

## НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ С ЦИКЛАМИ В ЦЕПИ

М. М. Котон

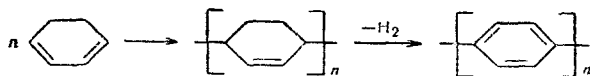
### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Полимеры с бензольными кольцами в основной цепи	153
II. Полимеры с гетероциклическими звеньями в основной цепи	161

Современная техника нуждается в широком применении различных термостойких полимеров. Большинство известных полимерных материалов обладает низкой термостойкостью. В связи с этим расширяются поисковые исследования по синтезу высокотеплостойких полимеров и открываются новые методы их получения. Одним из перспективных путей синтеза высокотеплостойких и одновременно термостойких полимеров является синтез полимеров, содержащих в основной цепи карбо- и гетероциклические звенья<sup>1,2</sup>. В настоящем обзоре освещаются успехи, достигнутые за последние два года в синтезе новых высокотеплостойких и термостойких полимеров с циклами в цепи.

### I. ПОЛИМЕРЫ С БЕНЗОЛЬНЫМИ КОЛЬЦАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

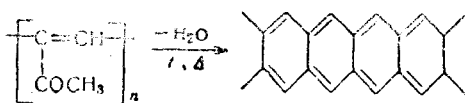
Данные последних лет убедительно показывают, что полимеры, построенные только из бензольных колец, обладают очень высокой термической стабильностью. Такие полимеры, получающиеся методами поликонденсации и полимеризации, как правило, низкомолекулярны. Марвел и Харцелл<sup>3</sup> попытались получить высокомолекулярный полифенилен, исходя из полициклогексадиена. 1,3-Циклогексадиен с катализатором Циглера образовывал линейный полициклогексадиен, растворимый в бензоле и имевший молекулярный вес  $\sim 10\,000$ . Этот полимер после дегидрирования хлоранилом, превращался в полифенилен, который в атмосфере азота не плавился до  $530^\circ$ :



Полимер выдерживал нагревание на воздухе в течение 72 часов при  $230\text{--}240^\circ$  без заметных изменений.

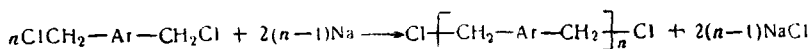
При замене всех атомов водорода в полифенилене на атомы фтора получается еще более термостойкий полимер — полиперфторфенилен<sup>4</sup>.

Несмеянов с сотрудниками<sup>5</sup> наблюдали интересный процесс поликонденсации метил-β-хлорвинилкетона с образованием полимера, который при дальнейшем нагревании в вакууме претерпевал циклополимеризацию (с отщеплением воды) с образованием полимера аценового ряда, с высокой термической стабильностью и интересными магнитными и электрическими свойствами:

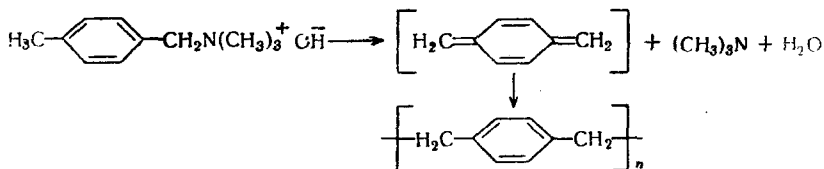


Полимеры, построенные целиком из бензольных колец, обладая высокой термостойкостью, являются хрупкими, что затрудняет их практическое применение. В последние годы появились новые методы синтеза полимеров, содержащих в основной цепи, наряду с бензольными кольцами, гибкие эластичные звенья ( $\text{CH}_2$ , S, O и др.). К этим методам относятся реакции переарилрования<sup>6</sup>, полирекомбинации<sup>7</sup>, миграционной полимеризации ароматических углеводородов с двумя изопропенильными группами<sup>8</sup>, циклической полимеризации<sup>9,10</sup>, реакции в цепях макромолекул<sup>11</sup>.

Внимание исследователей давно привлекает поли-*p*-ксилилен, обладающий высокой термостойкостью и удовлетворительными механическими свойствами. До последнего времени отсутствовали хорошо воспроизводимые методы синтеза поли-*p*-ксилилена и его аналогов. Для этой цели Ваншейдт с сотрудниками<sup>12</sup> применили реакцию Вюрца. Взаимодействием металлического натрия с бисхлорметильными производными ароматических углеводородов в растворе диоксана при 25° были получены продукты поликонденсации в виде белых порошков различной степени кристалличности:

