122), 270 (120, 122), 306 (237), 318—322, 328 (30), 369  
 Акутин М. С. 72 (42, 48), 108, 142, 165, 172—174 (122), 208  
 Аламинов Х. 100 (211), 111  
 Алдарова Н. Ш. 188 (247), 210  
 Алексеева В. П. 70 (24), 89 (183, 184), 93 (184), 108, 110, 327 (64), 362 (143, 144), 370, 371  
 Алфёров В. А. 366 (167), 372  
 Альбрехт В. М. 224, 226, 305, 306 (39), 328  
 Андрион Г. Б. 30 (82), 65  
 Андреева М. А. 163 (151), 174 (168), 208, 209, 350 (107), 371  
 Андрианов К. А. 7 (1), 8, 51 (122), 54 (127), 64, 65, 323 (1), 336 (1, 56, 57), 338 (56, 57, 69), 339 (73), 346 (90, 91, 185), 347 (94—96, 98), 348 (69, 97, 153), 349 (102—106), 353 (56, 90, 94—97, 102—106, 120), 369—372  
 Анисимов К. Н. 355 (187), 372  
 Аношина Н. П. 25 (52), 64  
 Антонова-Антипова И. П. 133 (97), 135, 136 (104, 105), 137 (105), 138 (104, 105), 143 (97, 104, 105), 158 (137), 207, 208  
 Ануфриев Г. С. 48, 49 (115), 65  
 Аржаков С. А. 8 (20), 64  
 Артамонова Т. В. 352 (117), 371  
 Артемьев Б. К. 347 (98), 371  
 Артёмова В. С. 133, 137 (93), 207  
 Асеев Ю. Г. 72, 73 (58), 108, 354 (132), 371  
 Асеева Р. М. 61 (143), 66, 72 (46, 47), 106, 107 (231), 110, 111  
 Аскадский А. А. 30 (84), 31 (83), 65, 119 (17), 135 (101), 136, 137, 142 (101), 205, 206  
 Аскаров М. А. 181 (225), 210  
 Бабчинидзе Т. М. 76 (89), 110  
 Бажаңт В. 335, 336 (59), 370  
 Базов В. П. 253, 260, 262 (102), 319  
 Бакшеева Т. С. 349, 353 (102), 371  
 Балабанов Е. И. 354 (129, 132), 371  
 Барабашкина Л. Н. 174 (168), 209  
 Барг Э. И. 58 (148), 66  
 Баркалов И. М. 72, 73 (54, 55), 108  
 Баскаков А. Н. 151 (132), 152, 167 (134), 208  
 Баталова Л. Г. 28 (78), 65  
 Батурина Л. С. 293, 295 (271), 322, 335 (52а), 370  
 Бекасова Н. И. 324 (4, 10, 11), 325 (4, 13, 15, 16), 326 (17, 18), 327 (21, 22, 24), 328 (35), 363 (152), 369, 372  
 Белова А. А. 107 (237), 111  
 Белова Г. В. 93 (195), 111  
 Белова М. П. 127 (58), 206  
 Белоновская Г. П. 81, 102 (109), 109  
 Беляков В. М. 131 (73), 206  
 Белякова Ц. Х. 102 (215), 111  
 Берг Л. Г. 25 (51, 54), 64  
 Береза С. В. 148 (127), 149 (129), 164 (127), 184, 185 (129), 208  
 Берлин А. А. 71 (33), 72 (46, 47, 55, 58, 60, 62), 73 (55, 58, 60, 62), 82 (123—125, 161), 83 (123—125, 136), 91 (161), 93 (195), 108—111, 166 (165), 199 (165, 257), 209, 210, 275 (270), 303 (211), 304 (228), 321, 322, 353 (122, 125), 354 (129, 132), 371  
 Берлин А. М. 197 (251, 252), 198 (251—253), 210, 275 (131—136), 276 (132, 135, 136, 141), 277 (132, 135, 137, 138), 279 (132, 137, 138), 280, 281 (133, 135), 282 (136, 141), 320  
 Бессонов М. И. 213, 224, 226 (19а), 306 (237), 318, 322  
 Богданова М. Н. 180 (206), 209  
 Болдурева И. И. 81, 82, 102 (109), 109  
 Бондаренко Е. М. 293 (268), 322  
 Борисов С. Н. 347 (93), 371  
 Борзенго М. 303 (215), 321  
 Бочвар Д. А. 293 (268), 322  
 Браз Г. И. 229, 235, 236 (61), 253, 260, 262 (102), 319  
 Брауэр Г. 17 (15), 64  
 Бреслер С. Е. 105 (225), 111  
 Будницкий Ю. М. 133 (95), 207  
 Булгакова И. А. 129 (66), 206  
 Бурлуцкий В. Ф. 102 (215), 111  
 Бушмарина А. Н. 352 (117), 371  
 Быков В. Т. 349, 353 (101), 371  
 Вада Т. 342—344 (77), 370

\* Цифры без скобок обозначают страницы, где даются ссылки на работы авторов, цифры в скобках — порядковые номера ссылок, цифры, выделенные курсивом, обозначают страницы литературы в конце соответствующих глав.

- Вайнштейн Э. Ф. 72, 73 (62), 109  
Валецкий П. М. 48 (110), 65, 83 (153), 105 (229), 110, 111, 133 (95, 99), 137 (99), 139, 140 (117), 142 (122), 151 (132, 133), 152 (133), 162 (133, 145), 163 (99, 148, 152), 165, 172—174 (122), 207, 208  
Вальковский Ц. Г. 70 (25, 26), 90 (26, 190), 108, 111  
Ван Жунь-хан 357 (188), 372  
Ваншейдт А. А. 85 (166), 88 (179), 110  
Васнёв В. А. 203 (269), 210, 304 (231, 232), 321, 322  
Ващенко В. С. 33 (23), 65  
Вдовин В. М. 337 (62, 63), 370  
Великовская К. А. 18, 28, 29 (18), 64  
Верхотин М. А. 346 (185), 372  
Виногорадов М. Г. 354 (128), 371  
Виногорадова О. В. 355 (187), 372  
Виногорадова С. В. 30 (84), 31 (85), 48 (110, 113, 114), 52 (113, 114), 60 (85), 65, 94 (200), 111, 126 (47—49), 128 (55, 56), 129 (65, 66), 131 (73, 74), 132 (82, 83, 85, 87—92), 133 (82, 83, 93—99), 134 (56, 83, 100, 106, 108), 136 (88, 101—105, 108, 109), 137 (88, 93, 99, 101, 102, 105, 109—112), 138 (104—106, 113—115), 139 (116, 117), 140 (88, 109, 116—119), 141 (119, 120), 142 (88, 101, 103, 111, 115, 120—123), 143 (97, 104, 105, 115), 144 (124), 145 (125, 126), 146 (126), 147 (103, 111), 148 (127), 149 (88, 111, 128, 129), 150 (88, 109—111, 113, 118), 151 (109, 113, 118, 132, 133), 152 (88, 109, 110, 133, 134), 153 (88, 109, 110), 154 (110, 119), 155 (102, 119, 135), 156 (102, 109, 110, 112, 119, 123, 136), 157 (112, 136), 158, 159 (137), 161 (141, 142), 162 (116, 133, 145—147), 163 (99, 100, 148—153), 164 (127, 153, 155—161, 242), 165 (106, 122, 162), 166 (109, 110, 166), 167 (109, 118, 134), 168, 169 (109), 170 (109, 166), 171 (110), 172 (122), 173 (122, 166, 167), 174 (122, 168), 180, 181 (205), 183 (82), 184, 185 (129), 206—210, 215 (4а, 26, 27), 218 (26, 27), 220 (26), 224 (26, 27, 45), 226 (26, 27, 45, 50), 293 (267), 305, 306 (45), 317, 318, 322, 353 (121), 371  
Вишнякова Т. П. 363 (150), 372  
Власова К. Н. 224, 226 (42), 318  
Воробьёв Б. П. 107 (240), 111  
Воронов М. Г. 347 (93), 371  
Выгодский Я. С. 133 (94), 142 (121), 207, 208, 215 (4а, 26, 27), 218 (26, 27), 220 (26), 224 (26, 27, 45), 226 (26, 27, 45, 50), 305, 306 (45), 317, 318  
Гаврилов В. А. 18, 28, 29 (18), 64  
Гаевая В. С. 72 (43), 108  
Гамбарян Н. П. 138, 150, 151 (113), 207  
Гармонов В. И. 89 (189), 111  
Гейдериш М. А. 303 (209, 219), 321  
Гейлорд Н. 67 (8), 108  
Генкина Г. К. 134, 144 (124), 208  
Гладовский Г. А. 88 (179), 110  
Глазунов П. Я. 328 (37), 369  
Глухов Н. А. 83 (126), 110  
Голиков В. Г. 347 (98), 371  
Голубева И. А. 363 (150), 372  
Голубенкова Л. И. 33 (92), 65  
Гольданский В. И. 72, 73 (55), 108  
Гольдин Г. С. 293 (271), 322, 335 (52а), 369  
Гольдова К. Г. 102 (218), 111  
Гордон Л. И. 119 (19), 125 (44), 205, 206  
Горовиц Э. 17 (15), 64  
Грибкова П. Н. 197, 198 (251, 252), 219, 275 (131, 132), 276 (132), 277, 279 (132, 137), 320  
Грибова И. А. 350 (107), 352 (117), 371  
Григорьева Л. Ф. 367 (172), 372  
Гриневич К. П. 332 (47), 370  
Гуревич Л. Б. 30 (82), 65  
Гурман И. М. 115 (10), 205  
Давыдов Б. Э. 303 (209, 219), 321  
Давыдова В. Ф. 163 (151), 180 (209), 208, 209  
Деборин М. Г. 151, 152 (133), 162 (133, 145), 163 (148), 208  
Дегтева Т. Г. 76 (84), 109  
Догадкин Б. А. 67 (16), 108  
Долгопосок Б. А. 81, 82 (109), 102 (109, 218), 109, 111  
Домброу Б. А. 199 (260), 210  
Донцов А. А. 67 (16), 108  
Дорошенко Ю. Е. 269 (266), 322  
Дубинская А. М. 304 (228), 321  
Дубнова А. М. 260, 261 (198), 270 (120), 320, 321  
Дудник Л. А. 72, 81 (63), 109  
Дулов А. А. 72 (40), 105 (227), 108, 111  
Дургарьян С. Г. 337 (61), 370  
Дьяченко А. В. 286 (172), 320  
Евстропьев К. С. 367 (168), 372  
Елинек В. И. 347 (98), 371  
Ермакова М. Н. 338 (69), 347 (96), 348 (69), 353 (96), 370, 371  
Жданов А. А. 346 (185), 348 (153), 349 353 (102—104), 371, 372  
Живухин С. М. 352 (114), 371  
Жигач А. Ф. 293, 295 (271), 322, 324, 329 (6а), 322 (47), 335 (52а), 369, 370  
Журавлева И. В. 48, 52 (113), 65  
Журков С. Н. 28 (74), 65  
Завьялов В. И. 337 (62, 63), 370  
Закашиков С. А. 224, 226 (42), 318  
Замятина В. А. 324 (4, 6, 9—12), 325 (4, 13, 15), 326 (17—20), 327 (20—22, 24), 328 (33, 37), 369  
Зезин А. Б. 203 (270), 210  
Зубарева Г. М. 224, 226 (42), 318  
Зубов В. П. 72 (49), 108, 203 (270, 272), 210  
Ивамацу И. 342—344 (77), 370  
Изыннеев А. А. 188 (247), 210, 232, 237, 238 (66), 250 (96—98, 100), 252 (92, 96), 254 (106), 257 (112—114), 258 (117), 260 (113), 261 (92, 113), 262 (113, 117), 263, 264 (92), 267 (106, 113), 268 (113, 117), 270 (98, 117), 319, 328 (29, 31), 350 (31), 369  
Иномото Э. 362 (146), 371  
Исидзава И. 342—344 (77), 370  
Искандеров М. А. 140 (119), 141 (119, 120), 142 (120), 154 (119), 155 (119, 135), 156 (119), 207, 208  
Итинский В. И. 107 (235, 239—241, 24 111, 336 (5а), 370

- Кабаиванов В. 100 (211), 111  
 Кабанов В. А. 72 (49), 108, 203 (270, 272, 273), 210  
 Кабачник М. И. 181, 183 (227), 210, 350 (107, 108), 371  
 Кавадзуми К. 342—344 (77), 370  
 Казакова А. А. 349, 353 (102—104, 106), 371  
 Каляев Г. И. 72 (46), 108  
 Камбара С. 72, 73 (53), 108  
 Каменский И. В. 100 (210), 101 (210, 214), 107 (235—244), 111, 113 (3), 119 (17), 127 (58), 205, 206, 336 (55), 370  
 Канавец И. Ф. 28 (78), 65  
 Карапетян С. С. 150 (130), 208  
 Каргин В. А. 9, 10, 18 (19, 23), 19 (45), 28 (75, 76), 33 (92), 64, 65, 72 (49, 63), 81 (63), 108, 109, 203 (270, 272, 273), 210, 303 (209, 219), 321  
 Каррер П. 58 (147), 66, 199 (259), 210  
 Карролл - Порчинский Ц. 364 (156), 372  
 Касаточкин В. И. 72 (36, 47), 108, 258 (118), 320, 366 (161), 372  
 Кафанова В. Ф. 127 (58), 206  
 Кацарава Р. Д. 218 (27а), 271, 274, 275 (269), 318, 322  
 Кашеварова А. Н. 139, 140 (117), 207  
 Кашутина Э. А. 348 (153), 372  
 Циреев В. В. 352 (114), 371  
 Киссингер Х. Э. 15, 19 (4), 25 (56), 63, 64  
 Китайгородский А. И. 9, 10  
 Китаока Х. 362 (146), 371  
 Клебанский А. Л. 83, 90 (150), 110  
 Климкина В. В. 115 (10), 205  
 Кнунянц И. Л. 138 (113), 150 (113, 130), 151 (113), 207, 208  
 Князева Т. С. 142, 165, 172—174 (122), 208  
 Ковалева В. П. 203 (272), 210  
 Коварская Б. М. 48 (110), 65, 107 (237, 241), 111  
 Коган А. М. 30 (82), 64  
 Коган Н. Н. 316 (272, 273), 322  
 Козлов Л. В. 180 (212), 209  
 Козырева Е. М. 332 (47), 370  
 Колесников Г. С. 83 (148, 149), 85 (149), 90 (148, 149), 110  
 Колесникова О. Г. 89 (189), 111  
 Колобова Н. Е. 355 (187), 372  
 Комарова Л. Г. 325 (15), 369  
 Комарова Л. И. 84 (162), 110, 134, 163 (100), 207  
 Комлев В. К. 113 (3), 205  
 Кондратенко Л. А. 349, 353 (101), 371  
 Корзнева Ю. И. 107 (239), 111  
 Корчевей М. Г. 128 (55, 56), 134 (56, 100), 162 (147), 163 (100, 149, 150), 206—208  
 Коршак В. В. 7 (10), 9 (22), 10, 17 (16), 30 (82, 84), 31 (85, 86), 32, 38, 47 (86), 48 (110, 113, 114), 52 (113, 114), 58 (144—146), 60 (85), 61 (138), 64—66, 67 (1, 2), 70 (24—26), 72 (36, 38, 51, 59, 61), 73 (51, 59, 61), 76 (89), 79 (1, 2), 83 (142, 148, 149, 154—156), 84 (162), 85 (149), 89 (142, 154—156, 181—184), 90 (26, 142, 148, 149, 190), 93 (184, 196), 94 (200), 100, 101 (210), 102 (215), 107 (237, 243), 108—111, 113 (3), 119 (17), 121 (23), 126 (47—49), 127 (58), 128 (55, 56), 129 (3, 65, 66), 130 (68), 131 (73, 74), 132 (82—92), 133 (82, 83, 86, 93—99), 134 (56, 83, 100, 106, 124, 138, 140—143), 135 (101—106, 108), 136 (88, 101—105, 108, 109), 137 (88, 93, 99, 101, 102, 105, 109, 110—112), 138 (104—106, 113—115), 139 (116, 117), 140 (88, 109, 116—119), 141 (119, 120), 142 (88, 101, 103, 111, 115, 120—123), 143 (97, 104, 105, 115), 144 (124), 145 (125, 126), 146 (126), 147 (103, 111), 148 (127), 149 (88, 111, 128, 129), 150 (88, 109—111, 113, 118), 151 (109, 115, 118, 132, 133), 152 (88, 109, 110, 133, 134), 153 (88, 109, 110), 154 (110, 119), 155 (102, 119, 135), 156 (102, 109, 110, 112, 119, 123, 136), 157 (112, 136), 158, 159 (137), 160 (138), 161 (141, 142), 162 (116, 133, 145—147), 163 (99, 100, 148—153), 164 (127, 153, 155—161, 242), 165 (106, 122, 162), 166 (109, 110, 166), 167 (109, 118, 134), 168, 169 (109), 170 (109, 166), 171 (110), 172 (122), 173 (122, 166, 167), 174 (122, 168), 179 (193), 180 (194, 205, 207—209, 212, 214), 181 (205, 207, 220, 222, 226, 227), 182 (194, 228), 183 (82, 227), 184 (129, 193), 185 (129, 228), 189 (241, 249), 190, 192—194 (241), 196 (249, 254), 197 (251, 252), 198 (249, 251—253), 203 (267—269), 205—210, 215 (4а, 26, 27), 218 (26, 27, 27а), 220 (26), 224 (26, 27, 34а, 45), 226 (26, 27, 45, 50), 232 (66—68), 233, 234 (68), 236 (70), 237 (66—68, 70), 238 (66, 70), 239, 240 (70), 250 (92, 96—99), 252 (92—96), 253 (103), 254 (106), 255 (108), 257 (103, 108, 112—114), 258 (117, 118), 260 (113), 261 (92, 103, 113, 199), 262 (103, 113, 117, 118, 199), 263, 264 (92), 266 (199), 267 (106, 113), 268 (108, 113, 117), 269 (265, 266), 270 (98, 117), 271, 274 (269), 275 (134—136, 269), 276 (132, 135, 136, 141), 277 (132, 135, 137, 138), 279 (132, 137, 138), 280, 281 (133, 135), 282 (136—141), 284 (146, 147), 286 (172), 288 (182, 183), 289—292 (183), 293 (182, 183, 193, 267, 268, 271), 294 (182, 183), 295 (182, 183, 271), 296 (182, 183), 297 (193, 194), 298 (193), 299 (182, 193, 194), 300, 301 (182), 304 (231—233), 305, 306 (45), 317—322, 324 (5, 6а, 9—12), 325 (13, 15, 16), 326 (17—20), 327 (20—22, 24), 328 (29, 31, 33, 35, 37), 329 (6а), 335 (52а), 337 (64—67), 350 (31, 107—109), 352 (117), 353 (124), 354 (128), 355 (187), 357 (188), 362 (143—145), 364 (154, 155), 365 (154, 155, 159), 366 (154, 161, 162), 369—372  
 Котляревский И. Л. 72 (40), 108  
 Котова Л. М. 72, 73 (54), 108  
 Котова М. Н. 355 (187), 372  
 Котон М. М. 7 (8), 10, 67, 79 (5), 105 (225), 107, 111, 211, 213 (19, 19а), 217 (19), 224, 226 (19, 19а, 40), 260, 261 (198), 264 (201), 268 (122), 270 (120, 122), 306 (237), 318, 320—322, 328 (30), 369  
 Котрелёв Г. В. 182, 185 (228), 210  
 Кочкин В. В. 18, 28, 29 (18), 64  
 Крапивина Л. П. 18 (20), 64  
 Краснова Н. М. 224, 226 (42), 318