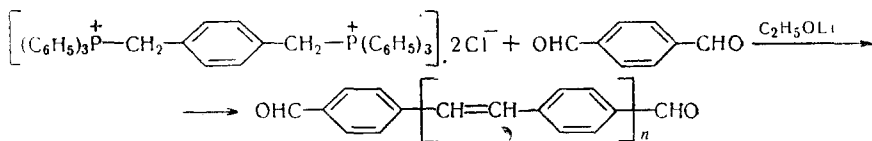


Юнг<sup>13</sup> показал, что высокомолекулярный поли-*p*-ксилилен может быть получен с хорошим выходом (80%) при взаимодействии 50% водных растворов *p*-метилбензилтриметиламмоний бромид (или хлорида) и гидрата окиси натрия:

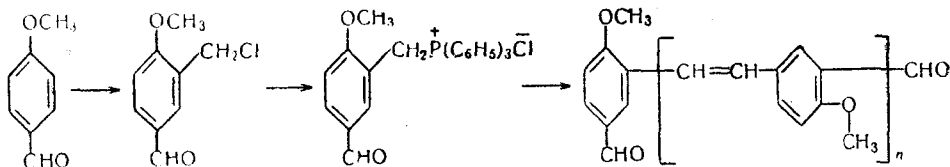


Получаемый таким путем поли-*p*-ксилилен быстро растворяется в хлорированных парафинах или бензилбензоате, образуя при 300° растворы, имеющие характеристическую вязкость  $[\eta]=1,0-2,0$ .

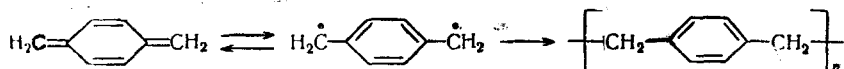
Дональд и Компбелл<sup>14</sup> применили реакцию Виттига для синтеза поли-*p*-ксилилидена и его аналогов. При взаимодействии *p*-ксилилен-бис-(трифенилфосфоний)хлорида с терефталевым альдегидом в присутствии этилата лития образуется поли-*p*-ксилилиден желтого цвета с т. пл. выше 400°:



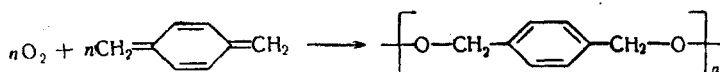
Аналогично, исходя из анисового альдегида, был получен поли-*p*-ксилилиден с т. пл. около 180° и характеристической вязкостью  $[\eta]=0,31$ .



Ерреде с сотрудниками<sup>15</sup> разработали оригинальный метод получения растворов *p*-ксилилена в гексане. При пиролизе *p*-ксилола при 1000° в вакууме образуется псевдорадикал *p*-ксилилен, который вводят в растворитель при —78°. В таких условиях *p*-ксилилен длительное время не теряет своей реакционной способности. Его полупериод существования при —78° составляет 22 часа, но уже при —36° *p*-ксилилен существует всего 12 минут. При очень длительном хранении раствора *p*-ксилилена при —78° происходит его полимеризация с образованием высокомолекулярного поли-*p*-ксилилена с молекулярным весом 200 000 и более:



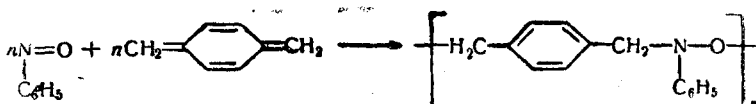
В растворе гексана при —78° *p*-ксилилен очень активен и образует сополимеры<sup>16</sup>. С кислородом *p*-ксилилен образует полимерную перекись, которая разлагается со взрывом при 100°:



Сополимеризация *p*-ксилилена с SO<sub>2</sub> идет легко с образованием не растворимого сополимера, который может быть расплавлен при 200° под давлением 500 атм с образованием прозрачных пластинок:

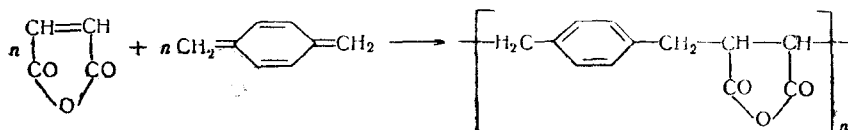


Интересные по составу и свойствам сополимеры *p*-ксилилен образует с различными нитросоединениями (нитробензол, *p*-нитрозо-*N,N*-диметиланилин, α-нитрозо β-нафтол):



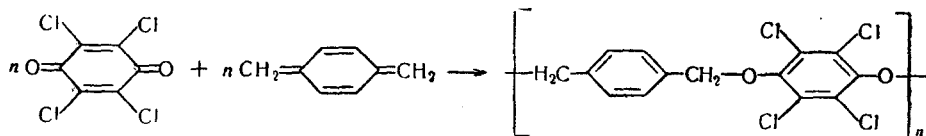
Эти сополимеры растворимы в органических растворителях и плавятся или размягчаются при температуре 200°.