- Краснянская Э. А. 17 (16), 61, 181 (220), 210  
Крендель Б. А. 303 (209, 219), 321  
Кронгауз Е. С. 7 (10), 10, 31, 32, 38, 47 (86), 61 (138), 65—67, 79 (2), 107, 134, 160 (138), 189, 190, 192—194 (241), 197 (251, 252), 198 (251—253), 208, 210, 275 (131—136), 276 (132, 135, 136, 141), 277 (132, 135, 137, 138), 279 (132, 137, 138), 280, 281 (133, 135), 282 (136, 141), 286 (172), 288 (182, 183), 289—292 (183), 293 (182, 183, 193, 268), 294—296 (182, 183), 267 (193, 194), 298 (193), 299 (182, 193, 194), 300, 301 (182), 320—322, 324 (5), 369  
Кронрод Н. Я. 324 (7), 369  
Кропачёва Е. Н. 81, 82 (109), 102 (109, 228), 109, 111  
Круковский С. П. 357 (188), 372  
Крылова Г. Д. 100, 201 (210), 111, 113 (3), 205, 336 (55), 370  
Кувшинский Е. В. 33 (93), 65  
Кудрявцев Ю. П. 72 (36, 48), 108, 353 (124), 366 (161), 371, 372  
Кузьмина С. С. 72, 73 (54), 108  
Кузьминский А. С. 76 (84), 109  
Кулева М. М. 142, 165, 172—174 (122), 208  
Кульчицкий В. И. 128, 134 (56), 162 (146, 147), 206, 208  
Кунитоми М. 368 (176), 372  
Кураков Г. А. 339 (73), 370  
Курашёв В. В. 180 (207), 181 (207, 227), 182 (228), 183 (227), 185 (228), 209, 210, 250, 252 (92, 96), 253, 257 (103), 258 (117, 118), 261 (92, 103, 199), 262 (103, 117, 118, 199), 263, 264 (92), 266 (199), 268, 270 (117), 319—321, 328 (29), 350 (108, 109), 369, 371  
Курашёва Н. А. 346 (185), 347 (98), 371, 372  
Кустанович И. М. 303 (209, 219), 321  
Кутепов Д. Ф. 316 (272, 273), 322  
Кухарева Л. В. 85 (166), 110  
Кэнкити С. 363 (149), 372
- Лавриненко Т. Г. 163 (152), 208  
Лавров И. В. 366 (167), 372  
Лавыгин И. А. 347, 353 (94), 371  
Лазуркин Ю. С. 28 (77), 65  
Лайнус Л. А. 306 (237), 322  
Лапицкий В. А. 107 (238), 111  
Лебедев Н. Н. 83, 89, 90 (142), 110  
Лебедева А. С. 83 (153), 105 (229), 110, 111, 129 (66), 133 (95, 96), 139, 140, 162 (116), 164 (161), 206, 207, 209  
Левантовская И. И. 48 (110), 65  
Левин В. Ю. 348 (153), 372  
Либица С. Л. 115 (10), 205  
Лившиц Б. Р. 138, 150, 151 (113), 207  
Лиманов В. Е. 72, 73 (60), 109  
Люгоцкий Б. И. 82, 83 (124, 125), 93 (195), 110, 111, 275 (270), 322  
Липатников К. А. 304 (230), 321  
Липатов Ю. С. 101 (212), 111  
Липатова Т. Э. 101 (212), 111  
Литвинова Л. Ф. 347 (98), 371  
Лопатина Г. П. 253, 257, 261, 262 (103), 319  
Лосев И. П. 181 (225), 210  
Лукевич Э. Я. 347 (93), 371
- Лунёва Л. К. 327 (65—67), 370  
Лунич А. Ф. 203 (274), 210, 313 (250), 322
- Ма Жуй-жань 324 (9, 12), 326 (18), 369  
Макарова Т. А. 367 (172), 372  
Манучарова И. Ф. 136, 137, 140, 150—153, 156, 166—170 (109), 207, 257, 260 (113), 261, 262 (113, 199), 266 (199), 267, 268 (113), 319, 321, 328 (31), 346 (91), 347 (98), 350 (31, 109), 369, 371  
Марк Г. 67 (8), 108  
Марков Ю. Я. 72 (44), 108  
Марченко И. Ю. 19 (45), 64  
Матвеева Н. Г. 166 (165), 196 (254), 199 (165, 257), 209, 210, 353 (122, 125), 371  
Мацуда К. 72 (41), 108  
Медведь Т. Я. 181, 183 (227), 210, 350 (107, 108), 371  
Мелвил Г. 8, 9 (21), 10  
Мельникова Е. П. 85 (166), 88 (179), 110  
Мещерякова З. М. 119 (19), 125 (44), 205, 206
- Минь-чао Го 72, 73 (55), 108  
Мироненко Г. И. 83, 90 (150), 110  
Миронова Н. Ф. 115 (10), 205  
Митин Ю. В. 83 (126), 110  
Михайлов Г. П. 138 (114), 207  
Мозгова К. К. 76 (89), 109, 224 (34а), 317, 364—366 (154), 372  
Моисеев А. А. 139, 140 (117), 207  
Моисеев В. Д. 99 (206), 111  
Моринага М. 88, 102 (178), 110  
Морозова С. А. 142, 165, 172—174 (122), 208  
Москвина Е. М. 224, 226 (40), 260, 261 (198), 318, 321  
Мошковский Ю. Щ. 72, 73 (62), 109, 304 (228), 321  
Мураи К. 72, 73 (53), 108  
Мураяма С. 88, 102 (178), 110  
Муромова Р. С. 180 (197), 209  
Мутто Ф. 368 (176), 372  
Мягков В. А. 339 (73), 370  
Мясникова Г. В. 229, 235, 236 (61), 319
- Назарова А. Б. 89 (189), 111  
Накацука Р. 88, 102 (178), 110  
Намёткин Н. С. 337 (61—63), 370  
Недопекина П. П. 142, 165, 172—174 (122), 208  
Нейман М. Б. 48 (110), 65, 99 (206), 111  
Некрасов Б. В. 368 (178), 372  
Нельсон К. В. 81, 82, 102 (109), 109  
Немировская И. Б. 288—296 (183), 321  
Несмеянов А. И. 72 (50), 105 (226, 227), 108, 111  
Низова С. А. 72 (42, 43, 48), 108, 305 (234), 322  
Нисидзаки С. 224, 226, 305, 306 (38), 318  
Нобуэ Х. 363 (149), 372  
Новиков В. М. 349, 353 (105), 371  
Новожилова А. В. 28—30, 33—36 (70), 65  
Ньюмен С. Б. 15, 19 (4), 25 (56), 63, 64
- Огавара 362 (146), 371  
Оганесян Р. М. 324 (11, 12), 326 (19), 369  
Остер-Волков Н. Н. 107 (240, 244), 111  
Островский И. А. 367 (171), 372  
Оттен В. Ф. 102 (218), 111

- Павлов А. И. 232 (66—68), 233, 234 (68), 236 (70), 237 (66—68, 70), 238 (66, 70), 239, 240 (70), 319
- Павлова С. А. 70 (25), 108, 339 (74), 370
- Панкратов В. А. 132 (88), 136 (88, 109), 137 (88, 109, 110, 112), 138 (113), 140 (88, 109, 118), 142, 149 (88), 150 (88, 109, 110, 113, 118), 151 (109, 113, 118), 152 (88, 109, 110, 134), 153 (88, 109, 110), 154 (110), 156 (109, 110, 112, 136), 157 (112, 136), 166 (109, 110), 167 (109, 118, 134), 168, 169, 170 (109), 171 (110), 207, 208
- Папава Г. Ш. 164 (155—160), 208
- Папков В. С. 47 (109), 65
- Парини В. П. 82 (123—125), 83 (123—125, 136), 110
- Паталах И. И. 305 (234), 313 (250), 322
- Паушкин Я. М. 67, 72 (7, 42—44, 48), 108, 203 (274), 210, 305 (234), 313 (250), 322, 363 (150), 372
- Пахомов В. И. 339 (74), 370
- Первухина И. В. 180 (197), 209
- Перникис Р. Я. 121 (23), 206
- Петрашко А. И. 348, 353 (97), 371
- Петрова В. Ф. 180 (208), 209
- Пешехонова А. Л. 107 (237, 243), 111
- Платэ Н. А. 72, 81 (63), 109
- Плетнёва И. Д. 180 (197), 209
- Плонка З. Ю. 224, 226, 305, 306 (39), 318
- Пожилюдова Е. А. 189, 196, 198 (249), 210
- Позднякова О. Ф. 48, 49 (115), 65
- Покровский Е. И. 260, 261 (198), 321
- Полак Л. С. 303 (209, 219), 313 (250), 321, 322
- Полякова А. М. 72, 73 (51, 59, 61), 108, 109, 355 (187), 372
- Пригожина М. П. 328 (35), 369
- Прохорова Л. К. 264 (201), 268, 270 (122), 320, 321, 328 (30), 369
- Пугина М. И. 72, 73 (57), 108
- Рагимов А. В. 93 (195), 111
- Разинская И. Н. 18 (20), 64
- Распопова Е. Н. 99 (206), 111
- Ратнер С. Б. 28—30, 33—36 (70), 65
- Ратоуски И. 336, 338 (59), 370
- Рафиков С. Р. 48, 52 (113), 65, 134 (143), 145, 146 (126), 181 (222), 208, 210, 327 (21), 328 (37), 346 (185), 369, 372
- Регель В. Р. 48, 49 (115), 65
- Ренард Т. Л. 127 (58), 206
- Рич Х. 128 (60), 206
- Рогожин С. В. 84 (162), 110, 181 (226), 210, 354 (128), 371
- Родивилова Л. А. 133 (95), 142, 165, 172—174 (115), 207, 208
- Родэ В. В. 48, 52 (113), 65, 293 (268), 322, 346 (185), 353 (123), 371, 372
- Розанцев Г. Г. 253, 260, 262 (102), 319
- Розинер Я. М. 81, 82, 102 (109), 109
- Романова З. В. 180 (214), 209
- Рубинштейн А. М. 72 (40), 105 (227), 108, 111
- Рудаков А. П. 213 (19, 19а), 219 (19), 224, 226 (19, 19а), 318
- Руженцева Г. А. 224, 226 (42), 318
- Русанов А. Л. 61, 66, 134, 160, 189, 190, 192—194 (241), 208, 210, 218 (27а), 271, 274, 275 (269), 288 (182, 183), 289—292 (183), 293 (182, 183, 193, 268), 294—296 (182, 183), 297 (193, 194), 298 (193), 299 (182, 193, 194), 300, 301 (182), 318, 321, 322
- Рухадзе Е. Г. 353 (123), 371
- Рыбинская М. И. 72 (50), 105 (226, 227), 108, 111
- Саблина Г. Ф. 347, 353 (96), 371
- Савинов В. М. 181 (218), 209
- Сазонова В. А. 324 (7), 369
- Салазкин С. Н. 30 (84), 48, 52 (113), 65, 132 (92), 133 (94), 134 (124), 135, 136 (101, 103), 137 (101, 111), 142 (101, 103, 111, 115, 121, 122), 143 (115), 144 (124), 145 (125), 147 (103, 111), 148 (127), 149 (111, 128, 129), 150 (111), 164 (127), 165, 172 (122), 173 (122, 167), 174 (122), 184, 185 (129), 207—209
- Самсонова В. Г. 250 (97), 319
- Санин И. К. 336 (55), 370
- Саришвили И. Т. 293, 295 (271), 322, 324, 329 (6а), 332 (47), 335 (52а), 369, 370
- Седова И. М. 76 (84), 109
- Сельская О. Г. 72, 73 (60), 108
- Сергеев В. А. 30 (82), 65, 102 (215), 111, 121 (23), 206
- Сидоров Т. А. 84 (162), 110, 145 (125), 208
- Сидорович А. В. 33 (93), 65
- Силинг С. А. 94 (200), 111, 134 (141, 142), 142, 156 (123), 161 (141, 142), 164 (154, 242), 208, 210
- Сирятская В. Н. 332 (47), 370
- Сладков А. М. 72 (36, 38), 108, 203 (267), 210, 304 (233), 321, 322, 327 (65—67) 353 (124), 362 (145), 366 (161, 162), 370—372
- Слинкин А. А. 72 (40), 105 (227), 108, 111
- Слонимский Г. Л. 9, 10, 18 (19, 23), 30 (84), 31 (83), 33 (92), 47 (109), 64, 65, 72 (50), 105 (226, 227), 108, 111, 135—137, 142 (101), 207, 348 (153), 372
- Смирнова Т. Я. 275—277, 280, 281 (135), 320
- Смуткина З. С. 258 (118), 320
- Соболева Т. А. 130 (68), 206
- Соболевский М. В. 293, 295 (171), 322, 324, 329 (6а), 332 (47), 335 (52а), 369, 370
- Соголова Т. И. 28 (75), 65
- Соколов Л. Б. 181 (218), 209
- Соловьева Л. К. 119 (17), 205
- Солодкин Л. С. 107 (236), 111
- Соломатина А. И. 324 (11), 326, 327 (20), 328 (33, 37), 369
- Сосин С. Л. 70 (24—26), 83 (154—156), 89 (154—156, 181—184), 90 (26, 190), 93 (184, 196), 108, 110, 111, 203 (267—269), 210, 304 (231—233), 321, 322, 327 (64), 362 (143—145), 366 (162), 370—372
- Спасский С. С. 128 (62), 206
- Станкевич И. В. 293 (268), 322
- Стрижкова А. С. 48 (110), 65
- Стульникова И. В. 119 (19), 125 (44), 205, 206
- урикова М. А. 256, 257, 268 (108), 319
- Сурна Я. А. 121 (23), 206



Сучкова М. Д. 72, 73 (51, 59, 61), 108, 109

Сушенцева Ф. Ф. 339 (73), 370

Сэра Н. 72, 73 (53), 108

Тани Х. 72 (41), 108

Тахэмото Н. 362 (146), 371

Твердохлебова И. И. 339 (74), 370

Тейтельбаум Б. Я. 25 (52), 64

Тепляков М. М. 250 (99, 100), 269 (265, 266), 319, 322

Терентьев А. П. 353 (123), 371

Тода Х. 72 (41), 108

Токарев А. В. 128 (62), 206

Толстогозов В. Б. 352 (114), 371

Томас И. Л. 128 (60), 206

Томашук Л. А. 107 (243), 111

Топчиев А. В. 303 (209, 219, 223), 321, 337 (61), 370

Топчиев Д. А. 203 (273), 210

Торопов Н. А. 367 (168), 372

Травникова А. П. 275 (134), 277, 279 (138), 320

Троян Г. В. 139, 140 (117), 207

Тугуши Д. С. 218 (27а), 318

Тур Д. Р. 293 (267), 322

У Бань-юань 134, 135, 138, 165 (106, 162), 207, 209

Унгуреан Н. В. 107 (235, 241, 242), 111

Усенбаев К. 72 (36), 108, 366 (161), 372

Федосеев А. Д. 367 (172), 372

Федотова О. Я. 181 (225), 210

Фельдштейн Н. С. 100, 101 (210), 111

Федорова Л. С. 224 (34а), 318

Федорова Р. Д. 269 (265, 266), 322

Финкельштейн Г. Б. 72 (47), 108

Фишер Л. Б. 72 (40), 108

Фомина З. Я. 134 (140, 143), 145, 146 (126), 163, 164 (153), 208

Франкевич Е. Л. 72 (46), 108, 354 (132), 371

Френкель М. Д. 28—30, 33—36 (70), 65

Френкель С. Я. 213, 217, 224, 226 (19), 318

Фридман Е. И. 174 (168), 209

Фролова Э. М. 293, 295 (271), 322, 335 (52а), 370

Фрунзе Т. М. 17 (16), 64, 179 (193), 180 (194, 205, 207—209, 212, 214), 181 (205, 207, 220, 227), 182 (194, 228), 183 (227), 184 (193), 185 (228), 209, 210, 250 (96—98), 252 (92, 96), 253 (103), 254 (106), 255 (108), 257 (103, 108, 112—114), 258 (117, 118), 260 (113), 261 (92, 103, 113, 199), 262 (103, 113, 117, 118—199), 263, 264 (92), 266 (199), 267 (106, 113), 268 (108, 113, 117), 270 (98, 117), 319—

321, 328 (29, 31), 350 (31, 108, 109), 369, 371

Хамидов Х. А. 76 (84), 109

Харламов В. В. 140, 141, 154—156 (119), 207

Харуки Э. 362 (146), 371

Харчевникова А. В. 83 (148), 110

Хатано М. 72, 73 (53), 108

Хваловски В. 336, 338 (59), 370

Хобин Т. П. 363, 364 (151), 372

Хренкова Т. М. 258 (118), 320

Ху Чин-мей 181, 183 (227), 210, 350 (108), 371

Цейтлин Г. М. 101 (214), 111, 127 (58), 206, 232 (66—68), 233, 234 (68), 236 (70), 237 (66—68, 70), 238 (66, 70), 239, 240 (70), 319

Цетлин Б. Л. 18, 28, 29 (18), 64, 327 (21), 328 (37), 369

Циперштейн М. А. 83, 89, 90 (142), 110

Цискаришвили П. Д. 164 (155—157), 208

Цуринов Г. Т. 25 (54), 64

Цыбулько А. Я. 101 (212), 111

Челнокова Г. Н. 284 (146, 147), 320

Черкашин М. И. 72, 73 (58, 60, 62), 108

Черкашина Л. Г. 354 (129, 132), 371

Чернова Я. Д. 81, 82, 102 (109), 109

Чжоу Жунь-пей 84 (162), 110

Чикишев Ю. Г. 327 (21), 328 (37), 369

Чистякова М. В. 83, 89 (154, 181, 182), 110

Чурсина Л. М. 324 (10), 327 (24), 369

Шабаташ А. Н. 48 (110), 65

Шантарович П. С. 72, 73 (56, 57), 108

Шевченко Ю. В. 107 (236), 111

Шейна В. Е. 197, 198 (252), 210, 277, 279 (137), 320, 322

Шелтакова С. Г. 102 (215), 111

Шерле А. И. 353 (125), 371

Шитиков В. К. 102 (215), 111

Шипкина Т. Н. 257 (112), 319

Школина М. А. 284 (146, 147), 320

Шлейфман Р. Б. 30 (82), 65

Шляпникова И. А. 72, 73 (56), 108

Штадинг М. Н. 28 (76), 65

Щербакова И. М. 72, 73 (58), 108

Эйдельмант М. П. 138 (114), 207

Юкельсон И. И. 89 (189), 111

Якубович А. Я. 150 (130), 208, 229, 235, 236 (61), 253, 262 (102), 319

Якубович В. С. 229, 235, 236 (61), 31

Abramo S. V. 213, 216, 217, 219, 224, 226 (12), 318

Abshire C. I. 284 (157, 158, 160), 287 (175), 320

Adachi M. 241 (76), 319

Adler K. 80 (104), 109

Aelion R. 180 (210), 209

Aftegrat S. 123 (37), 206

Aftergut S. 361 (141), 371

Aitken I. D. 7 (4), 10

Akiyama M. 300, 301 (197), 321

Akyoshi S. 284 (155), 320

Albin J. R. 76 (85), 109

Alder E. 189 (248), 210

Alexander R. P. 336 (53), 370

Alexandrescu F. 69 (20), 108

- Allcock H. R. 352 (115), 371  
 Amborski L. E. 61 (140), 66, 213, 220 (14), 318  
 Anderson D. R. 316, 317 (241), 322  
 Anderson H. C. 42 (101), 65, 76, 79 (88), 109  
 Angelo R. J. 102 (216), 111, 213 (17), 301 (204), 318, 321  
 Anyos T. 235, 236 (69), 319  
 Arbogast J. F. 15 (2), 63  
 Arimoto F. S. 363 (148), 372  
 Arnold F. E. 312, 313 (247), 314 (251), 322  
 Aronheim B. 8 (16), 10, 28 (65), 64, 352 (118), 371  
 Arsirong G. M. 182 (230), 210  
 Arvin J. A. 127 (52), 206  
 Aso C. 92 (193), 93 (194), 111  
 Aspelund H. 287 (173), 320  
 Atlas S. M. 180, 181 (213), 209, 303 (213, 214), 321  
 Baeyer A. 8 (15), 10, 28 (64), 64, 94 (201), 111  
 Bailar J. C. 354, 356 (127), 371  
 Bailey W. J. 104 (223), 111  
 Bainbridge R. W. 101 (213), 111  
 Ball L. E. 81 (106), 109  
 Bamba Y. 308 (240), 309 (240, 241), 322  
 Bamford W. R. 224, 226 (43), 265 (202), 268, 270 (43), 318, 321, 324 (8), 327, 328 (26), 368  
 Banks K. E. 75 (82), 109  
 Bernholtz G. J. 115 (9), 205  
 Barh-Wehrenalp G. 316 (263), 322  
 Barkdoll A. E. 180 (216), 209  
 Barlow M. 21 (49), 64  
 Barr D. A. 71 (30), 75, 76 (78), 108, 109, 127 (50), 204 (277), 206, 210  
 Barson C. A. 75 (74), 109  
 Bates H. 284 (153), 320  
 Batzer H. 114, 115, 116 (13), 131, 132 (75), 205, 206  
 Bawn C. E. H. 75 (73), 109  
 Beacham H. H. 127, 128 (57), 206  
 Beaman R. G. 21 (48), 64  
 Becher M. 303 (213, 214), 321  
 Bedford M. A. 283 (142), 320  
 Beevers R. B. 19 (37), 64  
 Beinbridge R. W. 32 (87), 65  
 Bekkedahl N. P. 15 (7), 19 (24), 64  
 Bell V. L. 271—275 (127), 320  
 Beneš M. I. 72, 73 (64, 66, 67), 74 (67), 109  
 Bennett A. R. 19 (27), 64  
 Bennett M. 82 (158), 110  
 Benz A. P. 315 (254), 322  
 Berge J. W. 181 (224), 182 (229), 210  
 Bergert K. H. 254 (105), 319  
 Berlant W. J. 303 (216), 321  
 Berr C. E. 213, 216, 217, 219, 224, 226 (12), 318  
 Bertram J. L. 276, 280 (140), 320  
 Bilbo A. J. 78 (97), 83, 84 (138), 109, 110  
 Birchall J. M. 75 (82), 109  
 Bircumshaw L. L. 313 (249), 322  
 Black W. B. 182 (231), 223, 224, 226 (34), 318  
 Blackinton W. 123 (37), 206  
 Blake A. R. 74 (72), 109  
 Blanchard H. S. 121 (30), 206  
 Block B. P. 354 (126), 357 (135), 371  
 Blomfield J. J. 266, 268, 270 (121), 293 (188), 320, 321, 328 (28), 369  
 Blomstrom D. C. 299, 300 (195), 321  
 Bloomfield P. R. 351 (111), 368 (180), 371, 372  
 Blumenthal W. B. 368 (177), 372  
 Bobalek E. G. 115 (9), 205  
 Bodnar M. 122 (33), 125 (41), 206  
 Bogert T. M. 211, 224, 226 (1), 317  
 Bohlmann F. 72, 73 (65), 104 (222), 109, 111  
 Boiangiu T. 69 (20), 108  
 Boly R. E. 131 (76), 206  
 Bonnot L. 7 (5), 10, 44 (105), 65, 79 (101), 83 (118), 109, 324 (3), 336, 338 (60), 369, 370  
 Bower G. M. 213, 215—217 (13), 223 (47), 224 (36), 225 (36, 47), 226 (36), 318  
 Bradt P. 82 (122), 83 (122, 141), 84 (141), 110  
 Brasen W. R. 177 (182), 209  
 Brauer G. M. 19 (27), 64  
 Brenner W. 7 (3), 10, 31, 32 (88), 65, 324 (2), 369  
 Bresadola S. 332 (80, 186), 370, 372  
 Bressan G. 71 (31), 108  
 Brinker K. C. 61 (141), 66, 229, 231 (58), 250, 269 (90), 319  
 Brown C. J. 88, 89 (176), 110, 123 (37), 206  
 Brown G. P. 361 (141), 371  
 Brown H. C. 75 (79), 109, 315 (255—257), 322  
 Brown J. F. 338 (70—72, 82), 370  
 Brunner H. 83 (127, 128), 110  
 Bruson H. 80 (103), 109  
 Bucher J. E. 8 (18), 10, 174 (169), 209  
 Büchler W. 241 (72), 319  
 Budnowski M. 113, 114, 119 (5), 205  
 Burg A. B. 328 (32, 34), 369  
 Burhans A. S. 114 (6), 205  
 Burks R. E. 345 (85, 88), 346 (88), 370  
 Burmeister D. 254 (105), 319  
 Busch H. 130 (70), 206  
 Busfield W. K. 121 (24), 206  
 Butler G. B. 104 (224), 111, 301 (204, 205), 310 (205), 321  
 Buyet R. 82 (120), 109  
 Byrd J. D. 340—342 (76), 370  
 Caldwell J. R. 19, 32 (34), 64, 129 (77), 166 (163, 164), 177, 178 (186), 207, 209  
 Cameron D. D. 229, 231 (58), 318  
 Campbell T. W. 85 (164), 110, 112 (1), 180 (198), 200 (263), 201 (265), 205, 209, 210  
 Caraculacu G. 191, 194 (245), 210, 296 (192), 321, 322  
 Carlson B. C. 67 (14), 108  
 Carlston E. F. 181 (221), 210  
 Carothers W. H. 127 (52), 174 (173), 175 (173, 178), 206, 209, 283 (144), 320  
 Carrington W. 177 (185), 209  
 Carter C. C. 176 (174), 209  
 Carter E. 362, 363 (147), 372  
 Case C. 112 (2), 205  
 Cassidy J. P. 83, 84 (146), 110  
 Castan P. 119 (20), 205  
 Cesca S. 67, 69 (10), 108  
 Chatain M. 29 (79), 65  
 Checchi C. D. 179 (192), 209  
 Chen C. S. H. 21 (50), 46 (107), 65

- Chiang Y. 25 (57), 64  
 Chiklis Ch. K. 187 (236), 210  
 Chiu J. 17 (14), 26 (63), 49, 50 (14), 64  
 Christensen R. G. 359, 360 (139), 371  
 Claesson S. 89 (186), 110  
 Clark J. E. 48 (111), 65  
 Clark S. L. 330 (38, 39), 331 (38), 370  
 Clash R. F. 19 (25), 64  
 Cohen M. S. 78 (94), 109, 331 (41), 332 (48), 333 (49, 50), 334, 335 (49, 51), 370  
 Cohen S. M. 120 (21), 128, 133, 134 (61), 205, 206  
 Cole C. 235, 236 (69), 319  
 Cole T. B. 30 (80), 65, 241 (79), 242, 244 (79, 82), 245, 246 (79), 319  
 Coleman L. E. 75, 78 (75), 109  
 Colson J. G. 271, 272, 274, 275 (124), 320  
 Conix A. 174 (170), 175 (170, 176), 179 (191), 209  
 Conley R. T. 100 (205), 111  
 Contois L. E. 19 (46), 64  
 Corradini P. 71 (32), 72, 73 (52), 108  
 Cox J. M. 41 (104), 65, 77—79 (90), 109, 123—126 (39), 206  
 Cox R. H. 131 (76), 206  
 Cox W. P. 19 (44), 64  
 Craven J. M. 242, 247 (81), 319  
 Credali L. 179 (192), 209  
 Crescenzi V. 357 (134), 371  
 Crossland R. K. 277—279, 282 (139), 320  
 Crowskaw A. 104 (224), 111, 301, 310 (205), 321  
 Culbertson B. 233, 234 (71), 319  
 Cunningham D. E. 338 (68), 346 (183), 370, 372  
 Curry J. E. 340—342 (76), 370  
 Cypher G. A. 128, 133, 134 (61), 206
- Da Chow C. 120 (22), 206  
 Dalton A. S. 181 (219), 209, 221, 226, 257 (30), 318  
 Dammont F. R. 83, 85 (151), 103 (219), 110, 111  
 Dancin E. 69 (20), 108  
 Danusso F. 19 (40, 41), 64, 71 (28), 108  
 Dawans S. F. 82, 83 (113), 109, 226 (49), 271—274 (126), 275 (49, 126), 305, 306 (49), 310 (242), 318, 320, 322  
 Decker H. J. 17, 29 (17), 64, 184 (232), 210  
 Degen K. 241 (74), 319  
 Desirant Y. 83, 84 (139), 110  
 Dett S. 199 (258), 210  
 Dewar M. 122 (34), 206  
 De Winter W. 302 (207), 321  
 Dickson J. T. 129, 130 (67), 206  
 Dine-Hart R. A. 180, 181 (217), 209  
 Dobinson F. 186 (234), 210  
 Dole M. 15 (5), 64, 67, 68 (11), 108  
 Donati M. 71 (32), 108  
 Donovan G. 332 (48), 370  
 Doyle C. D. 47 (108), 65  
 Drinkard W. C. 354, 356 (127), 371  
 Dubois P. 29 (79), 65  
 Dunham K. R. 19 (46), 64  
 Duns H. G. 17 (13), 64  
 Durrell W. S. 19 (38), 64, 75 (77), 78 (93), 108, 109
- Eareckson W. M. 180, 183 (195), 209, 294 (190), 321  
 Eberlin E. C. 19 (30), 64  
 Economy J. 104 (223), 111  
 Edwards G. A. 83 (129), 110  
 Edwards W. M. 211 (2), 213 (2—7, 12), 215 (2, 3), 216, 217, 219 (12), 220 (28), 224 (3, 4, 7, 12, 37), 225 (37), 226 (3, 4, 7, 12, 37), 317, 318  
 Ehlers G. F. L. 316 (260), 322  
 Eilar K. 325 (14), 369  
 Einhorn A. 8 (17), 10  
 Eirich F. K. 89 (187), 111  
 Eirich F. R. 7 (6), 10  
 Eley S. D. 303 (212), 321  
 Ellerstein S. M. 18 (21), 64  
 Emura K. 70 (22), 108  
 Endres G. F. 121 (28, 30), 206  
 Endrey A. L. 213 (4, 8—10, 12, 16, 17), 215 (21), 216, 217, 219 (12), 224 (4, 12, 37), 225 (37), 226 (4, 12, 37), 317, 318  
 Engelhardt E. H. 105 (228), 111, 196 (255), 210  
 Erdey L. 25 (59), 38, 39 (59, 94), 64, 65  
 Erlennmeyer H. 241 (72—74), 319  
 Errede L. A. 60 (133), 66, 83 (112, 145—147, 152), 84 (145, 146, 163), 85 (152, 167), 86 (172, 173, 175), 87 (172, 173), 104 (220), 109—111  
 Ettlinger J. 189 (248), 210  
 Euler H. V. 189 (248), 210  
 Eustance J. W. 121 (28, 30), 206, 338 (70), 370  
 Evans R. D. 15 (8), 16 (12), 64
- Faber J. W. H. 19 (46), 64  
 Farago I. 200 (263), 210  
 Farthing A. C. 85 (165), 88, 89 (176), 110  
 Fatina M. 71 (31, 32), 108  
 Fein M. M. 331 (43), 332 (48), 334, 335 (51), 370  
 Ferch H. 67 (15), 108  
 Ferruti P. 71 (28), 108  
 Fijimoto S. 300, 301 (196), 321  
 Fink W. 346, 348 (89), 370  
 Fischer J. W. 284 (145, 151, 153, 154), 320  
 Fischer T. M. 242, 247 (81), 319  
 Fitch R. M. 120 (22), 206  
 Florentine R. A. 316 (263), 322  
 Flory P. J. 15 (8, 9), 16 (12), 64  
 Foldi V. S. 178 (188), 200 (263), 201 (265), 209, 210  
 Fordham S. 224, 226 (43), 265 (202), 268, 270 (43), 318, 321, 324 (8), 327, 328 (26), 369  
 Fortuna G. D. 67, 69 (10), 108  
 Foster R. T. 264, 268, 269, 306 (235), 322  
 Fox C. J. 132, 159 (79), 199 (256), 207, 210, 243 (83), 319  
 Frazer A. H. 61 (137), 66, 188 (237—240), 189 (237, 238, 240), 190, 191 (237, 240), 192, 193 (237, 238, 240), 194 (237), 195 (237, 238, 240), 194 (237), 195 (237, 238), 210, 288 (177—180), 293 (191), 294 (189, 191), 295, 296 (189), 320, 321, 359 (140), 371  
 Freure B. T. 17, 29 (17), 64, 184 (232), 210  
 Frey D. A. 82, 83 (119), 109  
 Fritz G. 131, 132 (75), 206

- Frost L. W. 213 (13, 20), 214 (20), 215—  
217 (13), 223 (47), 224 (36), 225 (36,  
47), 226 (36), 318
- Frulla F. 331, 332 (46), 370
- Fukami A. 216 (23), 224 (41), 318
- Fukase M. 367 (173), 372
- Fukui M. 257 (116), 320
- Fukui S. 241 (76), 319
- Fukusawa T. 367 (173), 372
- Funke W. 93, 94 (199), 111
- Fuqua S. A. 344 (83), 370
- Ganis P. 71 (32), 108
- Gardillon Cl. 119 (20), 205
- de Gaudemaris G. 257, 262 (115), 307  
(239), 311, 312 (243), 320, 322
- Gaylord N. G. 102, 103 (217), 111
- Gay-Lussak I. 126 (45), 206
- Gazzaniga K. C. 71 (28), 108
- Gehlen H. 180 (211), 209
- Gehm R. 89 (185, 186), 110
- Gelen-Keller M. 180 (211), 209
- Geles W. T. 74 (72), 109
- Gerard W. 327 (25), 369
- Gerthing B. 79 (98), 109
- Giancotti V. 357 (134), 371
- Gilch H. G. 79, 85, 88 (99), 109
- Gilkey R. 166 (163), 209
- Gillham J. K. 28 (66), 40 (96), 65, 316  
(264), 322
- Gimblett F. G. R. 364 (157), 372
- Gipstein E. 176, 177 (179), 178 (187), 209
- Goldberg E. P. 89 (188), 111
- Golden J. H. 125 (42), 206
- Goldenberg N. 69 (20), 108
- Goldfinger G. 82 (121), 83 (121, 129), 109
- Goldstein H. L. 331 (44), 370
- Grabar D. G. 15 (1), 63
- Graf W. 247 (84), 319
- Graham R. C. 130 (71), 206
- Grassie N. 303 (218, 220—222), 304 (220,  
221), 321
- Gray A. P. 331, 332 (45), 370
- Gray H. W. 180 (216), 209
- Green J. 78 (94), 109, 331 (41), 332 (48),  
333 (49, 50), 334, 335 (49, 51), 370
- Green M. E. 73, 75 (71), 109
- Greenhow E. J. 100 (209), 111
- Gregorian R. S. 83 (147), 84 (163), 86 (172),  
110
- Griffin C. E. 205 (278), 210
- Griffis Ch. B. 205 (279), 210
- Gruentfest I. J. 99 (207), 111
- Guex W. 241 (73), 319
- Gümbel H. 33 (89), 65
- Gupta V. D. 19 (37), 64
- Haas H. C. 83, 89 (143), 110
- Haberland G. G. 343, 344 (78), 370
- Haessly R. 15 (1), 63
- Hagerman E. M. 315 (253), 322
- Hall H. K. 15 (9), 64, 112 (1), 181 (224),  
182 (229), 205, 210
- Halpern B. D. 122 (33), 123 (40), 125 (41),  
206
- Handlovits C. E. 177 (184, 185), 209,  
303 (208), 321
- Hanter D. N. 364 (158), 372
- Hara S. 288 (186, 187), 294 (186), 321
- Harbordt C. 8 (13), 10
- Harris F. W. 283, 317 (143), 320
- Hartzell C. E. 82 (117), 109
- Harwood H. J. 81 (106), 109
- Hasegawa M. 82, 83 (119), 109, 190 (243,  
244), 191 (243), 195 (246), 210, 288 (184,  
185), 289 (184), 294 (184, 185), 321
- Hashimoto S. 284 (155), 320
- Haszeldine R. N. 75 (78, 82), 76 (78), 109,  
127 (50), 204 (277), 205 (278), 206, 210
- Haven A. C. 363 (148), 372
- Hay A. S. 72 (39), 108, 121 (28, 30), 206
- Hay J. N. 303 (218), 321
- Hayashi K. 200 (262), 210
- Hayashi Y. 67, 70 (6), 108
- Hayes R. A. 19 (36), 64
- Heal H. G. 328, 353 (36), 369
- Heller J. 21 (49), 64
- Hellmann M. 78 (97), 83, 84 (138, 140),  
109, 110
- Henry M. C. 205 (279), 210
- Hergenrother P. M. 243 (86), 248 (87, 88),  
249, 250 (87), 251 (86—88), 260 (88), 263  
(87), 319
- Hermes M. E. 104 (223), 111
- Heuer W. 8 (20), 10, 69 (21), 108
- Heying T. L. 331 (44—46), 332 (45, 46),  
370
- Hickam W. M. 221 (32), 318
- Hill E. H. 177, 178 (186), 209
- Hill J. W. 174, 175 (172, 173), 209
- Hock Ch. W. 15 (2), 63
- Hoeg D. F. 89 (188), 111
- Hofer A. 348, 350 (100), 371
- Holbrook G. W. 338 (82), 370
- Holden H. W. 28 (68), 65
- Holliday A. K. 327 (23), 369
- Holovka J. M. 316, 317 (241), 322
- Holsten J. R. 284 (167), 285 (171), 320
- Hopwood S. L. 83 (147), 84 (163), 110
- Horn C. F. 17, 29 (17), 64, 180 (200), 184  
(232), 209, 210
- Horowitz E. 38, 46 (95), 65, 359, 360 (139),  
371
- Houtz R. C. 303, 304 (210), 321
- Hoyt H. E. 122 (33), 123 (40), 125 (41),  
206
- Hoyt J. M. 83 (147), 84 (163), 110
- Huch C. 69 (20), 108
- Hughes R. B. 226 (53), 318
- Huisgen R. 284 (161—163), 287 (161—  
163, 174), 320
- Hunter W. H. 122 (26), 206
- Hurd D. T. 336, 338, 353 (58), 370
- Husted D. R. 315 (258), 322
- Igarashi S. 41, 43 (98), 65
- Ikedo K. 308 (240), 309 (240, 241), 322
- Imai Y. 230 (62—65), 231, 232 (65), 233  
(64), 234 (65), 235 (64, 65), 236, 243 (64),  
248 (65), 250 (62, 63), 251 (64, 89), 252  
(62—64), 257 (116), 259 (65), 261 (63), 262  
(62, 63), 300, 301 (197), 319—321
- Imoto M. 93 (197), 111
- Inami A. 67, 70 (6), 108
- Ingraham F. S. 75 (80), 109
- Inhoffen E. 72, 73 (65), 104 (222), 109, 111
- Inoue H. 241 (76), 319
- Ishida S. 71 (29), 108
- Israel M. 332 (48), 370
- Iwakura Y. 200 (262), 210, 230 (62—65),  
231, 232 (65), 233 (64), 234 (65), 235 (64,

- 65), 236, 243 (64), 248 (65), 250 (62, 63), 251 (64, 89), 252 (62, 64), 257 (116), 259 (65), 261 (63), 262 (62, 63), 284 (165), 288 (186, 187), 294 (186), 300, 301 (197), 319—321
- Izard E. F. 19 (28), 64
- Jackson W. J. 19, 32 (34), 64, 129 (77), 207
- Jacobson H. W. 177 (183), 209
- Jacovic M. 339 (75), 370
- James A. 122 (34), 206
- Jeffers W. 327 (23), 369
- Jeffreys K. D. 53 (125), 65, 94, 97, 98 (203), 111
- Jellinek H. H. G. 48 (111, 112), 65
- Jenkins L. T. 199, 200 (261), 210
- Jennings P. P. 74 (72), 109
- Johannson O. K. 338 (82), 370
- Johnson, A. L. 52, 53 (124), 65, 199 (256), 210
- Johnston C. W. 127, 128 (57), 206
- Jones J. I. 75 (76), 109, 213 (15), 216, 217 (24), 224 (15, 24), 318
- Jones M. E. B. 359 (138), 371
- Jones W. C. 106, 107 (233), 111, 204 (276), 210
- Jozefowicz M. 82, 83 (120), 109
- Kachi H. 48 (112), 65
- Kamao H. 92 (193), 93 (194), 111
- Kambara S. 203 (271), 210
- Kambe H. 41, 43 (98), 65
- Kanamaru K. 19 (35), 64
- Kang S. 200 (262), 210
- Kanig G. 18 (22), 64
- Karasz F. E. 122 (32), 206
- Karrer P. 247 (84), 319
- Kass R. E. 213 (18), 318
- Kassel 54, 55 (130), 66
- Katcham A. 338 (70), 370
- Katchmann F. H. 122 (26), 206
- Ke B. 19 (33), 20 (47), 25 (33, 53), 28 (69), 64, 65
- Keavney J. J. 19 (30), 64
- Kemmner K. 284 (150), 320
- Kern W. 72 (45), 89 (185, 186), 108, 110
- Kesse I. 213, 214 (20), 318
- Kimura F. 67 (13), 108
- Kingsbury J. E. 99 (208), 111
- Kirk W. 180 (216), 210
- Kiser K. M. 338 (70), 370
- Kitani E. 284 (165), 320
- Knoll N. 83 (112, 145), 84 (145), 86, 87 (173), 109, 110
- Koch F. W. 82 (114), 109
- Kochar R. K. 199 (258), 210
- Koda K. 362, 363 (147), 372
- Koeb H. J. 19 (28), 64
- Korn-Girard A. C. 72, 73 (69), 109
- Kössler I. 82 (110), 102, 103 (217), 109, 111
- Kotch A. 130 (69), 206
- Kotloby A. P. 333 (50), 334, 335 (51), 370
- Kovačic P. 82, 83 (114—116), 109
- Krantz K. W. 338 (70), 370
- Kranz J. 285 (170), 287 (176), 320
- Krespan C. G. 177 (182), 209
- Krüger C. R. 345 (86), 370
- Kubota T. 184 (233), 210, 229, 230, 235, 236 (60), 318
- Kuckerts H. 348, 350 (100), 371
- Kugel R. L. 352 (115), 371
- Kurian C. J. 122 (27), 206
- Kurihara M. 308 (240), 309 (240, 241), 322
- Kyriakis A. 82, 83 (115), 109
- Lacey J. G. 345, 346 (88), 370
- Lacey R. E. 345, 346 (88), 370
- La Combe E. M. 303 (225), 321
- Lando J. B. 177 (180), 209
- Landum B. F. 60 (133), 66
- Lange R. M. 82, 83 (116), 110
- Lapalucci T. L. 355 (133), 371
- Larcher T. 331, 332 (46), 370
- Laridon U. 179 (191), 209
- Lavin E. 120 (21), 205, 213 (18), 318
- Lawrence J. K. 127 (53), 206
- Lebel P. 69, 71 (19), 108
- Lee D. F. 85 (168), 110
- Lee H. T. 76 (87), 109
- Lee S. M. 72, 74 (68), 109
- Lefébre G. 7 (5, 11), 10, 44 (105), 65, 67, 79 (4), 80 (105), 82, 83 (113), 87, 89, 90 (105), 107, 109, 324 (3), 369
- Lehr H. 241 (73), 319
- Leiser P. 247 (84), 319
- Lenton M. V. 352 (116), 371
- Lenz R. W. 93 (198), 111, 177 (184, 185), 209, 303 (208), 321
- Levi D. W. 76 (87), 109
- Levine H. H. 243 (86), 248 (87, 88), 249, 250 (87), 251 (86—88), 253 (101), 260 (88), 263 (87), 319
- Lewis A. F. 28 (66), 40 (96), 65
- Lewis B. 352 (116), 371
- Lewis R. N. 113 (4), 115 (12), 205, 336, 338, 353 (58), 370
- Lidarik M. 117 (15), 205
- Lieng-Huang Lee 97, 98 (204), 111, 117—119 (16), 205
- Lieser Th. 180 (211), 209, 284 (149, 150), 320
- Lilyquist M. R. 284 (167), 285 (171), 320
- Littlefield J. B. 243 (85), 319
- Litwin J. 127, 128 (57), 206
- Livingston D. I. 83, 89 (143), 110
- Lo E. S. 119 (18), 205
- Lohse F. 114—116 (13), 205
- Loncrini D. F. 160, 165 (139), 208, 226 (53, 54), 227 (54), 318
- Longone D. T. 241 (77, 78), 243—245, 247 (77), 255 (78), 319
- Lord E. W. 88 (180), 110
- Lovelace A. M. 75, 78 (75), 109, 315 (253), 322
- Lucas W. R. 99 (208), 111
- Lum D. 7 (3), 10, 31, 32 (88), 65, 324 (2), 369
- Lum F. G. 181 (221), 210
- Lunk H. E. 85, 86 (169), 110
- Lusk D. I. 89 (188), 111
- Lyman D. J. 21 (49), 64, 204 (275), 210
- Lynch M. F. 359 (138), 371
- Lyttinger L. B. 73 (70), 109
- Mac Cubin W. L. 68 (17), 108
- Mackenzie J. D. 367 (175), 372
- Macknight W. 19 (37), 64
- Macskasy H. 25, 38, 39 (59), 64
- Macura K. 284 (149), 320
- Madden J. J. 114 (6), 205