Получены сополимеры *p*-ксилилена с малеиновым ангидридом, диэтилмалеатом, диэтилфумаратом, акрилонитрилом, *n*-бутилакрилатом и стиролом:

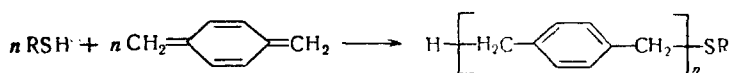


Все эти сополимеры термопластичны.

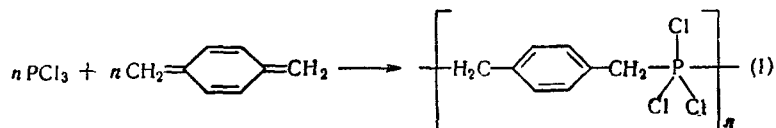
Интересный сополимер образует *p*-ксилилен с хлоранилом, имеющий т. разм. 195—200°:



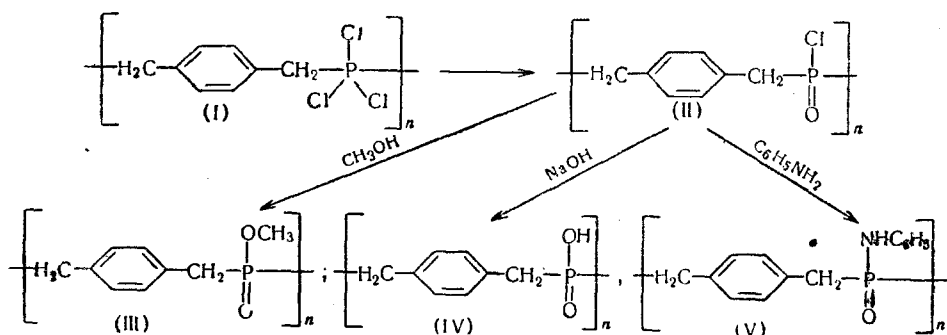
С меркаптанами *p*-ксилилен образует высокомолекулярные теломеры:



Необычно протекает сополимеризация *p*-ксилилена с  $\text{PCl}_3$ <sup>17</sup> с образованием полимеров, содержащих в основной цепи атомы фосфора:



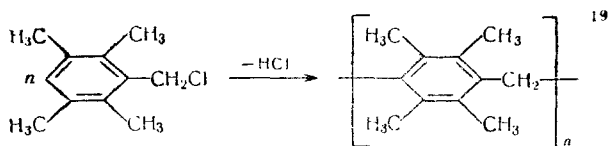
Под влиянием влаги полимер (I) легко отщепляет два атома хлора и переходит в полимер (II). При обработке полимера (II) метанолом образуется полимерный эфир (III) с т. разм. 150°, способный прессоваться в прозрачные пленки. При обработке полимера (II) щелочью получена соль, а затем соответствующая полимерная кислота (IV), которая может применяться как ионообменная смола. При обработке полимера (II) анилином или гексаметилендиаминном получены соответствующие полимерные амиды (V):



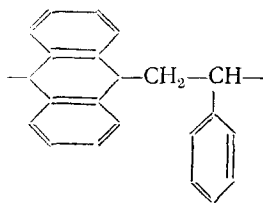
Такие же реакции легко идут между *p*-ксилиленом и следующими соединениями  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PJ}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ , но не идут с  $\text{POCl}_3$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ .

Предложено получать<sup>18</sup> поли-*p*-ксилилен из *p*-хлорметилтолуола, продуванием его при 102° и уменьшенном давлении через гипсовую трубку, нагретую до 750°; в приемнике осаждается полимер с выходом 65%.

При поликонденсации хлористого бензила получен сильно разветвленный полибензил. При поликонденсации хлорметилдурола в присутствии окиси железа как катализатора при 100° образуется полимер с т. пл. 260—280°:

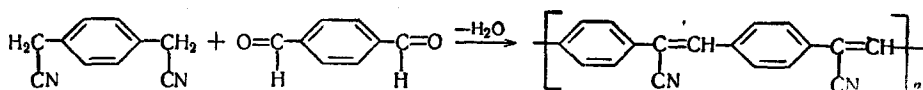


Имото<sup>20</sup> указывает, что сополимер антрацена и стирола, имеющий строение:

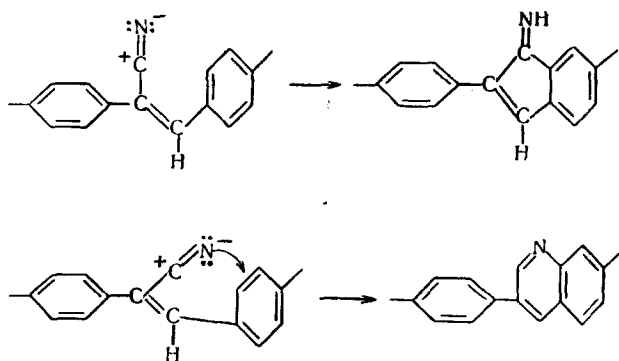


оказался очень термостойким; при нагревании до 305° в течение 4 часов потеря в весе составляла от 5,5 до 13,1%.