- Madorsky S. L. 7 (7), 10, 41 (99, 100), 51 (120, 121), 65, 88 (177), 110, 181 (223), 210
- Maerov S. B. 134, 161 (144), 208
- Magill J. H. 19 (42), 64
- Mainen E. 313 (248), 322
- Mandelkern L. 15 (3, 6, 9), 63, 64
- Marconi W. 67, 69 (10), 108
- Mark H. F. 7 (6, 12), 10, 89 (187), 111, 180, 181 (213), 209, 303 (213, 214), 321
- Markgorf I. V. 284, 287 (163), 320
- Markhard A. H. 213 (18), 318
- Martin E. V. 130 (70), 206
- Martin M. M. 354 (131), 371
- Marvel C. S. 81 (107, 108), 82 (117, 119), 83 (117, 119, 130, 137), 84 (130, 137), 109, 110, 130 (69), 206, 226 (49), 241 (75), 242 (80), 250 (91, 93—95), 253 (104), 254, 255 (80, 107), 256 (107), 257 (91), 259 (80, 91, 107), 260 (80, 93), 261 (104), 262 (91), 263 (80, 91, 104), 264 (80, 91, 104, 235), 265 (203), 266 (80, 121), 268 (121, 235), 269 (235), 270 (121), 271—274 (126), 275 (49, 126), 284 (157—160), 287 (80, 175), 293 (188), 301 (206), 302 (206, 207), 305 (49), 306 (49, 235), 310 (242), 318—322, 328 (27, 28), 329 (27), 345 (84), 354 (130, 131), 369—371
- Matsuda K. 77 (92), 109
- Mattice J. J. 181 (219), 209, 221, 226, 257 (30), 318
- Maurer J. J. 19 (43), 64
- Mayes N. 78 (94), 109, 304 (229), 321, 331 (41), 332 (48), 333 (49, 50), 334, 335 (49, 51), 370
- Maynard J. T. 15 (10), 64
- Mazzanti G. 72, 73 (52), 108
- Mc Carty W. H. 67, 69 (9), 108
- Mc Coubrey J. C. 331 (42), 370
- Mc Cune L. K. 60 (132), 66, 151 (131), 208
- Mc Donald R. N. 85 (164), 110, 180 (198), 209
- Mc Green P. L. 17 (13), 64
- Mc Loughlin V. C. R. 123 (38), 206
- Mc Neill I. C. 303 (218, 220—222), 304 (220, 221), 321
- Mecum W. D. 243 (85), 319
- Merker R. L. 343, 344 (78, 79), 370
- Meyer G. 70 (23), 108
- Meyrick J. 88 (180), 110
- Michel R. H. 189, 196, 197 (250), 210, 271, 272, 274, 275 (124), 320
- Middleton W. S. 177 (183), 209
- Mighton H. R. 15 (8), 16 (12), 64
- Mikes J. A. 70, 89 (27), 108
- Miller M. 369 (182), 372
- Miller W. L. 301, 310 (205), 321
- Milner D. C. 67, 68 (11), 108
- Mitsuhashi K. 254—256, 259 (107), 319
- Mittice J. J. 181 (219), 210
- Mochel W. E. 15 (10), 64
- Mockrin I. 316 (263), 322
- Mohler F. L. 82 (122), 83 (122, 141), 84 (141), 110
- Moncrieff R. W. 284 (152, 156), 285 (169), 320
- Montermoso J. C. 127 (51), 206
- Mooney E. F. 327 (25), 369
- Moore B. I. C. 180, 181 (217), 209
- Moraglio G. 19 (40, 41), 64
- Morgan L. B. 88 (180), 110
- Morgan P. W. 183 (196), 209
- Morimoto K. 67, 70 (6), 108
- Mortillaro L. 179 (192), 209
- Morton A. A. 243 (85), 319
- Moshonas M. G. 75 (77), 109
- Moyer W. W. 235, 236 (69), 319
- Mukaiyama T. 200 (264), 210
- Mukamal H. 303 (224), 307 (238), 321, 322
- Müller R. H. 25 (55), 64
- Mulvaney J. E. 241 (75), 265 (203), 266, 268, 270 (121), 284 (157—159), 293 (188), 320, 321, 328 (28), 345 (84), 369, 370
- Murahashi 70 (22), 108
- Murphey W. A. 189, 196, 197 (250), 210
- Murphy C. B. 19 (31), 25 (61, 62), 64
- Murphy R. 233, 234 (71), 319
- Nagaki R. 284 (155), 320
- Nakagawa K. 48 (117), 65
- Nakajima M. 284 (165), 320
- Nakanishi R. 184 (233), 210, 229, 230, 235, 236 (60), 308 (240), 309 (240, 241), 318, 322
- Naqvi S. M. 257 (110, 111), 319, 335 (52), 370
- Natta G. 19 (41), 64, 71 (31, 32), 72, 73 (52), 108
- Nawata T. 92 (193), 93 (194), 111
- Nehme M. 73, 75 (71), 109
- Neill W. K. 28 (67), 41, 43, 44 (103), 65
- Nenitescu C. D. 69 (20), 108
- Neuse E. W. 277—279, 282 (139), 320, 362, 363 (147), 372
- Newman S. 19 (44), 64
- Niederstadt G. 30 (81), 65
- Nishikawa I. 200 (264), 210
- Nishizaki S. 216 (23), 224 (41), 226 (51), 318
- Noda T. 367 (173), 372
- Noether H. D. 177 (181), 209
- Nohira H. 200 (264), 210
- Notles J. G. 337 (81), 370
- Nowak P. 52, 53 (124), 54 (126, 130), 55 (130), 65, 66, 221 (29), 318
- Nozakura S. 70 (22), 108
- O'Brien E. L. 334, 335 (51), 370
- Ochynski F. W. 75 (76), 109, 213 (15), 216, 217 (24), 224 (15, 24), 318
- Ocone L. R. 354 (126), 371
- Oda R. 180 (201), 209, 226 (56), 318
- Ogata N. Y. 180, 181 (213), 209
- Ogawa T. 368 (181), 372
- Oikawa E. 203 (271), 210
- Oku A. 180 (201), 209
- Olivier K. L. 213, 216, 217, 219, 224, 226 (12), 318
- Opp D. A. 105, 106 (230), 111
- O'Reilly J. M. 122 (32), 206
- Oromi J. C. 226 (52), 318
- Orthman H. J. 16 (11), 64
- Overberger C. G. 71 (29), 108, 300, 301 (196), 303 (224), 304 (229), 307 (238), 321, 322
- Ozaki S. 303 (224), 307 (238), 321, 322
- Packham D. I. 83, 94 (157), 110

- Padgett C. D. 78 (93), 109  
 Palluel A. 83 (127), 110  
 Papetti S. 331, 332 (45), 370  
 Parravano G. 67 (9), 69 (10), 108  
 Parrod J. 70 (23), 108  
 Parsons J. I. 303 (216), 321  
 Parvin K. 7 (9), 10, 351, 368 (110), 371  
 Patrick C. R. 75 (74), 79 (98), 109  
 Paufler R. M. 271, 272, 274, 275 (124), 320  
 Paulik F. 25 (59), 38, 39 (59, 94), 64, 65  
 Paulik J. 25 (59), 38, 39 (59, 94), 64, 65  
 Pearce C. A. 352 (116), 371  
 Pearce F. M. 304 (229), 321  
 Pease D. C. 180 (216), 209  
 Pelouze J. 126 (45), 206  
 Peraldo M. 71 (31, 32), 108  
 Perros T. P. 38, 46 (95), 65, 359, 360 (139), 371  
 Perry D. D. 257 (110), 319, 335 (52), 370  
 Peška I. 72, 73 (64, 66, 67), 74 (67), 109  
 Peters E. 83, 84 (140), 110  
 Petropoulos J. C. 21 (50), 46 (107), 64, 65, 315 (254), 322  
 Peukert H. 54, 55 (129), 66  
 Pezdirtz G. F. 271—275 (127), 320  
 Philipson J. 221 (31), 226 (30), 318  
 Phillips L. N. 83, 91 (144), 110  
 Phillips R. 255, 257, 258, 271 (109), 319  
 Picklesimer L. G. 30 (80), 65, 241 (79), 242, 244 (79, 82), 245, 246 (79), 316 (259), 319, 322  
 Pitt C. F. 114 (6), 205  
 Plummer J. 253, 261, 263—265 (104), 319  
 Plunkett R. J. 54 (128), 66, 76 (86), 109  
 Podall H. E. 355 (133), 371  
 Pohl H. A. 105 (228, 230), 106 (230), 111, 196 (255), 210  
 Pohlemann H. 285 (170), 320  
 Pollack S. S. 19 (41), 64  
 Popoff I. 316 (263), 322  
 Porret D. 114—116 (13), 205  
 Postelnek W. 75 (75), 78 (75, 95), 109  
 Prescott P. I. 338 (72), 370  
 Preston J. 182 (231), 186 (234), 210, 222—224, 226 (34), 318  
 Price Ch. C. 121 (25), 122 (27), 123 (36), 206  
 Pritchard W. W. 284 (148), 320  
 Prove J. 307 (239), 322  
 Pummer W. J. 83, 84 (138, 140), 110  
 Putnam R. E. 177 (183), 209  
  
 Rabilloud G. 257, 262 (115), 320  
 Rackley F. A. 75 (76), 109, 213 (15), 216, 217 (24), 224 (15, 24), 318  
 Ray J. D. 316 (260), 322  
 Ray T. W. 345 (85, 88), 346 (88), 370  
 Reach H. 128 (59), 206  
 Reboult A. 271, 274, 275, 305, 306 (129), 320  
 Reich L. 76 (87), 108, 201, 203 (266), 210  
 Reichel B. 226, 275, 305, 306 (49), 318  
 Reichle W. T. 361 (142), 371  
 Reilly W. L. 315 (257), 322  
 Reimschuessel H. K. 315 (253), 322  
 Rene M. 82 (160), 110  
 Renshaw R. R. 211, 224, 226 (1), 317  
 Referka J. 117 (15), 205  
 Rhys D. 369 (182), 372  
 Rickling E. 54 (126), 65, 221 (28), 318  
  
 Riley M. W. 7 (3), 10, 31, 32 (88), 65, 324 (2), 369  
 Riordan R. 316 (263), 322  
 Ripamonti A. 356 (134), 371  
 Robinson I. M. 61 (141), 66, 211 (2), 213, 215 (2, 3), 220 (28), 224, 226 (3), 229, 231 (58), 250, 269 (90), 317—319  
 Rochow E. G. 336, 338 (58), 345 (86), 353 (58), 370  
 Rose J. B. 71 (30), 108  
 Rose H. 357 (135), 371  
 Rosenberg H. 181 (219), 209, 221, 226, 257 (30), 318  
 Rossetto F. 332 (80, 186), 370, 372  
 Rossweiler J. H. 354 (130), 371  
 Russo M. 179 (192), 209, 217, 218, 220, 250, 262 (25), 318  
 Rutzler J. E. 115 (9), 205  
 Rynkiewicz L. M. 19 (25), 64  
  
 Sacco G. R. 201, 203 (266), 210  
 Saito H. 367 (173), 372  
 Sakurada I. 67 (13), 108  
 Sander M. 254 (105), 319, 348, 350 (100), 371  
 Saunders M. 83 (143), 110  
 Saunders T. F. 316 (259), 322  
 Sauer I. 284, 287 (161, 163, 174), 320  
 Saylor J. C. 333 (82), 370  
 Scala L. C. 221 (32), 318  
 Scane J. 85 (168), 110  
 Schaefer F. C. 315 (252), 322  
 Schaefer J. P. 276, 280 (140), 320  
 Schaeffer B. B. 331, 332 (45), 370  
 Schaeffgen J. R. 340 (184), 372  
 Schaffling O. 331, 332 (46), 370  
 Schauder F. 285 (170), 320  
 Schiller A. M. 21 (50), 46 (107), 64, 65  
 Schmidt D. L. 106, 107 (233), 111, 204 (276), 210  
 Schmitt G. F. 181 (219), 209, 221, 226, 257 (30), 318  
 Schnell H. 132 (80), 207  
 Schreiber R. S. 180 (216), 209  
 Schroeder H. 330 (40), 331, 332 (46), 335 (40), 336 (53), 370  
 Schulken R. M. 131 (76), 206  
 Schuman P. D. 19 (38), 64  
 Schurz J. 303 (217), 321  
 Schütze E. C. 93, 94 (199), 111  
 Schwenker R. F. 25—28 (58), 41 (97), 64, 65  
 Scott F. L. 316 (262), 322  
 Scott M. J. 343, 344 (78, 79), 370  
 Scott N. D. 19 (32), 64  
 Secrist D. R. 367 (175), 372  
 Sedlak J. A. 77 (92), 109  
 Seibel M. 89 (185), 110  
 Sekine E. 367 (173), 372  
 Seldon R. 7 (4), 10  
 Sharkey W. H. 177 (183), 209  
 Shashoua V. E. 180, 183 (195), 209, 294 (190), 321  
 Shaw R. A. 368 (181), 369 (182), 372  
 Sheehan D. 315 (254), 322  
 Sheehan W. C. 30 (80), 65, 241 (79), 242, 244 (79, 82), 245, 246 (79), 319  
 Shiraishi S. 300, 301 (197), 321  
 Shono T. 83, 84 (130), 110, 180 (201), 209  
 Sieron J. K. 107 (234), 111  
 Sillon B. 257, 262 (115), 271, 274, 275,



- 305, 306 (129), 307 (239), 311, 312 (243),  
320, 322
- Silverstein R. M. 344 (83), 370
- Simkin J. 354 (126), 371
- Slade P. E. 199, 200 (261), 210
- Slade W. S. 8 (18), 10, 174 (169), 209
- Smets G. 92 (191, 192), 111
- Smith D. A. 48 (118), 65
- Smith E. N. 176 (174), 209
- Smith H. A. 177 (184), 209
- Smith H. Q. 316 (262), 322
- Smith J. F. 76 (85), 109
- Smith R. N. 176 (174), 209
- Smothers W. F. 25 (57), 64
- Spanagel E. W. 175 (178), 209
- Specker H. 368 (179), 372
- Spede G. J. H. 284 (151), 320
- Sroog C. E. 213 (11, 12), 215 (12), 216,  
217, 219 (11, 12), 220 (11), 224 (11, 12),  
225 (11), 226 (11, 12), 305 (11), 318
- Staffin G. D. 121 (25), 123 (36), 206
- Stannett V. 177 (180), 209
- Stapleton G. B. 7 (4), 10
- Stark B. 116 (14), 205
- Stary S. 117 (15), 205
- Staudinger H. 8 (20), 10, 69 (21), 80 (103),  
108, 109
- Stein G. 80 (104), 109
- Stephens C. W. 19 (39), 60 (135), 64, 66,  
180 (199), 209
- Stepnowski J. J. 181 (219), 209, 221, 226,  
257 (30), 318
- Still J. K. 79 (100), 109
- Stille J. K. 40, 43 (102), 65, 81 (108),  
109, 283 (142, 143), 311 (244, 245), 312  
(244, 245, 247), 313 (247, 248), 314 (251),  
317 (143), 320, 322
- Stilles J. 79, 80 (102), 109
- Stivala S. S. 201, 203 (266), 210
- Stoicescu-Grivetz L. 191, 194 (245), 210,  
296 (192), 321, 322
- Stolka M. 82 (110), 102, 103 (217), 109,  
111
- Stolle R. 288 (181), 321
- Straus S. 41 (99, 100), 51 (121), 65, 88  
(177), 110, 181 (223), 210
- Strella S. 19 (29), 64
- Stuart J. M. 48 (118), 65
- Stueben K. C. 129, 133 (81), 207
- Stump E. C. 19 (38), 64, 78 (93), 109
- Sturm H. J. 284 (161, 163), 287 (161, 163,  
174), 320
- Sugiura M. 19 (35), 64
- Sunshine N. B. 82 (158, 159), 110
- Sweeny W. 178 (188), 188—193 (240), 209,  
210, 288 (177), 294—296 (189), 321
- Sweeting O. J. 176, 177 (179), 178 (187),  
209
- Szwarc M. 83, 84 (131, 132), 86 (131), 110
- Tabashi, I. 226 (56), 318
- Taft W. L. 330, 331 (38), 370
- Tagliavini G. 332 (80, 186), 370, 372
- Takao H. 180 (201), 209
- Talamini G. 19 (40), 64
- Tang W. K. 28 (67), 41, 43, 44 (103), 65
- Tanimina N. 226 (56), 318
- Tannar W. 122 (33), 125 (41), 206
- Taoka I. 230, 233, 234 (65), 235 (64), 236,  
243, 251, 252 (64), 319
- Tate I. 367 (173), 372
- Tatlow J. C. 79 (98), 109
- Taylor F. M. 313 (249), 322
- Taylor K. M. 366 (164), 372
- Techel J. 51, 52 (123), 65, 95 (202), 110,  
111
- Teyssie Ph. 72—74 (69), 92 (191, 192),  
109, 111
- Thomas J. L. 128 (59), 206
- Thorntona D. A. 359 (138), 371
- Thrower J. 123 (38), 206
- Thurston J. T. 315 (252), 322
- Tobolsky A. V. 19 (37), 64
- Todd C. C. 112 (2), 205
- Tohyama S. 308 (240), 309 (240, 241), 322
- Tomic E. A. 201 (265), 210
- Tomio E. A. 358 (137), 371
- Trigaux G. A. 115 (11), 205
- Tryon M. 359, 360 (139), 371
- Tsou K. C. 122 (33), 123 (40), 125 (41),  
206
- Tsuji W. 67 (13), 108
- Tufts E. 76 (83), 109
- Ubbelond A. R. 331 (42), 37
- Überreiter K. 16 (11), 64
- Un H. H. 241 (77, 78), 243—245, 247 (77),  
255 (78), 319
- Unishi T. 190 (243, 244), 191 (243), 210,  
221 (33), 288 (184, 185), 289 (184), 294  
(184, 185), 318, 321
- Uno K. 230 (62—65), 231, 232 (65), 233 (64),  
234 (65), 235 (64, 65), 236, 243 (64), 248  
(65), 250 (62, 63), 251 (64, 89), 252 (62—  
64), 257 (116), 259 (65), 261 (63), 262  
(62, 63), 288 (186, 187), 294 (186), 319—  
321
- Valentine L. 187 (235), 210
- Valko E. I. 187 (236), 210
- Vallmert B. 226 (48), 318
- Van Den Berghe J. 19 (46), 64
- Van der Kerk I. J. M. 337 (81), 370
- Van Deusen S. L. 275, 305 (130), 320
- Vassallo D. A. 42, 45 (106), 65
- Vest R. D. 81 (107), 109
- Vineyard H. 17, 29 (17), 64, 184 (232),  
210
- Vodehnal J. 82 (110), 102, 103 (217), 110,  
111
- Vogel H. 250 (91, 93—95), 257, 259 (91),  
260 (93), 262—264 (91), 319
- Vogt L. H. 338 (70, 72), 370
- Vosburgh W. G. 61 (142), 66, 303 (226),  
321
- Wagner R. I. 325 (14), 328 (34), 369
- Walbridge D. J. 83 (127, 128), 110
- Wall I. N. 83, 84 (140), 110
- Wall L. 122 (35), 206
- Wallach M. L. 215 (22), 318
- Wallenberger F. T. 7 (2), 61 (137), 66,  
67, 79 (3), 82 (111), 107, 109, 188 (237—  
240), 189 (237, 238, 240), 190, 191 (237,  
240), 192, 193 (237, 238, 240), 194 (237),  
195 (237, 238), 210, 288 (177—180),  
293 (191), 294 (189, 191), 295, 296 (189),  
320, 321, 359 (140), 371
- Walter H. C. 177 (183), 209
- Walton W. L. 226 (53), 318
- Warfield R. W. 49 (119), 65
- Watson M. T. 182 (230), 210



- Watson W. F. 85 (168), 110  
 Weaver I. H. 181 (219), 210, 221, 226, 257 (30), 318  
 Webb R. F. 359 (138), 371  
 Weidinger H. 285 (170), 287 (176), 320  
 Weiss J. J. 68 (17), 108  
 Wellisch E. 176, 177 (179), 178 (187), 209  
 Wentorf R. H. 366 (166), 372  
 Westmoreland G. 75 (77), 78 (93), 109  
 Wetterhahn K. H. 224 (44), 318  
 Whalley E. 121 (24), 206  
 Wheatley E. W. 284 (151, 153), 320  
 Whiffen D. H. 313 (249), 322  
 Wichelhaus H. 8 (14), 10, 351 (112), 371  
 Wichterle O. 72, 73 (64, 66, 67), 74 (67), 109  
 Wiley F. E. 19, 28 (26), 64  
 Wiley R. H. 19 (27), 64  
 Wilfong R. E. 126 (46), 206  
 Wilkinson G. 73, 75 (71), 109  
 Williamson J. R. 40, 43 (102), 65, 311 (244, 245), 312 (244, 245, 247), 313 (247), 322  
 Williams T. F. 67, 68 (11), 108  
 Willis C. J. 75, 76 (78), 109, 127 (50), 204 (277), 206, 210  
 Winfield J. R. 129, 130 (67), 206  
 Wittbecker E. L. 112 (1), 183 (196), 205, 210  
 Wood L. A. 15 (7), 64  
 Woods G. F. 82 (158, 159), 110  
 Wooley D. F. 75 (80), 109  
 Wrasidlo W. 243 (86), 248—250 (87), 251 (86, 87), 253 (101), 263 (87), 319  
 Wright B. A. 41 (104), 65, 77, 78, 79 (90), 109, 123—126 (39), 206  
 Wright W. W. 41 (104), 65, 77—79 (90), 109, 123—126 (39), 180, 181 (217), 206, 209, 255, 257, 258, 271 (109), 319  
 Wunderlich B. 15 (5), 64  
 Wunsch K. 128 (64), 206  
 Wyman D. P. 19 (42), 64  
 Yasufuku K. 70 (22), 108  
 Yoda N. 61 (136), 66, 174 (171), 175 (171, 175, 177), 176 (171), 209, 265, 266, 270 (123), 308 (240), 309 (240, 241), 320, 322  
 Young D. A. 176 (174), 209  
 Young T. E. 83, 85 (133), 110  
 Youngman E. A. 85, 86 (169), 110  
 Zemaný P. D. 48 (116), 65  
 Zuccarello R. K. 25—28 (58), 41 (97), 64, 65  
 Zugravescu I. 191, 194 (245), 210, 296 (192), 321

В настоящем указателе большинство полимеров объединено по классам (полиарилаты, полиамиды, полиимиды и т. п.). Внутри классов полимеры расположены по названиям веществ, из которых они образованы, причем в большинстве случаев указаны кислоты, а не их производные, которые применялись при синтезе. Среди поли-1,3,4-оксадиазолов и поли-1-фенил-1,3,4-триазолов указаны не исходные продукты, а структурные единицы между гетероциклами, в этом случае (CO) означает сополимеры.

- Алкидные смолы наполненные 378, 379
- Алмаз 365
- Алюмосиликаты 367
- Аминопласты (карбамидные полимеры) 34, 35, 55
- Аморфный полимер 8, 18, 68, 187
- Анид см. Полиамид гексаметилендиамин и адипиновой кислоты
- Асбест 367
- Асбопластики 91
- Ацетальная смола 378, 379
- Ацетилениды меди полимерные 353
- Ацетилены
  - окислительная дегидрополиконденсация 72
  - полимеризация 73
- Бензинопоглощение 374
- Блоксополимеры полиарилатов 164
- Боразон 366
- Боралюминийполисилоксаны, получение 347
- Борорганические полимеры 324 сл.
- диборенов и диаминов 327
- В-диалкилборазолов и диизоцианатов 326
- эфиров триметилендиборной кислоты 326
- В-трихлорборазола и тетраметилдисилоксанов 326
- эфиров метилфосфиновой кислоты 372
- м-трет*-Бутилфенолформальдегидный полимер 97
- м-трет*-Бутилфенолфурфурольный полимер 97
- Винипласт см. Поливинилхлорид
- Вискозное волокно графитизированное 61
- Висмут 365
- Влагосодержание 17
- Водопоглощение 375, 378
- Волокна 8, 18, 60, 61, 183, 189, 286, 293, 303, 304
- Волокнит 34
- Вулканизация 68, 76
- Вязкость расплава 217
- Вязкость раствора, изменение 218
- Германий 365
- Гетероцепные полимеры 58, 62, 112 сл.
  - линейные 56, 59, 112 сл.
  - циклоцепные 56, 59, 211 сл.
- Гидролиз 8, 187, 232
- Графит 72, 366
  - применение 105
  - свойства 105, 365
  - структура 106
- Графитовая кислота 365
- Графитовое волокно
  - получение 106
  - применение 107
  - свойства 105
- Гуттаперча, деструкция 41
- Дегидрополиконденсация окислительная 72, 123
- Деполимеризация 49
- Диаллилфталатная смола наполненная 378, 379
- Дитолилфосфинат цинка 39
  - деструкция 40
- Дифенилоксидный полимер, область работоспособности 53
- Дифференциальный термический анализ 13, 15, 19, 20, 25 сл., 39, 49, 50, 185
  - аппаратура 25
  - влияние величины навески 26
  - влияние скорости нагревания 26
- Диэлектрическая постоянная 378, 379
- Диэлектрическая проницаемость 377
- Диэпоксиды различного строения 114—116
- n*-Додецилфенол-формальдегидный полимер 97
- n*-Додецилфенол-фурфурольный полимер 97
- м*-Изопропилфенолформальдегидный полимер 97
- м*-Изопропилбензол-фурфурольный полимер 97
- Индекс расплава 69
- Индекс термической стабильности 202

Капрон см. Поли-ε-капролактан  
 Карбамидные полимеры см. Аминопласты  
 Карбин 72  
   получение 72, 366  
   свойства 72, 365  
   структура 73  
 Карбонизированное волокно  
   получение 106  
   применение 107  
   свойства 106, 107  
 м-Карборан, получение, структура 330  
 о-Карборан, получение, структура 329  
 л-Карборан, получение, структура 330  
 N-Карборансодержащие полибензимидазола 257, 335  
 Карборунд 367  
 Карбоцепные полимеры 56, 62, 67 сл.  
   линейные 59, 67 сл.  
   циклоцепные 59, 79 сл.  
 Карданол-формальдегидный полимер 97  
 Карданол-фурфурольный полимер 97  
 Каучук  
   бутил-, свойства 31  
   метил-3,3,3-трифторпропилсиликоновый, область работоспособности 338  
   натуральный  
     деструкция 41  
     свойства 14, 16, 20, 22, 31  
     циклизация 80, 81  
   неопреновый 31  
   неорганический см. Полифосфонитрилхлорид  
   нитрильный 31  
   полиакрилатный 31  
   силиконовый  
     деструкция 47, 342—344  
     область работоспособности 55, 338  
     свойства 20, 22, 31, 37, 348  
   стиролбутадиеновый 31  
   фторсодержащий, область работоспособности 55  
   хайпалон 31  
 Кислотостойкость 379  
 Координационно-структурированные полиарилаты 164  
 Координационные полимеры 353 сл.  
   β-дикетонс 356  
   1,5-диоксинафталин-2,6-дикарбоновой кислоты 358  
   ди-8-хинолина 359  
     термостойкость 359, 360  
   имидазола 361  
   2, 3, 6, 7-нафталинтетракарбоновой кислоты 357  
   л-оксибензоилацетона 359  
   4-окси-3-метилбензоилацетона 359  
   1-л-оксифенил-1,3-пентадиона 359  
   8-оксихинолина 356  
   пиромеллитовой кислоты 358  
   полигидразидов 359, 360  
   тетракетонс 353  
   тетрацианэтилена 353  
   л-толуолсульфокислоты 355  
   фосфиновых кислот 39, 40, 354, 356—358  
   фталоцианина 354—356  
 Корунд 366  
 Коэффициент  
   линейного расширения 375, 378

  рассеяния 379  
   теплопроводности 375  
 м-Крезол-формальдегидный полимер 97  
 Кремний 365  
 Кремнийорганические полимеры 8, 336 сл.  
 Кристаллический полимер 8, 9, 18, 68, 69, 167 сл., 187, 218, 219, 242  
 Лестничные полимеры 9, 102, 302—304, 307  
   2-винилбутадиена и бензохинона 104  
   диацетиленовых соединений 104  
   метил-β-хлорвинилкетона 105  
   пиромеллитового ангидрида и ароматических углеводородов 105  
   пирроны 274  
   силоксаны 338, 339

Маслопоглощение 375  
 Масс-анализатор 48  
   схема 49  
 Масс-спектрометрия 48  
 Межмолекулярное взаимодействие 8  
 Мелон, деструкция 125  
 Металлсодержащие полимеры 352 сл.  
 Модуль  
   начальный 189  
   при изгибе 378  
   при кручении 69  
   при растяжении 33, 53, 171, 183, 220, 257, 376  
 Молекулярный вес 8, 32  
 Мышьак 365  
 Мышьаксодержащие полимеры 363, 364

Надмолекулярные структуры 9  
 Ненасыщенные полиарилаты 161 сл.  
 Неорганические полимеры 8, 364 сл., 366  
   гетероцепные 366 сл.  
     бориды 366  
     карбиды 366, 368  
     нитриды 366  
     оксиды 366  
   гомоцепные 364 сл.  
 Новолак  
   эпоксидированный, механизм деструкции 119  
   эфир  
     метакриловый 101  
     аллиловый 102

Область работоспособности полимеров 30, 31, 53—55, 101  
 Огнестойкость 378  
 Окисление 36  
 л-Октадецилформальдегидный полимер 97  
 л-трет-Октилфенол-формальдегидный полимер 97  
 л-трет-Октилфенол-фурфурольный полимер 97  
 Олово серое 365

Парафин 41  
 Парациан 313  
 Парилон  
   область работоспособности 88  
   получение 87  
   свойства 87  
 Паркетные полимеры 102, 105, 107

Пачечная структура полимеров 9  
 Перегруппировка Фриса 134, 161  
 Пентон 375—377  
 Пирроны (полибензимидазопирролоны) 57, 58, 60, 212, 271 сл., 275  
 ангидриды тетракарбоновых кислот, использованные для синтеза 275  
 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина, деструкция 272  
 3,3'-диаминобензидина и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, деструкция 272  
 пиромеллитового ангидрида, деструкция 273  
 пиромеллитового ангидрида и 3,3'-диаминобензидина, деструкция 273  
 1, 2, 4, 5-тетраминобензола, деструкция 273  
 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида, деструкция 272  
 1,4,5,8-тетраминонафталина, деструкция 273  
 1,2,4,5-тетраминобензола и пиромеллитового ангидрида, деструкция 273  
 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида и пиромеллитового ангидрида, деструкция 272  
 1,4,5,8-тетраминонафталина и пиромеллитового ангидрида, деструкция 273  
 тетрамины, использованные для синтеза 274  
 Пленки 8, 60, 61, 189, 215, 220, 221, 257, 271, 286, 293  
 Полиадипонитрил 304  
 Полиазобензолы замещенные 203  
 Полиазодифенилен 203  
 Полиазосоединения 203  
 Полиазофенилен 203  
 Полиакрилаты, область работоспособности 55  
 Полиакриловая кислота 23  
 Поли-1-акрилоилоксиметилкарборан 331  
 Полиакрилонитрил деструкция 41  
 температура стеклования 23, 219  
 циклизованный (черный орлон) 57  
 получение 303, 304  
 свойства 61, 303, 304  
 Полиалкилгидроксисилоксаны, реакция с изопропенилкарбораном 332  
 Полиалюмосилоксаны 336, 346  
 Полиамидоаминокислота 272  
 Полиамидоангидриды 176  
 Полиамидоарилаты 164  
 свойства 165, 297, 298  
 Полиамидобензимидазолы 257, 258  
 Полиамидоимиды 221, 222, 225—227  
 тримеллитовой кислоты 221, 225  
 Полиамидокислоты 213 сл., 221, 222  
 Полиамидо-1,3,4-оксадиазолы  
 получение 293  
 свойства 297—298  
 Полиамидоуретаны 200  
 Полиамиды 179 сл.  
 ароматические 8, 182, 187  
 адипиновой кислоты и гексаметилендиамина деструкция 47

свойства 14, 17, 20, 22, 26, 29, 183, 184, 187  
 диаминов 180, 181  
 азелаиновой кислоты и *транс*-1,3-диаминоциклогексана 180  
*м*-аминобензойной кислоты 8  
 $\omega$ -аминододекановой кислоты 20, 22  
 $\omega$ -аминокаприловой кислоты 17, 20  
 $\omega$ -аминокаприновой кислоты 17, 20  
*бис*-(аминометил)оксэтана и терефталевой кислоты 180  
*бис*-(4-амино-3-метилциклогексил)метана и терефталевой кислоты 180  
 $\omega$ -аминопеларгоновой кислоты 17, 20  
 $\omega$ -аминотридекановой кислоты 20  
 $\omega$ -аминоундекановой кислоты 14, 17, 20, 22  
 2,2'-*бис*-(3-аминофенил)-5,5'-дibenзимидазола и изофталевой кислоты 182  
 4,4'-*бис*-(4-аминофенил)-2,2'-бигиазола и изофталевой кислоты 182  
 4,4'-*бис*-(4-аминофенил)-*м*-бигиазол-2-ил-бензола и изофталевой кислоты 182  
 терефталевой кислоты 182  
 2,5-*бис*-(3-или 4-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола и дикарбоновых кислот 182  
 5,5'-*бис*-(3-аминофенил)-2,2'-*бис*-1,3,4-оксадиазола и изофталевой кислоты 182  
 2,2'-*бис*-(4-аминофенил)пропана и шавелевой кислоты 182  
 2,2'-*бис*-(3-аминофенил)гиазоло-5,4-дгиазола и изофталевой кислоты 182  
 3,4-*бис*-(3-аминофенил)-4-фенил-1,2,4-триазола и 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты 182  
*транс-транс-бис*-(4-аминоциклогексил)метана и адипиновой кислоты 180  
*транс*- $\beta$ -(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты 180  
 анилинфталейна и дикарбоновых кислот 181, 183  
 изофталевой кислоты, свойства 24  
 терефталевой кислоты 183  
 деструкция 185  
 свойства 24, 181  
 бензидина и дикарбоновых кислот 181  
 4,4'-(2,2-бутилиден)дibenзойной кислоты и диаминов деструкция 46  
 свойства 21  
*транс*-гексагидроизофталевой кислоты и гексаметилендиамина 180  
 гексаметилендиамина и адипиновой кислоты деструкция 47  
 свойства 14, 17, 20, 22, 26, 29, 183, 184, 187, 219  
 4,4'-(2,2-бутилиден)дibenзойной кислоты деструкция 46  
 свойства 21  
 дикарбоновых кислот 180  
 себаценовой кислоты 219  
 декаметилендиамина и янтарной кислоты 21  
 2,4-диаминоазобензола и терефталевой кислоты 181

3,6-диаминоакридина и терефталевой кислоты 181  
 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметана и адипиновой кислоты 181  
 1,3-диаминодиметилциклопентана и пробковой кислоты 181  
*n*-диамино-1,4-дифенил-*n*-бутана и янтарной кислоты 21  
 4,4'-диаминодифенилметана и дикарбоновых кислот 181  
 янтарной кислоты 21  
*n*-диамино-1,3-дифенилпропана и янтарной кислоты 21  
 4,4'-диаминодифенилсульфоксида и терефталевой кислоты 181  
 диаминодифенилсульфонов и дикарбоновых кислот 182  
 4,4'-диаминодифенилэтана и адипиновой кислоты 181  
 себаценовой кислоты 181  
*n*-диамино-1,2-дифенилэтана и янтарной кислоты 21  
 1,5-диаминонафталина и терефталевой кислоты 181  
 1,3-диаминопропанола-2 и себаценовой кислоты  
 свойства 182, 185  
 строение 185  
 4,4'-диаминостильбена и терефталевой кислоты 181  
 4,4'-диаминостильбен-2,2-дисульфокислоты и терефталевой кислоты 181  
*транс*-1,3-диаминоциклогексана и адипиновой кислоты 180  
 азелаиновой кислоты 180  
 1,4-диаминоциклогексана и адипиновой кислоты 180  
 3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты 180  
 дианзидина и терефталевой кислоты 181  
 4,4'-дibenзойной кислоты и *N*, *N'*-*m*-фенилен-*бис*-(*m*-аминобензамиды) 186  
 2,5-диметилпиперазина и дикарбоновых кислот 180  
*N*,*N'*-диметил-*n*-фенилен-*бис*-(*m*-аминобензамиды) и  
 изофталевой кислоты 186  
 терефталевой кислоты 186  
 2,5-дioxитерефталевой кислоты и гексаметилендиамина 180  
 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и диаминов 180, 181  
 3,3'-дифенилдикарбоновой кислоты и 1,4-диаминоциклогексана 180  
 4,4'-дифенилкетодикарбоновой кислоты и гексаметилендиамина 180  
 изофталевой кислоты и диаминов 180—182  
*N*,*N'*-фенилен-*бис*-(аминобензамидов)  
 получение 185  
 свойства 186  
*m*-фенилендиамина 56  
 свойства 60, 183  
 γ-кетосебаценовой кислоты и пиперазина 180  
 ксилилендиаминов и дикарбоновых кислот 181  
 2-метилпиперазина и 4,4'-сульфанил-дикарбоновой кислоты 180

2,6-нафталиндикарбоновой кислоты и 3,4-*бис*-(3-аминофенил)-4-фенил-1,2,4-триазола 182  
*N*, *N'*-*m*-фенилен-*бис*-(*m*-аминобензамиды) 186  
 нонаметилендиамина и янтарной кислоты 21  
 окиси метилди-(*m*-аминофенил)фосфина и дикарбоновых кислот 181, 183, 184  
 окиси фенилди-(*n*-карбоксифенил)-фосфина и диаминов 181  
 пиперазина и  
 4,4'-(2,2-бутилиден)дibenзойной кислоты  
 деструкция 46  
 свойства 21  
 дикарбоновых кислот 180, 183  
 пробковой кислоты и диаминов 180, 182  
 пропилендиамина и *транс*-1,2-циклопропандикарбоновой кислоты 180  
 4,4'-(2,2-пропилиден)дианилина и  
 4,4'-(2,2-бутилиден)дibenзойной кислоты  
 деструкция 46  
 свойства 21  
 себаценовой кислоты и диаминов 181, 182  
 окиси метилди-(*m*-аминофенил)фосфина 184  
 4,4'-сульфонилбензойной кислоты и диаминов 180  
 терефталевой кислоты и алифатических диаминов 56  
 анилинфталейна 24, 181, 183, 185  
 диаминов 180  
 тетраметилендиамина 180, 183  
*N*, *N'*-фенилен-*бис*-(аминобензамидов)  
 186, 187  
 этилендиамина 60  
 тетраметилендиамина и  
 4,4'-(2,2-бутилиден)дibenзойной кислоты 21  
 4,4'-сульфонилдibenзойной кислоты 180  
 терефталевой кислоты 180, 183  
 триметилендиамина и  
 4,4'-(2,2-бутилиден)дibenзойной кислоты 21  
 4,4'-сульфонилбензойной кислоты 180  
*N*, *N'*-*n*- или *m*-фенилен-*бис*-(*m*-или *n*-аминобензамиды) и дикарбоновых кислот 185—187  
*m*-фенилендиамина и изофталевой кислоты 56, 60, 181, 183  
 фенилендиамина и дикарбоновых кислот 180, 181, 183  
*n*-фенилендиуксусной кислоты и гексаметилендиамина 180  
 фосфорсодержащие 350  
 фталевой кислоты и диаминов 180, 181  
*транс*-1,2-циклопропандикарбоновой кислоты и диаминов 180  
 щавелевой кислоты и диаминов 181, 182  
 ω-энантолактама 14, 17, 20, 23, 184  
 этилендиамина и  
 4,4'-(2,2-бутилиден)дibenзойной кислоты 21  
 дикарбоновых кислот 180

- терефталевой кислоты 60  
янтарной кислоты и  
диаминов 21  
*n*-ксилилендиамина 181  
Полиаминоамид 252  
Полиаминоангидриды 1,4-фенилендибор-  
ной кислоты 324  
Поли-1-амино-1,3,4-триазолы  
адипиновой кислоты 284  
азелаиновой кислоты 284  
глутаровой кислоты 283, 284  
себадиновой кислоты 284  
тиодивалериановой кислоты 284  
эйкозандикарбоновой кислоты 284  
янтарной кислоты 284  
Полиамины 199  
трифениламина и фосгена 199  
Полиангидриды 174 сл.  
акриловой кислоты 104  
дикарбоновых кислот 175  
метакриловой кислоты 105  
терефталевой кислоты 8, 174  
Полиарилаты 56, 61, 127, 132 сл., 166  
адипиновой кислоты и 2,5-*бис*-(4-окси-  
3-метоксифенил)тиазоло(5,4-*d*)-  
тиазола 159  
азодибензойных кислот и *бис*-фенолов  
135, 136, 138, 143  
4,4'-азодифенола и дикарбоновых кис-  
лот 141, 142  
акриловой, изофталевой кислот и диа-  
на 139  
ализарина и дикарбоновых кислот 158  
ализаринового синего и дикарбоновых  
кислот 159  
анилида фенолфталеина и дикарбоно-  
вых кислот 146, 148, 149  
гексафтордиана и  
дикарбоновых кислот 150, 151, 157  
4,4'-дифенилгексафторпропандикар-  
боновой кислоты 168, 169  
терефталевой кислоты 166, 167, 169,  
170  
гидразидов оксидбензойных кислот и  
дикарбоновых кислот 160  
гидрохинона и дикарбоновых кислот  
135, 136  
глицерина, диана и терефталевой кис-  
лоты 139  
3,3'-диаллилдиана и  
дикарбоновых кислот 151, 152  
изофталевой кислоты 163  
терефталевой кислоты 163, 163  
диана и изофталевой кислоты 162  
диана и  
дикарбоновых кислот 137—140, 143,  
148, 151  
изофталевой кислоты  
область работоспособности 30, 31  
свойства 52, 133, 167, 170, 173  
изофталевой и терефталевой кислот  
172—174  
терефталевой кислоты 37, 48, 52, 60,  
167, 169, 170  
фумаровой кислоты 162  
3,3'-диметилдиана и дикарбоновых кис-  
лот 151  
диоксидифенила и дикарбоновых кис-  
лот 136  
2,7-диоксиксантен-9,9-спирофлуорена и  
дикарбоновых кислот 156, 157  
диоксинафталинов и дикарбоновых  
кислот 140, 141, 154—156  
4,4'-дифенилгексафторпропандикар-  
боновой кислоты и  
*бис*-фенолов 138, 150, 151, 156  
гексафтордиана 156, 168, 169  
9,9-*бис*-(4-оксифенил)флуорена 168,  
169  
2,2'-дифенилдикарбоновой кисло-  
ты и *бис*-фенолов 137, 143, 149  
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и  
*бис*-фенолов 137, 142, 147, 149, 150—  
154, 156, 171  
фенолфталеина 24, 30, 31  
4,4'-дифенилметилфосфиноксиддикарбо-  
новой кислоты и *бис*-фенолов 135, 138  
дифенилоксиддикарбоновых кислот и  
*бис*-фенолов 147, 150  
фенолфталеина 23  
4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кис-  
лоты и  
*бис*-фенолов 135—137, 142, 147  
фенолфталеина 24  
изофталевой кислоты и  
*бис*-фенолов 135 сл.  
диаллилдиана 167  
диана 30, 31, 52, 133, 167, 170, 173  
диана и диаллилдиана 162  
терефталевой кислоты и диана 172—  
174  
имида фенолфталеина и дикарбоновых  
кислот 148  
ксиленолфталеина и 4,4'-дифенилоксид  
дикарбоновой кислоты, свойства 147  
оксидбензойных кислот 56  
2,5-*бис*-(4-окси-3-метоксифенил)тиазо-  
ло-(5,4-*d*)тиазола и дикарбоновых  
кислот 159  
*бис*-(4-оксифенил) дифенилметана и  
дикарбоновых кислот 153, 154  
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты 171  
терефталевой кислоты 168  
*бис*-(4-оксифенил)метана и  
дикарбоновых кислот 136, 137  
терефталевой кислоты 167, 169  
*бис*-(4-оксифенил)пиромеллитамидокис-  
лоты и изофталевой кислоты 160  
*бис*-(4-оксифенил)пиромеллитимида и  
изофталевой кислоты 160  
*бис*-(4-оксифенил)сульфона и дикарбо-  
новых кислот 146  
*бис*-(4-оксифенил)фенилметана и  
дикарбоновых кислот 152  
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты  
171  
терефталевой кислоты 167, 169  
1,1,1-*бис*-(4-оксифенил)фенилтрифтор-  
этана и  
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты  
171  
терефталевой кислоты 140, 167, 169  
1,1,1-*бис*-(4-оксифенил)фенилэтана и  
дикарбоновых кислот 153, 157  
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты  
171  
терефталевой кислоты 169  
9,9-*бис*-(4-оксифенил)флуорена и  
дикарбоновых кислот 156  
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты  
171

- 4,4'-дигексафторпропандикарбоновой кислоты 168, 169  
терефталевой кислоты 42, 166, 168—170  
2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фтал-  
имидина и 4,4'-дифенилфталид-  
дикарбоновой кислоты 147  
пентаэритрита, диана и терефталевой  
кислоты 140  
перфторадипиновой кислоты и гекса-  
фтордиана 151  
перфторсебациновой кислоты и гекса-  
фтордиана 133, 151  
резорцина и дикарбоновых кислот 135,  
138, 139, 152  
себациновой кислоты и бис-фенолов  
143, 156, 159  
сульфофталеина и дикарбоновых кис-  
лот 135, 145, 146  
терефталевой кислоты и  
бис-фенолов 135 сл., 167, 169  
гексафтордиана 166, 170  
диаллилдиана 163, 164  
диана 37, 48, 52, 60, 170  
бис-(4-оксифенил)дифенилметана 168  
9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена 42,  
166, 168, 170  
фенолфталеина  
область работоспособности 30, 31  
свойства 24, 37, 48, 52, 60, 161,  
165, 168, 173, 174  
триметилпропана, бис-фенолов и ди-  
карбоновых кислот 139, 144  
фенолдифенеина и 4,4'-дифенилоксид-  
дикарбоновой кислоты 147  
фенолтетрахлорфталеина и дикарбоно-  
вых кислот 144  
фенолфталеина и  
дикарбоновых кислот, свойства 138,  
142—147, 152  
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты  
область работоспособности 30, 31  
свойства 24  
4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кис-  
лоты 23  
4,4'-дифенилфталиддикарбоновой ки-  
слоты 24  
изофталеовой кислоты  
область работоспособности 30, 31  
свойства 23, 48, 52, 165  
терефталевой кислоты  
область работоспособности 30, 31  
свойства 24, 37, 48, 52, 60, 161, 165,  
168, 169, 173, 174  
фумаровой кислоты и  
бис-фенолов 140, 145, 148, 149  
диана 162  
хинизарина и дикарбоновых кислот 158  
янтарной кислоты и 2,5-бис-(4-окси-  
3-метоксифенил)тиазоло-(5,4d)-тиа-  
зол 159  
Полиарилендиметилсилоксаны 341  
Полиариленметилы 88  
Полиариллоксисиланы 339, 340  
Полиаценафтилен 92  
Полиацетали 112, 120 сл.  
Полиацетилен 73  
Полиацетиленнитрил 305  
Полиацетонитрил 203  
Полибензборимидазолины 280, 328  
3,3'-диаминобензидина и диборных кис-  
лот 328, 329  
м-фенилендиборной кислоты и 3,3'-ди-  
аминобензидина 328, 329  
п-фенилендиборной кислоты и 3,3'-ди-  
аминобензидина 328, 329  
ферроцендиборной кислоты и 3,3'-ди-  
аминобензидина 328, 329  
Полибензилы 56, 83  
замещенные, получение 81  
разветвленные, получение 89, 90  
Полибензимидазолины 270  
Полибензимидазолпиромеллитимид  
получение 222  
свойства 223  
Полибензимидазолы 8, 56, 212, 250 сл.,  
270, 271  
адишиновой кислоты и  
3,3'-диаминобензидина 253, 254  
тетрааминоариллов 259, 260, 267  
1,2,4,5-тетрааминобензола 254  
азелаиновой кислоты и 3,3'-диамино-  
бензидина 261  
брасиловой кислоты и 3,3'-диамино-  
бензидина 261  
глутаровой кислоты и 3,3'-диаминобен-  
зидина 260  
3,3'-диаминобензидина и  
диборных кислот 265, 266  
дикарбоновых кислот 253, 260 сл.,  
267, 269  
4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кис-  
лоты 256, 257  
изофталеовой кислоты  
свойства 253, 254, 256, 257  
стеклопластики 271  
имидазолдикарбоновой кислоты 255  
малеиновой кислоты 255  
нафталиндикарбоновых кислот 255,  
263, 264  
перфторглутаровой кислоты 254  
терефталевой кислоты 37, 253, 256  
ферроцендикарбоновой кислоты 255  
фталеовой кислоты 258  
3,4-диаминобензойной кислоты 232, 259  
1,5-диметиламино-2, 4-диаминобензо-  
ла и изофталеовой кислоты 254,  
256, 259  
4,4'-диметиламино-3,3'-диаминодифенил-  
метана и изофталеовой кислоты 269  
2,2'-диметил-3-карбокси-1-циклобутил-  
уксусной кислоты и 3,3'-диамино-  
бензидина 262  
2,2-диметилциклобутилен-1,3-диуксус-  
ной кислоты и 3,3'-диаминобензи-  
дина 262  
1,5-дифениламино-2,4-диаминобензола  
и изофталеовой кислоты 258, 260  
4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и  
3,3'-диаминобензидина 263  
4,4'-дифенилметилфосфиноксиддикар-  
боновой кислоты и тетрааминоари-  
лов 266, 268, 269  
4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кис-  
лоты и  
3,3'-диаминобензидина 256, 257  
тетрааминоариллов 264, 266, 268, 269  
4,4'-дифенилсульфондикарбоновой  
кислоты и 3,3'-диаминобензидина  
267  
изофталеовой кислоты и

3,3-диаминобензидина  
растворимость 256  
свойства 253, 254, 257  
стеклопластики 271

1,5-диметиламино-2,4-диаминобен-  
зола  
получение 256  
свойства 254

1,5-дифениламино-2,4-диаминобен-  
зола 258, 260

1,2,4,5-тетрааминобензола 254  
тетрааминоариллов 259, 260, 262, 263,  
267—269

имидазолдикарбоновой кислоты и  
3,3'-диаминобензидина 255, 265

бис-( $\gamma$ -карбоксипропил)тетраметилди-  
силоксана и 3,3'-диаминобензиди-  
на 265

бис-( $n$ -карбоксифенил)тетраметилдисил-  
оксана и 3,3'-диаминобензиди-  
на 265

малеиновой кислоты и 3,3'-диаминобен-  
зидина 255

малоновой кислоты и 3,3'-диаминобен-  
зидина 260

нафталиндикарбоновых кислот и 3,3'-  
диаминобензидина 255, 263, 264

перфторглутаровой кислоты и 3,3'-ди-  
аминобензидина 254

перфтордикарбоновых кислот 253, 254

3,5-пиридиндикарбоновой кислоты и  
3,3'-диаминобензидина 264

себаценовой кислоты и  
3,3'-диаминобензидина 253  
тетрааминоборинов 261, 267—269

терефталеновой кислоты и  
3,3'-диаминобензидина 37, 253, 256  
тетрааминоариллов 259, 262, 267

1,2,4,5-тетрааминобензола и  
адипиновой кислоты 254  
дикарбоновых кислот 259  
изофталеновой кислоты 254

3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и  
дикарбоновых кислот 258, 267, 268  
 $n$ -фенилендиборной кислоты 268

3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и  
дикарбоновых кислот 256, 257, 268,  
269

3,3',4,4'-тетрааминодифенил-1,2-этана  
и себаценовой кислоты 269

тетраметилендиборной кислоты и 3,3'-  
диаминобензидина 265

фенилендиборных кислот и тетраамино-  
ариллов 266, 268

ферроцендиборной кислоты и 3,3'-ди-  
аминобензидина 266

ферроцендикарбоновой кислоты и 3,3'-  
диаминобензидина 255, 265

фталеновой кислоты и 3,3'-диаминобензи-  
дина 258, 262

фумаровой кислоты и 3,3'-диаминобен-  
зидина 261

фурандикарбоновой кислоты и 3,3'-ди-  
аминобензидина 264

щавелевой кислоты и 3,3'-диаминобен-  
зидина 260

эйкозандикарбоновой кислоты и 3,3'-  
диаминобензидина 261

янтарной кислоты и 3,3'-диаминобензи-  
дина 260

Полибензимидазопирролы см. Пирролы

Полибензоксазолы 57, 212, 229 сл.

адипиновой кислоты и диаминодиокси-  
ариллов 236, 238, 239

аминооксибензойных кислот 232, 235, 248

5-(3-амино-4-оксифенил)-5,5-диметилва-  
лериановой кислоты 235

3-(3-амино-4-оксифенил)-3-метилмасля-  
ной кислоты 235

3,3'-диамино-4,4'-диокси-5,5'-диметил-  
дифенилпропана и дикарбоновых  
кислот 238, 239

3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенила и  
дикарбоновых кислот 235, 236  
изофталеновой кислоты  
гидролиз 232  
деструкция 230, 231

3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилалка-  
нов и дикарбоновых кислот  
деструкция 234  
получение 232, 233

3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилметана  
и терефталеновой кислоты 238

3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенил-2,2-  
пропана и дикарбоновых кислот 234,  
236, 237

3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилфтали-  
да и себаценовой кислоты 239

3,3'-диамино-4,4'-диокси-5,5'-дихлор-  
дифенил-2,2-пропана и дикарбо-  
новых кислот 239, 240

дигликолевой кислоты и диаминодиок-  
сиариллов 237, 238, 240

3,3'-диоксибензидина и  
дикарбоновых кислот 235, 236  
изофталеновой кислоты  
гидролиз 232  
деструкция 230, 231

дифенилоксиддикарбоновой кислоты и  
диаминодиоксиариллов 239

изофталеновой кислоты и  
диаминодиоксиариллов 235—238, 240

3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенила  
гидролиз 232  
деструкция 230, 231

3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенил-2,2-  
пропана, деструкция 233

3,3-диоксибензидина  
гидролиз 232  
деструкция 230, 231

1,8-октаметилендикарбоновой кислоты  
и 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенил-  
2,2-пропана  
деструкция 234  
получение 229, 231

себаценовой кислоты и диаминодиок-  
сиариллов 235, 237—240

терефталеновой кислоты и диаминодиокси-  
дифенилов 236—239

фталеновой кислоты и 3,3'-диоксибен-  
зидина 236

2,5-фурандикарбоновой кислоты и ди-  
аминодиоксидифенилов 237, 239

5-хлоризофталеновой кислоты и 3,3'-ди-  
оксибензидина 236

Полибензоксазоны 309, 310

Полибензофуран, получение 71

Полибензтиазолы 56, 59, 212, 243, 248 сл.

4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты и  
3,3'-дитиобензидина, свойства  
251



- 4,4'-дифенилоксид дикарбоновой кислоты и 3,3'-дитиобензида, свойства 251
- 3,3'-дитиобензида и дикарбоновых кислот 243, 251  
 изофталевой кислоты 248—251  
 терефталевой кислоты, гидролиз 232  
 изофталевой кислоты и 3,3'-дитиобензида 248—251  
 себаценовой кислоты и 3,3'-дитиобензида 251  
 терефталевой кислоты и 3,3'-дитиобензида  
 гидролиз 232  
 свойства 251
- 3-тио-4-аминобензойной кислоты, деструкция 248
- Полибицикло-2,2,1-гептадиен 81
- Полибицикло-2,2,1-гептен-2, получение 80
- Полибаразолиллен 325
- Полибаразолы 59, 325 сл.
- Полиборорганиосилоксаны 348
- Полибромдегидроциклопентадиен 80
- Поли-(*о*-6-бром-4-*п*-хлорфениленоксид) 123—125
- цис*-Полибутадиен, деструкция 47
- Полибутадиен циклизованный 79  
 получение 102, 103
- Полибутен-1 20, 22
- Поли-*н*-бутилацетилен 73
- Полибутилсорбат 71
- Поливинилацетат  
 пиролиз 72  
 свойства 14, 22, 37, 375—377
- Поливинилбромид 23
- Поливинилбутираль 14, 22, 375—377
- Поливинилфторид 75
- Поливинилиденфторид
- Поливинилены 72, 73, 75  
 получение 75  
 свойства 22, 41, 75, 77, 78
- Поливинилиденхлорид 14, 22
- Поливинилизобутиловый эфир 22
- Поливинилизоцианат лестничный 57, 307
- Поли-*N*-винилкарбазол 23, 375—377
- Поливинилкарборан 330
- Поли-1-винилнафталин 68
- Поливиниловый спирт  
 дегидратация до поливинилена 72  
 свойства 14, 23, 37, 375, 376, 377
- Поли-*N*-винилпирролидон, свойства 22
- Поли-*п*-винилфенилборная кислота 324
- Поли-*п*-винилфенол 70, 71
- Поливинилферроцен 363
- Поливинилфторид  
 деструкция 47  
 свойства 22, 37
- Поливинилхлорид (винипласт)  
 дегидрохлорирование до поливинилена 72  
 деструкция 47  
 область работоспособности 55  
 свойства 14, 23, 33—35, 37, 375—377
- Поливинилциклогексан 67—69
- Поли-4-винилциклогексен-1 68—70
- Полигексадекафторноилакрилат 78
- Полигексаметиленсульфид 177
- Полигексаметиленсульфон 178
- Полигексафтораллилакрилат, деструкция 78
- Полигексафторамиленадипинат, деструкция 77
- Полигексафторпентаметиленадипинат 127
- Полигексин-1 73
- Поли-2-гептафторпропилоксэтан 112
- Полигерманы 365
- Полигидразидооксамид, деструкция 234
- Полигидразиды 42, 56, 188 сл.  
 адипиновой кислоты и  
 гидразина 190  
 дигидразидов дикарбоновых кислот 191, 192, 194
- азелаиновой кислоты и  
 гидразина 190  
 дигидразидов дикарбоновых кислот 191, 194
- 3-бутилизофталевой кислоты и дигидразидов изофталевой кислоты 192
- гексагидротерефталевой кислоты и дигидразидов дикарбоновых кислот 191, 193
- гексадекандикарбоновой кислоты и гидразина 191
- гидразина и  
 дикарбоновых кислот 190, 191  
 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты 189, 190  
 изофталевой кислоты 188—190  
 себаценовой кислоты 44, 188, 190  
 терефталевой кислоты 189, 291
- 1,10-декандикарбоновой кислоты и гидразина 191
- дигидразидов адипиновой кислоты и дикарбоновых кислот 191
- дигидразидов азелаиновой кислоты и дикарбоновых кислот 191
- дигидразидов гексагидроизофталевой кислоты и изофталевой кислоты 194
- дигидразидов изофталевой кислоты и дикарбоновых кислот 192, 193
- дигидразидов 2,6-пиразиндикарбоновой кислоты и угольной кислоты 194
- дигидразидов себаценовой кислоты и дикарбоновых кислот 191
- дигидразидов терефталевой кислоты и дикарбоновых кислот 194
- дигидразидов янтарной кислоты и дикарбоновых кислот 191
- дигидразидов пиридиндикарбоновых кислот и дикарбоновых кислот 194, 195
- 1,6-дигидразогексана и дифениловых эфиров дикарбоновых кислот 195
- 4,4'-дикарбоксифенилового эфира декандиола и дигидразидов изофталевой кислоты 192
- дифениладипината и 1,6-дигидразогексана 195
- дифенилдигликолината и 1,6-дигидразогексана 195
- 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и гидразина 189, 190  
 дигидразидов дикарбоновых кислот 193, 194
- дифенилизофталата и 1,6-дигидразогексана 195
- 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты и  
 гидразина 190

- дигидразидов дикарбоновых кислот 193, 194
- дифенилтерефталата и 1,6-дигидразогексана 195
- 2,5-дихлортерефталевой кислоты и дигидразида изофталевой кислоты 192
- изофталевой кислоты и гидразина 188—190
- дигидразида гексагидроизофталевой кислоты 194
- N,N'*-бис-(карбоксидифенилметил)адипинамида и дигидразида адипиновой кислоты 191
- N,N'*-бис-(карбоксидифенилметил)терефталамида и дигидразида терефталевой кислоты 194
- N,N'*-бис-(карбоксидифенилметил)фумарамида и дигидразида адипиновой кислоты 191
- 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты и дигидразида изофталевой кислоты 192
- 1,9-нонандикарбоновой кислоты и гидразина 190
- 2,6-пиразиндикарбоновой кислоты и гидразина 190
- дигидразида изофталевой кислоты 192
- 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты и гидразина 190
- 2,5- или 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты и дигидразидов дикарбоновых кислот 192, 194, 195
- себаценовой кислоты и гидразина 188, 190
- дигидразидов дикарбоновых кислот 191, 193
- терефталевой кислоты и гидразина 189, 190, 291
- дигидразида изофталевой кислоты 193
- 2,5-тиофендикарбоновой кислоты и дигидразида 2,5-пиридиндикарбоновой кислоты 195
- угольной кислоты и дигидразидов дикарбоновых кислот 193, 194, 195
- ундекандикарбоновой кислоты и гидразина 191
- 2,5-фурандикарбоновой кислоты и гидразина 190
- дигидразида изофталевой кислоты 193
- 3-хлоризофталевой кислоты и дигидразида изофталевой кислоты 193
- щавелевой кислоты и гидразина 190
- дигидразидов дикарбоновых кислот 191
- Полигидразоны 189, 196 сл., 275, 285
- ацетилацетона и 4,4-дигидразодифенила 198
- 2,5-гександиола и дигидразида изофталевой кислоты 197
- глутарового альдегида и дигидразидов дикарбоновых кислот 197
- ацетила и 4,4-дигидразодифенила 198
- n*-ацетилбензола и дигидразида изофталевой кислоты 197
- 4,4-ацетоацетилдифенилоксида и дигидразида адипиновой кислоты 197
- 4,4'-ацетоацетил-1,2-дифенилэтана и дигидразидов дикарбоновых кислот 197, 198
- дигидразида адипиновой кислоты и дикарбонильных соединений 197, 198
- дигидразида изофталевой кислоты и дикарбонильных соединений 197, 198
- дигидразида себаценовой кислоты и терефталового альдегида 197
- 4,4-дигидразодифенила и дикарбонильных соединений 198
- себацилдиацетофенона и дигидразида адипиновой кислоты 197, 198
- терефталового альдегида и дигидразидов дикарбоновых кислот 197
- 4,4-дигидразодифенила 198
- 1,1,3,3-тетраацетилпропана и дигидразида адипиновой кислоты 198
- 1, 1, 2, 2-тетраацетилэтана и дигидразида адипиновой кислоты 198
- Полигидрохинон 83
- Полиглицидные эфиры
- 2,5-фурандикарбоновой кислоты 113
- фурилакриловой кислоты 113
- Полидиазапирен 213
- Полидиалкилоловооксиды 361
- Поли-*o*-дивинилбензол с гидроинденowymi циклами в цепи 92, 93
- Полидивинилмочевина 71
- Поли-1,1-дигидрогептафторбутилакрилат, область работоспособности 78
- Полидигидрофуран 71
- Поли-*n*-диизопропилбензол
- получение 89
- свойства 83, 89
- Поли-3,3-диметилбутен-1 67, 68
- Поли-4,4-диметилгексен-1 68
- Поли-3,3-диметилдифенилен 89
- Поли-1,4-диметиленциклогексан 81
- Поли-4,6-диметил-*m*-ксилилен, получение 89
- Поли-4,4-диметилпентен-1 68
- Полидиметилполидифенилсилоксан, термостойкость 51
- Поли-3,3-диметилпропан 22
- Полидиметилсилоксан см. Каучук силиконовый
- Поли-2,4- или 2,5-диметилстирол 68
- Поли-2,2-диметилтриметиленсульфон 179
- Поли-2,6-диметилфениленоксид
- получение 121
- свойства 20, 21, 23, 121, 122
- Полидитиазолы см. Политиазолы дитиооксамида
- Полидифенилацетилен 73, 74
- Поли-1,3-дифенил-5-(4-винилфенил)-2-пиразолин 70
- Поли-4,4'-дифениленоксид, термостойкость 123, 126
- Полидифенилметилен 70
- Полидифенилксилилен
- реакции 40
- свойства 43
- Полидифенилстанный оксид 8, 352
- Полидифторметилсульфид 177
- Поли- $\alpha$ ,  $\beta$ - или  $\beta$ ,  $\beta$ -дифторстирол 75
- Полидифторхлорэтилен, деструкция 77, 78

Полидихлорстирол 375—377  
 Поли-(*n*-2,6-дихлорфениленоксид) 123—126  
 Полидицианацетилен 73  
 Поли-1,6-дициано-2,4-гексадин 104  
   получение 74  
   свойства 73, 74  
 Полидиэтилполидифенилсилоксан 51  
 Полидодекафторгептилакрилат 78  
 Полиизобутилен 14, 22, 375—377  
 Полиизопрен  
   деструкция 41  
   циклизованный 102—104  
*цис*-1,4-Полиизопрен, деструкция 47  
 Полиизопропенилкарборан 331  
 Поли-3,4-изофталойл-1, 3, 4-оксадиазолидин 293  
 Полиимидазопиридоны 275, 305  
   1,4,5,8-нафталиндикарбоновой кислоты и  
   3,3'-диаминобензидина, деструкция 306  
   1,2,4,5-тетрааминобензола 275  
   деструкция 306  
   получение 305  
   3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты и  
   3,3'-диаминобензидина 275  
   тетраминов 275, 305  
 Полиимидамин 272  
 Полиимидаарилаты 165  
 Полиимидоэфиры 130  
 Полиимид SP 49  
 Полиимиды 56, 211 сл., 224, 226  
   бензальзаина и *бис*-малеинимидов 223  
   бензофенонтетракарбонового ангидрида и *м*-фенилендиамин 221  
   4,4'-дианилино-3,3'-диаминодифенила и ангидридов 218  
   1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и диаминов 305  
   пиромеллитового ангидрида см. Полипиромеллитимиды  
 Полиинданы, получение 92  
 Полиинден 23  
 Полиины 72  
 Поли-ε-капролактан (капрон)  
   деструкция 51  
   свойства 14, 17, 20, 22, 27, 29, 34, 35, 37, 184, 219, 375—377  
 Поликарбодиимиды из диизоцианатов 204  
 Поликарбоксифенилен 83  
 Поликарбонаты 127, 129 сл.  
   гидрохинона 8, 132  
   *бис*-фенолов дитиазола 132  
   диана  
     область работоспособности 30, 31  
     свойства 14, 20, 21, 23, 27, 37, 46, 48, 129, 133, 165, 173, 174, 378, 379  
   6,6-диокси-(3,3,3',3'-тетраметил)-1,1'-спиробиндана  
     свойства 129, 133  
     строение 129  
   4,4'-(норборнилиден)дифенола 183  
   4,4'-(2-норборнилиден)-2,6-дихлордифенола 183  
     область работоспособности 53, 55  
   *бис*-(4-оксифенил) метана 132  
   *бис*-(4-оксифенил) этана 132  
 Поликарборандифенилстаннан 332

Поликарборанилоксадиазолы 335  
 Поликарборанметилакрилат 331, 335  
 Поликарборансилоксаны  
   получение 331  
   свойства 332, 335  
 Поликарбораны 57, 329  
   дикарбоксиметилкарборанилметилметана и диолов 334  
   *бис*-(2-карбоксиметил-1-карборанилметилового) эфира и диолов 333, 334  
   1,2-*бис*-(оксиметил)карборана и дикарбоновых кислот 333, 334  
   *бис*-(2-оксиметил-1-карборанилметилового) эфира и дикарбоновых кислот 333, 334  
   *бис*-(2-оксиметил-1-карборанилметилового) эфира и дикарбоновых кислот 333, 335  
 Поликремневая кислота 367  
 Поли-*n*-ксилилиден 85, 89  
 Поликсилилен разветвленный 90  
 Поли-*м*- или *о*-ксилилен 83, 85, 86  
 Поли-*n*-ксилилен 56  
   замещенный 88  
   область работоспособности 88  
   получение 84, 85  
   свойства 56, 60, 83, 85—87  
   структура 86, 87  
 Полималононитрил 304  
 Полимеры  
   *бис*-алкиламинодифенилсилазанов и диаминов 346  
   ангидридов двухосновных кислот и фенолов 105, 106  
   хинонов 105, 106  
   бензофенона 90  
   гидрохинона 93  
   декаборана и  
     диизоцианатов 332  
     динитрилов 332  
     дифенилфосфинхлорида и дифенилфосфористой кислоты 335  
     моноизоцианатов 332  
   2,7-дизамещенного 1,3,6,8-тетразопирена 310  
   диметилдихлорсилана и этилендиамина 346  
   дифенила 90  
   дифенилоксида 90  
   карборансиликоновые 338  
   недокси углерода 176  
   октафенилтетрафосфонитрила 352  
   сильфениленовые 342  
   субокиси углерода, строение 114  
   трифосфонитрилов 352  
   фенолов и ангидридов двухосновных кислот 105, 106  
   фурфуrolа 107  
   хинонов и ангидридов двухосновных кислот 105, 106  
 Полиметакрилат 22  
 Полиметакрилонитрил циклический 304  
 Полиметаллоорганосилоксаны 57, 346—348  
   координационные 349  
 Полиметилакрилат 22, 37  
 Поли-1,2-метилвинилкарбораны 331  
 Полиметилен 15,41  
 Полиметиленсульфид 176, 177  
 Полиметиленсульфоны 178, 179  
 Полиметилентетралоны, получение 92

- Поли-1,2-метилизопропенилкарборан 331  
 Полиметилметакриламид 105  
 Полиметилметакрилат  
   область работоспособности 30, 31  
   свойства 14, 20, 29, 34, 35, 37, 45,  
   47, 50, 128, 219, 375—377  
 Поли-8-метилнафталидин 302  
 Полиметилпиперазин-4,4'-дикарбоксиди-  
   фенилсульфонамид 60  
 Полиметилсорбат 71  
 Поли- $\alpha$ -метилстирол 50  
 Поли-*o*-метилстирол 67, 68  
 Полиметилхиназолон *bis*-метилбензок-  
   сазинона и диаминов 307, 308  
 Полиметилцианацетат 304  
 Поли-2-метил-5-этиленпиридин 73  
 Полимочевины 200  
   В-триалкилборазолов и диизоцианатов  
   326  
 Поли- $\alpha$ -нафтилацетилен 73  
 Полинитрозосоединения 204, 205  
 Полиоксадиазолы 8, 59, 212, 286 сл.  
 Поли-1,2,3-оксадиазолы 300  
 Поли-1,2,4-оксадиазолы 299—301  
   оксамидоксима и  
   4,4'-дифенилоксиддикарбоновой ки-  
   слоты 300, 301  
   изофталевой кислоты 301  
   терефталевой кислоты 301  
 Поли-1,3,4-оксадиазолы \* 8, 42, 59, 188,  
   212, 287 сл.  
   декаметилен 294  
   диметилен (CO) 295  
   дифениленоксид 290  
   *n*-фенилен 287  
   *m*-фенилен 290  
   диметиленкарборан 295  
   дифенилен 294  
   дифенилен (CO)  
   дифениленоксид 292, 294—296  
   *m*-фенилен 291  
   *n*-фенилен 291  
   дифениленоксид 292, 296, 300  
   дифениленоксид(CO) 295, 296  
   диметилен, свойства 290  
   дифенилен 292  
   октаметилен 290,  
   тетраметилен 290  
   *m*-фенилен 292  
   *n*-фенилен 292  
   4,4'-дифенилфталид 293  
   2,5-дихлор-1,4-фенилен (CO) *m*-фени-  
   лен 294  
   карборан 293  
   нонаметилен 294  
   октаметилен 294  
   октаметилен (CO)  
   дифениленоксид 290, 296  
   *n*-фенилен 287  
   *m*-фенилен 290  
   пиридин 295, 296  
   смешанные  
   *n*-аминобензойной и дикарбоновых  
   кислот 297  
   4,4'-дифенилоксиддикарбоновой и *n*-  
   аминобензойной кислот 297  
   изофталевой и *n*-аминобензойной ки-  
   слот 297  
   *n*-оксибензойной и терефталевой кис-  
   лот 297  
   2,5-пиридиндикарбоновой и *n*-ами-  
   нобензойной кислот 297  
   терефталевой кислоты и *n*-аминобен-  
   зойной кислоты 297  
   тетраметилен 294  
   тетраметилен (CO)  
   дифениленоксид 290, 295, 296  
   *m*-фенилен 290  
   *n*-фенилен 287  
   *m*-фенилен 47, 291, 294, 296  
   *m*-фенилен (CO)  
   диметилен 290  
   дифенилен 291  
   дифениленоксид 292  
   октаметилен 290, 294—296  
   тетраметилен 290  
   *n*-фенилен 44, 61, 287, 291  
   *n*-фенилен 38, 287, 291, 294, 296, 299—301  
   *n*-фенилен (CO)  
   диметилен 289  
   дифенилен 291  
   дифениленоксид 292  
   октаметилен 287, 294—296  
   тетраметилен 287  
 Полиоксамиды  
 Полиоксикетоны  
   получение из полиарилатов 134  
   свойства 134, 161  
 Полиоксифенилен 83  
 Полиоксифениленкетоны, получение 94  
 Полиоктаметиленсульфон 178  
 Полиоктафторгексилефумарат, деструк-  
   ция 77  
 Полиоктин 73  
 Полиоксадиазолобензимидазолы 270  
 Полиоксадиазолопиромеллитимиды 222  
 Полиоксамид 229, 233  
   3,3'-диоксибензидина и изофталевой  
   кислоты, деструкция 230  
 Полиолефины, область работоспособности  
   55  
 Полиорганоалюмоксаны 8  
 Полиорганоалюмосилоксаны 353  
 Полиорганосилоксаны 323  
 Полиорганосилоксиалюмофосфаты 349  
 Полипентафторстирол 75  
 Полипентин-1 73  
 Поли-*n*-пербромфениленоксид 123, 124  
 Поли-*n*-перфторбензиленоксид 123  
 Полиперфторолефины 56  
 Полиперфтор-1,6-пентадиен, получение 77  
 Полиперфторпропилен изотактический 75  
 Полиперфтортриазины 57  
 Полиперфторуглеводороды 75  
 Полиперфторфенилен  
   получение 78, 84  
   свойства 83, 84  
 Поли-*n*-перфторфениленоксид  
   получение 78, 122  
   свойства 123, 124  
 Поли-*n*-перхлорфениленоксид 123, 124,  
   126  
 Полипиразины 310 сл.  
 Полипиразолы 8, 212, 275 сл.  
   получение 275, 276  
   свойства 276 сл., 282

\* Указаны звенья между оксадиазольными циклами (кроме смешанных).

- Поли-1,3-пиразолы *n*-фенилендигидраза и диэтилбензола, получение 283
- Поли-1,4-пиразолы  
адиподигидраза и тетракетонов 280, 281  
гексаметилендигидразина и тетракетонов 276, 280, 281  
2,2,2',2'-тетраацетил-*n*-диэтилбензола и дигидразинов 280, 281  
2,2,2',2'-тетраацетил-*n*-диэтилдифенила и дигидразинов 281  
3,3',5,5'-тетраацетил-*n*-диэтилдифенил-оксида и адиподигидраза 281  
тетраацетилэтана и *m*-фенилендигидраза 280  
3,3',5,5'-тетраметилбипиразола и диизоцианатов 280  
3,3',5,5'-тетраметилбипиразолилметана и гексаметилендиизоцианата 280  
3,3',5,5'-тетраметилдипиразолил-*n*-ксилола и толуилендиизоцианата 281  
толуилендиизоцианата и бипиразолов 280, 281  
*n*-фенилендигидразина и тетракетонов 280, 281
- Поли-2,3-пиразолы *n*-фенилендигидразина и 1,4-бис-(формилацето) бензола 282
- Поли-2,5-пиразолы 275, 276  
адиподигидраза и тетракетонов 277, 279  
1,4-бис-(ацетоацетил)бензола и дигидразинов 277—279  
4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и адиподигидраза 279  
4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана и дигидразидов 277, 279  
гексаметилендигидразина и 1,4-бис-(ацетоацетил)бензола 277  
*n*-дифенилендигидразина и тетракетонов 278  
*n*-дифениленоксиддигидразина и тетракетонов 278  
*n*-дифенилсульфондигидразина и тетракетонов 279  
изофталодигидраза и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана 279  
себацилацетофенона и адиподигидраза 277  
*n*-фенилендигидразина и тетракетонов 277  
1,2-бис-(формилацетил)бензола и дигидразинов 277—279  
1,4-бис-(этоксикарбоксиацетил)бензола и дигидразинов 277—279
- Поли-3,4-пиразолы  
диацетилен и бис-дiazогексана 282  
*n*-диэтилбензола и бис-diazогексана 282  
бис-diazотолуола 282
- Поли-3,5-пиразол терефталонилфенилдигидраза и диэтилбензола 283
- Полипиридины 203, 212, 301 сл.
- Полипиридазопиримидон, получение 310
- Полипириимидины 213, 307 сл.
- Полипирокатехин 83
- Полипиромеллитимиды 8, 211 сл., 214, 224  
бис-(4-аминофенил)метана 216  
бис-(4-аминофенил)-2,4-тиазоло-*m*-фенилена  
получение 223
- свойства 219, 223  
анилинфталейна 218  
бензидина 216  
3,3'-диаминодифенила 218  
4,4'-диаминодифенила 215, 219, 225  
4,4'-диаминодифенилкетона 217  
4,4'-диаминодифенилметана 215, 216, 219, 225  
4,4'-диаминодифенилового эфира гидрохинона 217  
4,4'-диаминодифенил-2,5-оксадиазола 219  
4,4'-диаминодифенилоксида (пленка Н) 24, 37, 56, 58, 61, 215—217, 219—221, 225  
4,4'-диаминодифенил-1,2-пропана 225  
4,4'-диаминодифенил-2,2-пропана 216, 219  
4,4'-диаминодифенилсульфида 219, 225  
4,4'-диаминодифенилсульфоксида 217  
4,4'-диаминодифенилсульфона 217, 219  
2,6-диаминопиридина 216  
4,4-диметилгептаметилендиамин 217, 219
- имида анилинфталейна 218, 220  
3-метилгептаметилендиамин 217, 219  
нафталиндиаминов 216  
нонаметилендиамин  
получение 211, 213 сл.  
свойства 217, 219  
*m*-фенилендиамин 215, 216, 219, 225  
*n*-фенилендиамин 216, 219, 225
- Полипропаргильный спирт 73
- Полипропилен 19, 26, 27, 37, 375—377  
атактический 20, 40, 41, 45, 47  
изотактический 14, 20, 22
- Полирезорцин 83
- Полиселенометил 179
- Полисемикарбазид 201
- Полисилазаны 367  
получение 345  
свойства 345, 346
- Полисиланы 337, 365
- Полисилилметилены 337
- Полисилоксанбензимидазолы 345
- Полисилоксаны 57, 338 сл., 367  
дифенилкремниевой кислоты и диолов 340, 341  
карборансодержащие 331, 332, 335
- Полисульфенилены  
блоксополимеры 343  
деструкция 343, 344  
получение 342
- Полисорбаты триактические 71
- Полиспироацетали 120
- Полистирол 128  
атактический 14  
деструкция 47  
изотактический 14, 20  
область работоспособности 55  
свойства 22, 34, 35, 37, 50, 219, 375—377  
структурированный 8, 69  
ударопрочный 375—377
- Полисульфиды 176
- Полисульфонаты 176, 179
- Полисульфонилбензимида 56
- Полисульфоны 176 сл., 378, 379  
 $\alpha$ -бутена 178

- диана и 4,4'-дихлордифенилсульфона 179  
 норборнена и его производных 177, 178  
 циклогексена 178  
 Политетраазапирен 213  
 Политетрагидропиридины 307  
 Политетразины 317  
 Политетраметилбензил 90  
 Политетраметиленсульфон 178  
 Поли- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилилен 79, 88  
 Политетрафторэтилен (тефлон) 75  
   получение 76  
   свойства 14, 16, 17, 19, 27, 31, 32, 34, 35, 37, 41, 42, 45, 47, 50, 51, 76—78, 183, 219, 365, 375—377  
 Поли- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -тетрахлор-*n*-ксилилен 88  
 Политетролонитрил 73, 74  
 Политиазолопиромеллитимид 223  
 Политиазолы 57, 59, 212, 241 сл., 244 сл.  
    $\omega$ ,  $\omega'$ -дибромдиацетила и дитиооксамида 247  
    $\omega$ ,  $\omega'$ -дибром-1,4-диацетилбензола и дитиоамидов 244, 245  
    $\omega$ ,  $\omega'$ -дибром-4,4'-диацетилдифенила и дитиооксамида 247  
    $\omega$ ,  $\omega'$ -дибром-4,4'-диацетилдифенил-1,6-гексана и дитиооксамида 247  
    $\omega$ ,  $\omega'$ -дибром-4,4'-диацетилдифенилметана и дитиооксамида 247  
    $\omega$ ,  $\omega'$ -дибром-4,4'-диацетилдифенилксида и дитиоамидов 246  
    $\beta$ ,  $\beta'$ -дибром-*n*-дипропионилбензола и дитиотерефталамида 246  
   дитиоадипинамида и  
      $\omega$ ,  $\omega'$ -дибром-1,4-диацетилбензола 244, 245  
     *n*-дихлордиацетилбензола, деструкция 242  
   дитиогексагидротерефталамида и  $\omega$ ,  $\omega'$ -дихлор-4,4'-диацетилдифенилоксида 247  
   дитио-3,3'-или 4,4'-дифенилдикарбоамида и дибромдиацетилариллов 245, 246  
   дитиоизофталамида и  
     дибромдиацетилариллов 245, 246  
     бис-(*n*-хлорацетилфенилового) эфира 242  
   дитиомалонамида и  $\omega$ ,  $\omega'$ -дибром-1,4-диацетилбензола 244  
   дитиооксамида и  
     дибромдиацетила 247  
     дибромдиацетилариллов (полидитиазолы) 57, 244, 247  
     получение 242, 243  
     свойства 244, 247  
   дитио-2,6-пиридиндикарбоамида и дибромдиацетилариллов 245, 246  
   дитиосебадинамида и  $\omega$ ,  $\omega'$ -дибром-1,4-диацетилбензола 244  
   дитиосукцинамида и  $\omega$ ,  $\omega'$ -дибром 1,4-диацетилбензола 244  
   дитиотерефталамида и  
     дибромдиацетилариллов 244—246  
     *n*-дихлордиацетилбензола, деструкция 242  
    $\omega$ ,  $\omega$ -дихлор-4,4'-диацетилдифенилоксида и дитиоамидов 247  
    $\omega$ ,  $\omega'$ ,  $\omega''$ -трибром-1,3,5-триацетилбензола и дитиооксамида 247  
   1,4-циклогександитиокарбонксамида и бис-(*n*-хлорацетилфенилового) эфира 242  
 Политиосемикарбазид 201  
 Полититаносилоксаны 346, 347  
 Политолуилен 89  
 Политриазины 213, 315 сл.  
   получение 315—317  
   свойства 316, 317  
 Политриазолы 212, 283 сл.  
 Поли-1,3,4-триазолы 284, 285  
 Политривинилбензол, деструкция 41  
 Политриметиленсульфон 179  
 Политриметиллевоглюкозан 121  
 Политрифторметилтрифторвиниловые эфиры 78  
 Политрифторнитрозэтилен 205  
 Поли-3,3,3-трифторпропилен 75  
 Поли- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трифторстирол 75  
 Политрифторхлорэтилен 75—78, 375—377  
 Политрифторэтилен, деструкция 51  
 Политрифторэтилтрифторвиниловые эфиры 78  
 Полиуглеводороды 71  
   ненасыщенные 71  
   стереорегулярные 67  
 Полиуретан А 14, 20, 22  
 Полиуретаны 53, 55, 199 сл., 375—377  
   бутандиола и 1,6-гексаметилендиизоцианата 29  
   1,6-гексаметилендиизоцианата и бутандиола 29  
   4,4'-дифенилметанизоцианата и транс-1,2-диметилциклопропана 200  
    $\epsilon$ -изоцианатобензоилхлорида и пиперазина 200  
    $\epsilon$ -изоцианатокaproилхлорида и пиперазина 200  
   пиперазина и изоцианатов 200  
 Полифенилацетилен, получение 73  
 Поли-3-фенилбутен-1 68  
 Поли-9-фенил-10-*n*-винилфенилантрацен 70  
 Полифениленамины 199  
 Поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазолилбензоксазол 234  
 Полифениленоксиды 56, 121 сл.  
   область работоспособности 53  
   свойства 123—126, 378, 379  
   смешанные 123—126  
 Поли-*m*-фениленоксид 123—126  
 Поли-*n*-фениленоксид 122—124, 126  
 Поли-*n*-фениленсилан 337  
 Полифениленсульфид 56, 177  
 Полифенилены 56, 79, 82  
   линейноконденсированные 105  
 Поли-*n*-фенилены 37, 82—84  
 Полифенилсилоксан  
   деструкция 51  
   лестничный  
     деструкция 343, 344  
     получение 338, 339  
     свойства 339  
 Полифенилтриазолопиромеллитимид 223  
 Поли-1-фенил-1,3,4-триазолы \* 189, 284—286  
   2,2'-дифенил, деструкция 286  
   4,4'-дифенилоксид, деструкция 286  
   *m*-или *n*-фенилен, деструкция 286  
   *m*-фенилен(CO)*n*-фенилен ;

\* См. стр. 403.

получение 285  
 свойства 61  
 Полиферроценилен 362  
 Полиформальдегид 29, 49, 50, 375—377  
 Полифосфазенхлорид 368  
 Полифосфазены 59  
 Полифосфаты 349, 350  
 Полифосфинаты 354, 356—358  
 Полифосфинобораны, получение 328  
 Полифосфонитрилхлорид 8, 351, 352, 368  
 Полифосфорная кислота (как растворитель) 243, 252, 273, 274, 288, 308  
 Полифтораль 121  
 Полифторвинилметилкетон 77  
 Полифторолефины 53—55, 75 сл.  
 Поли-β-фторстирол 75  
 Полифторэтилен см. Поливинилфторид  
 Полихинозолиндионы 308, 309  
 Полихиноксалины 40, 56, 213, 310 сл.  
   3,3'-диаминобензидина и  
     1,3-диглиоксалилбензола 312  
     1,4-диглиоксалилбензола 311, 312  
     4,4'-диглиоксалилдифенилоксида  
       312, 313  
   1,3-диглиоксалилбензола и тетраминов  
     312  
   1,4-диглиоксалилбензола и  
     3,3'-диаминобензидина 311, 312  
     3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида  
       312, 313  
   4,4'-диглиоксалилдифенилоксида и  
     3,3'-диаминобензидина 312, 313  
     3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида  
       312, 313  
   4,4'-диглиоксалилдифенилсульфида и  
     тетраминов 314  
   4,4'-диглиоксалилдифенилсульфона и  
     тетраминов 314  
   2,5-диокси-*n*-бензохинона и 1,2,4,5-тетра-  
     аминобензола 313  
   1,2,4,5-тетрааминобензола и 2,5-диок-  
     си-*n*-бензохинона 313  
   3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида и  
     1,3-диглиоксалилбензола 312  
     1,4-диглиоксалилбензола 312, 313  
     4,4'-диглиоксалилдифенилоксида 312,  
       313  
     4,4'-диглиоксалилдифенилсульфида  
       314  
     4,4'-диглиоксалилдифенилсульфона  
       314  
   3,3',4,4'-тетраминодифенилсульфида и  
     диглиоксалилов 314  
   3,3',4,4'-тетраминодифенилсульфона и  
     диглиоксалилов 314  
 Полихинолины 203  
 Поли-*n*-2-хлорксилилен 88  
 Поли-α-хлорнафталин 83, 94  
 Полихлоропрен 14  
   циклизованный 102  
 Поли-*n*-хлорфенилацетилен 73  
 Поли-*n*-2-хлорфениленоксид 123, 124  
 Полицианамид 203  
 Полицианизофталиден 93, 94  
 Полициантерефталиден 93  
 Полициклогексен 82  
 Полициклогексилацетилен 73  
 Полициклогексилена эфир 112  
 Полициклопентадиен 79, 80  
 Полицирконоорганосилоксаны 348  
 Полишиффовы основания 201 сл.

Полиэтилен А 69  
 Полиэтилен  
   высокой плотности 14, 15, 20, 40, 43,  
     375—377  
   деструкция 47, 52  
   низкой плотности 14, 20, 34, 35, 37  
   свойства 19, 22, 37, 50, 219  
   структурированный 67—69  
 Полиэтилен-*N,N'*-дифенилмочевина 200  
 Полиэтиленоксид 14, 15  
 Полиэтилентерефталат 14, 18—20, 23,  
   26, 37, 51, 58, 219  
 Поли-3-этил-3-нонафторбутилоксэтан 112  
 Полиэтилсorbit 71  
 Полиэфироацеталь лестничный 120, 121  
 Полиэфирогидразиды, получение 134  
 Полиэфироимиды 226—229  
 Полиэфиро-1,3,4-оксадиазолы 138, 293,  
   294, 297, 299  
 Полиэфиротиазолы 243  
 Полиэфироуретаны 199  
 Полиэфиры (см. также Полиарилаты, По-  
   ликарбонаты, Эпоксидные полиме-  
   ры) 55, 112 сл., 126 сл.  
   адипиновой кислоты и  
     декаметилендиамины 15  
     диола 133  
     этиленгликоля 127  
   4,4'-азобензолдикарбоновой кислоты и  
     этиленгликоля 131  
   4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты и  
     этиленгликоля 131  
   борной кислоты и многоатомных спир-  
     тов 324  
   4,4'-(2,2-бутилиден)дibenзойной кис-  
     лоты и  
     гликолей 21  
     диана 21, 46  
   *транс*-гексагидротерефталевой кислоты  
     и *транс*-хинита 131  
   гексаметилен-*бис*-хлоркарбамида и ди-  
     олов 133  
   гликолей и терефталевой кислоты  
     область работоспособности 53, 55  
     свойства 18, 130, 131  
   декаметилендиамины и адипиновой кис-  
     лоты 15  
   диана и  
     4,4'-(2,2-бутилиден)дibenзойной ки-  
     слоты 21, 46  
   дикарбоновых кислот 133  
   диборных кислот и многоатомных спир-  
     тов 324  
   1,4-диметилполциклогексана и терефта-  
     левой кислоты 131  
   6,6-диоксиспиробиндана и дикарбоно-  
     вых кислот 133  
   дитиотерефталевой кислоты и этилен-  
     гликоля 130  
   4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты и  
     этиленгликоля 130  
   4,4'-дифенилметандикарбоновой кисло-  
     ты и этиленгликоля 130  
   4,4'-дифенилэтандикарбоновой кислоты  
     и этиленгликоля 130  
   изофталевой кислоты и диолов 133  
   моноэтаноламина и тримеллитовой ки-  
     слоты 130  
   2,6-нафталиндикарбоновой кислоты и  
     этиленгликоля 58  
   ненасыщенные 55, 128



- аллилметакрилата 128  
 диакрилата диана 128  
 диаллилизофталата 128  
 диаллилтерефталата 128  
 диаллилфталата 128  
 диметакрилата  
 диана 128  
*бис*-диэтиленгликоля 128  
 этиленгликоля 128  
*бис*-этиленгликольфталата 128  
 метакрилата 2-аллилфенола 128, 129  
 2,2,5,5,-тетра(оксиметил)циклопентанона 127, 128  
 триаллилцианурата 129  
 октаметиленгликоля и терефталевой кислоты 18  
 октафторгексиленгликоля и терефталевой кислоты 77, 78  
 пентаметиленгликоля и 4,4'-(2,2-бутилиден)дибензойной кислоты 21  
 пиперазин-*бис*-хлоркарбамида и диолов 133  
 себаценовой кислоты и этиленгликоля 20, 23  
 стильбендикарбоновой кислоты и этиленгликоля 131  
 терефталевой кислоты и гликолей  
 область работоспособности 53, 55  
 свойства 18, 130, 131  
 1,4-диметилциклогексана 130, 131  
 октафторгексиленгликоля 77, 78  
 этиленгликоля 129, 130  
 деструкция 51  
 свойства 14, 18—20, 23, 26, 37, 58, 165, 173, 174, 219  
 тетраметиленгликоля и 4,4'-(2,2-бутилиден)дибензойной кислоты 21  
 терефталевой кислоты 18  
 тримеллитовой кислоты и моноэтанол-амина 130  
 триметиленгликоля и 4,4'-(2,2-бутилиден)дибензойной кислоты 21  
 терефталевой кислоты 18  
 трихлортримеллитовой кислоты и моноэтанол-амина 30  
 фумаровой кислоты и этиленгликоля 127  
 2-фуриллакриловой кислоты и гликолей 129  
*транс*-хинита и дикарбоновых кислот 131  
 щавелевой кислоты и *транс*-хинита 131  
 эпихлоргидрина и диолов 133  
 этиленгликоля и  
 адипиновой кислоты 20, 22, 127  
 4,4'-(2,2-бутилиден)дибензойной кислоты 21  
 дикарбоновых кислот 130, 131  
 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты 58  
 себаценовой кислоты 20, 23  
 терефталевой кислоты 14, 18—20, 23, 26, 37, 51, 58 129, 130, 165, 173, 174, 219  
 фумаровой кислоты 127  
 Полупроводники 72, 73, 196, 367  
 Прозрачность 378  
 Прочность
- при изгибе 52, 376  
 при разрыве 183, 184, 220, 221, 257  
 при растяжении 31, 53, 60, 69, 171, 172, 187, 376, 378  
 при сжатии 376  
 ударная по Изоду 378  
 удельная 189
- Радиационная устойчивость 58  
 Разрывное удлинение 53, 60  
 Растворимость 8, 70, 256  
 Резины органические, область работоспособности 55
- Самозащищающиеся полимеры 161  
 Самозатухающие полимеры 134  
 Селен 365  
 Сера эластическая 365  
 Серусодержащие полимеры 176 сл.  
 Силиконовые полимеры  
 армированные 52  
 область работоспособности 53, 55  
 фениленперфторалкеновые 344  
 Силоксановые эластомеры, область работоспособности 53  
 Слоистые пластики, область работоспособности 55  
 Сополимеры  
 аллилкарборана и винилкарборана 330  
 анилина и гидрохинона 93  
 антрацена и стирола 93  
 бензилцианида и гидрохинона 93  
 бутадиена и  
 октафторциклогексадиена 77, 78  
*м*-трифторметилстирола 75  
 винилиденфторида и  
 перфторпропилена 47, 75—78  
 трифторхлорэтилена 47, 76—78  
 винилхлорида 375—377  
 винилкарборана и  
 аллилкарборана 330  
 изопропенилкарборанкарбоновой кислоты 330  
 винилхлорида и винилиденхлорида 375—377  
 гексадекафторполиакрилата и карборан-метилакрилата 331  
 гексафторпропилена и тетрафторэтилена 76—78, 257  
 гидрохинона и  
 анилина 93  
 бензилцианида 93  
 дифенилметана 93  
*п*-фенилендиамина 93  
 дифенилметана и гидрохинона 93  
*п*-диэтинилбензола и фенилацетилена, строение 91  
 додекафторгептилакрилата и карборан-метилакрилата 331  
 $\alpha$ -замещенных стиролов и малеинового ангидрида 70  
 изопропенилкарборанкарбоновой кислоты и винилкарборана 330  
 карборанметилакрилата и  
 гексадекафторнонилакрилата 331  
 додекафторгептилакрилата 331  
*м*-ксилилендицианида и изофталевого альдегида 94  
 малеинового ангидрида и  $\alpha$ -замещенных стиролов 70



- метилметакрилата и перфторциклогексадиена, деструкция 78  
 октафторциклогексадиена и бутадиена, деструкция 77, 78  
 перфторпропилена и винилиденфторида 75—78  
 винилиденхлорида 75  
 тетрафторэтилена 75  
 перфторциклогексадиена и метилметакрилата 78  
 стирола и антрацена 93  
 тетрафторэтилена и гексафторпропилена 75—78, 257  
 трифторнитрозометана деструкция 77, 78  
 трифторнитрозэтилена 204, 205  
*m*-трифторметилстирола и бутадиена 75  
 трифторнитрозометана и тетрафторэтилена 77, 78  
 трифторэтилена 77, 78  
 трифторнитрозэтилена и тетрафторэтилена 204, 205  
 трифторхлорэтилена и винилиденфторида 47, 76—78  
 трифторэтилена и трифторнитрозометана 77, 78  
 фенилацетилена и *n*-диэтинилбензола, строение 91  
*n*-фенилендиамина и гидрохинона 93  
 этилена 68  
 Старение полимеров 53, 91, 173  
 Стеклопластики 101, 127, 128, 271  
 область работоспособности 55  
 Стеклотекстолит 34  
 Стойкость к углеводородам 379  
 Структурирование 8, 36, 67, 69  
 Сурьма 365
- Тангенс угла диэлектрических потерь 173, 174, 377  
 Твердость по Бринеллю 376  
 Текстолит 35  
 Теллур 365  
 Температура  
 лицкости 11 сл., 14  
 методы определения 17 сл.  
 начала пластичности 11 сл.  
 начала разложения 37, 38, 45 сл., 167 сл., 314  
 нулевой прочности 60, 219, 220  
 плавления 91, 11 сл., 20, 21, 68, 73, 83, 86, 132, 175, 178, 186, 197 сл., 200, 204, 217, 220, 228, 284, 312, 341, 365, 366  
 методы определения 14 сл.  
 потери веса 45, 47, 50, 77, 97, 167 сл.  
 размягчения 11 сл., 14, 21, 36, 60, 68, 124, 130, 135 сл., 167 сл., 178, 180 сл., 190 сл., 259 сл., 277 сл., 282, 294 сл., 301, 364  
 методы определения 17 сл.  
 разложения 46, 73, 164, 178, 262  
 интегральная процедурная 47  
 слипания 183  
 стеклования 91, 11 сл. 14, 18, 20—24, 37, 86, 133, 217, 219, 220, 352  
 методы определения 18 сл.  
 течения 18, 183  
 хрупкости 11 сл., 14, 69  
 Температуростойкость 35  
 Теплоемкость удельная 375
- Теплостойкость 5, 6, 8 сл., 36, 37, 52, 69, 375, 378  
 влияние нагрузки 31 сл.  
 методы определения 11 сл., 28 сл.  
 Термовесы 25, 38  
 Термогравиметрический анализ  
 динамический 25, 38 сл., 52, 86, 95, 96, 122, 125, 161, 163, 170, 185, 188, 189, 201, 215, 218, 220, 230—232, 234, 242, 254—256, 528 272, 273, 286, 287, 289—292, 300, 306, 309, 311—313  
 аппаратура 38, 42  
 влияние  
 примесей 43, 44  
 скорости нагревания 42  
 среды 45  
 толщины пленки 42, 45  
 дифференциальный 41, 185, 217, 344  
 изотермической 41, 51, 78, 166, 216, 343, 359, 361  
 Термомеханические  
 кривые 35, 161, 163—165, 184, 253, 289, 291, 292, 299, 348  
 метод 18, 19, 29  
 Термостойкие полимеры, основные типы 56 сл.  
 Термостойкость 5, 6, 8—10, 36 сл., 219, 220  
 при определенной температуре 46, 47  
 способы определения 38 сл.  
 Тефлон см. Политетрафторэтилен  
 Титанаты 368  
 Триглицидилизоцианурат  
 изомерный 113, 114  
 отвержденный диаминами и ангидридами 113, 114
- Ударная вязкость 53  
 удельная 376  
 Удлинение 189, 220, 221, 257, 376, 378
- Фенол-бензальдегидный полимер 97  
 Фенол-формальдегидные полимеры 67, 84, 94 сл.  
 деструкция 95, 96, 99, 100  
 модифицированные 97, 98  
 изменение элементарного состава 95, 96  
 окисление, механизм 99, 100  
 пластифицирование 98  
 применение 100, 101  
 термический распад 51, 95, 97  
 Фенол-фурфурольный полимер 97  
 Фенольные полимеры наполненные 378, 379  
 Фенопласты 34, 53, 55  
 Ферроценсодержащие полимеры 362, 363  
 Форильные смолы см. Полифосфаты  
 Фосфам 368, 369  
 Фосфорсодержащие полимеры 335, 336, 349 сл.  
 Фторполимеры жесткие, область работоспособности 55  
 Фторсиликоны, деструкция 41, 44, 77, 78  
 Фторэластомеры, область работоспособности 53
- Химическая классификация полимеров 58 сл.  
 схема 62 сл.

- Целлюлоза 37  
ацетил-, свойства 23  
деструкция 41, 43, 47  
как наполнитель 101  
нитро- 23  
область работоспособности 55
- Циклополимеризация 81
- Циклополимеры  
бутадиена 81, 82  
гептадиенов 81  
изопрена 81, 82
- Щелочестойкость 379
- Эбонит 23
- Эластичность 8
- Электрические характеристики полиари-  
латов 173, 174
- Электрическое сопротивление удельное  
поверхностное 377  
объемное 377, 379
- Электротермический анализ 25, 49, 50
- Элементоорганические полимеры 57, 59,  
323 сл.  
типы связей 323, 324
- Энергия  
активации распада 49  
связи 75
- Энолиз 188
- Энтальпия 16
- Энтропия плавления 16
- Эпоксидированные полиарилаты 163
- Эпоксидные полимеры 112, 113 сл.  
армированные, прочность 52  
деструкция 51  
механизм 117—119  
диэпоксидов 115, 116  
область работоспособности 53, 55  
отверждение ангидридами кислот, ме-  
ханизм 114, 116, 117  
отвержденные малеиновым ангидридом,  
деструкция 47, 48  
фенолов многоядерных и эпихлоргид-  
рина 119

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ	11
Теплостойкость полимеров	
Температурные характеристики теплостойкости полимеров	11
Методы определения теплостойкости	13
Температура плавления кристаллов	14
Температура размягчения полимеров	17
Температура стеклования полимеров	18
Дифференциальный термический анализ	25
Способы определения теплостойкости полимеров	28
Теплостойкость полимеров под нагрузкой	31
Термостойкость полимеров	36
Способы определения термостойкости	38
Основные типы термостойких полимеров	54
Химическая классификация полимеров	58
Л и т е р а т у р а	63
ГЛАВА 2. КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	67
Полиуглеводороды	67
Полигалоидуглеводороды	75
Карбоциклоцепные полимеры	79
Циклоцепные полимеры с пятичленными циклами	79
Циклоцепные полимеры с шестичленными гидроароматическими циклами	80
Циклоцепные полимеры с ароматическими циклами в цепи	82
Фенол-формальдегидные полимеры	94
Циклоцепные полимеры с конденсированными ароматическими циклами	102
Полимеры на основе фурфурола	107
Л и т е р а т у р а	107
ГЛАВА 3. ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	112
Простые полиэферы	112
Эпоксидные полимеры	113
Полнацетали	120
Простые ароматические полиэферы (полифениленоксиды)	121
Сложные полиэферы	126
Сложные полиэферы насыщенных алифатических кислот	127
Сложные полиэферы ненасыщенных кислот	127
Полиэферы ароматических дикарбоновых кислот	129
Поликарбонаты	129
Полиарилаты	132
Полиангидриды	174
Серусодержащие полимеры	176
Полиамиды	179
Полигидразиды	188

Полигидразоны	189
Другие азотсодержащие полимеры	199
Полиамины	199
Полиуретаны	199
Полимочевина	200
Полишиффовы основания	201
Полиазосоединения	203

	R	
Полимеры со связью — C = N —		203
Поликарбодиимиды		204
Полинитрозосоединения		204

Л и т е р а т у р а	205
---------------------	-----

#### Г Л А В А 4. ГЕТЕРОЦИКЛОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

213

Полиимиды	211
Полибензоксазолы	229
Политиазолы	241
Полибензтиазолы	243
Полибензимидазолы	250
Полибензимидазопирролоны (пирроны)	271
Полипиразолы	275
Политриазолы	283
Полиоксадиазолы	286
Поли-1,3,4-оксадиазолы	287
Поли-1,2,4-оксадиазолы	299
Полипиридины	301
Полипиримидины	307
Полипиразины	310
Политриазины	315
Политетразины	317
Л и т е р а т у р а	317

#### Г Л А В А 5. ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

323

Элементоорганические полимеры	323
Борорганические полимеры	324
Кремнийорганические полимеры	336
Фосфорсодержащие полимеры	349
Металлсодержащие полимеры	352
Неорганические полимеры	364
Гомоцепные неорганические полимеры	365
Гетероцепные неорганические полимеры	366
Л и т е р а т у р а	369

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

373

#### АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

379

#### ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

393

*Василий Владимирович Коршак*

**ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ**

*Утверждено к печати*

*ордена Ленина*

*Институтом элементоорганических соединений  
Академии наук СССР*

Редактор *Л. К. Лунева*

Художник *Ю. П. Юрьев*

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Сдано в набор 20/V 1968 г.

Подписано к печати 28/IV 1969 г.

Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Усл. печ. л. 36,05.

Уч.-изд. л. 36,1. Тираж 4000 экз. Т-06473,  
Бумага № 1. Тип. зак. 607. Цена 2 р. 34 к.

Издательство «Наука».

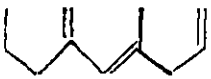
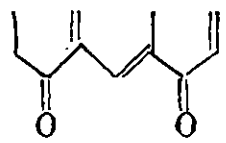
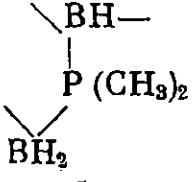
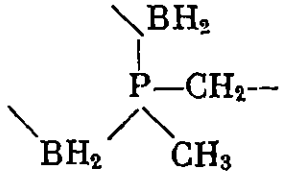
Москва. К-62, Подсосенский пер., 21

---

2-я типография издательства «Наука».

Москва Г-99, Шубинский пер., 10

# ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
35	1 стр.	температуростойкость	коэффициент температуростойкости
86	Табл. 29	коэффициент полимеризации	число звеньев <i>n</i> -ксилилена
97	Табл. 32	на 100%	на 10,0%
105	15 стр.		
112	5 и 6 стр.	оксэтана	окспропана
166	3 стр.	сф	(4
205	23 стр.	слоями	солями
316	Ф-ла, 2-я стр.	—S <sub>2</sub> —	—SO <sub>2</sub> —
328			
330	6 стр.	аллилбораном	аллилкарбораном

В. В. Коршак