Очень термостойким оказался полимер аценафтилена ( $M = 200\,000$ ), полученный в присутствии эфира трехфтористого бора, не изменяющийся при нагревании до 280°. Ленц и Хандлович<sup>21</sup> разработали метод получения полициантерефталидена конденсационной полимеризацией  $\alpha, \alpha'$ -дициан-*p*-ксилола и терефталевого альдегида:

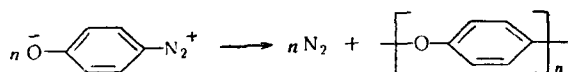


Полициантерефталиден нерастворим, неплавок и исключительно термостоек. При нагревании до 450° за 3000 секунд полимер теряет в весе ~15%, а при 500° за 6000 секунд ~25%. Инфракрасные спектры полимеров, прогретых при 450 и 500°, отличаются от спектра исходного полимера. Возможно, что здесь протекает циклизация с образованием иминоинденовых структур в цепи или с образованием хинолиновой группировки в цепи:



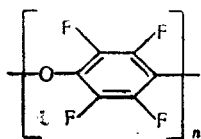
Полимер после нагревания при 550° становится более термостойким и с последующим нагреванием при 550° за 30 минут теряет в весе не более 2%.

Известны полимеры, содержащие наряду с циклами в цепи эфирный кислород — O —. Интересным методом получения таких полимеров является разложение производных бензол-1,4-диазооксида:

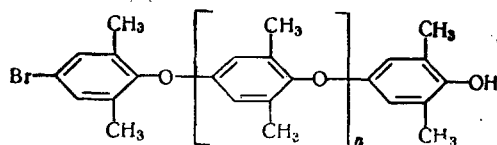


Дьюар и Джемс<sup>22</sup> показали, что при термическом распаде 3,5-дибромбензол-1,4-диазооксида в растворе хлорбензола при 70° наблюдает-

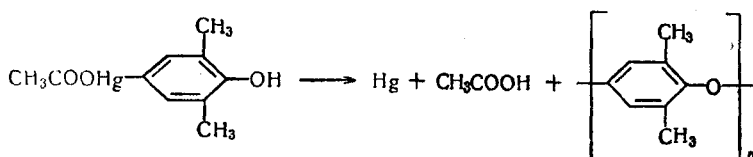
ся выделение азота с образованием полимера с т. разм. 200—220°. Аналогично при разложении тетрафторбензол-1,4-диазооксида образуется эластомер<sup>23</sup>:



Стеффен и Прайс<sup>24</sup> использовали 2,6-дизамещенные фенолы для получения высокомолекулярных 2,6-дизамещенных-*p*-фениленовых эфиров. При взбалтывании бензольного раствора 2,6-диметил-*p*-бромфенола с раствором щелочи в присутствии окислителя — двуокиси свинца, при комнатной температуре, получен следующий полимер:

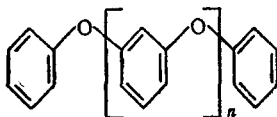


Полимер растворим в органических растворителях, имеет характеристическую вязкость  $[\eta]=0,43$  и т. разм. 260°. Имея жесткую структуру цепи, полимер обладает высокой термостойкостью. По данным Мадорского<sup>24</sup>, при нагревании полимера 30 минут при 320° потеря в весе составляла 1%, при 370°—13% и при 420°—69%. Была сделана попытка получить этот же полимер разложением 4-ацетоксимеркур-2,6-диметилфенола при 200°:



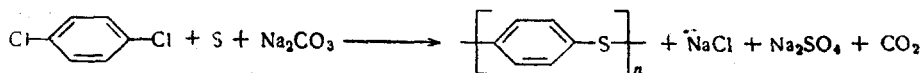
При этом было получено только 12% растворимого полимера, большая часть полимера имела сшитую структуру.

Методом Ульмана<sup>25</sup> были получены фенокси-поли-(*m*-фенокси-лен)бензолы с высокой термической и радиационной стабильностью, имеющие строение:

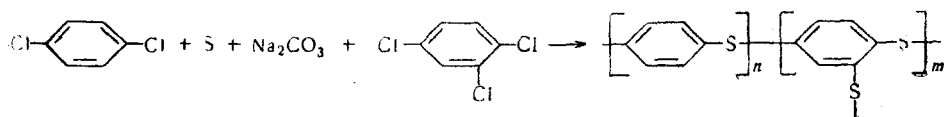


Полимеры небольшой степени полимеризации ( $n=2-5$ ) представляют собою высококипящие жидкости (т. кип. 463—650°), пригодные в качестве смазочных масел.

Известны полимеры, содержащие в основной цепи наряду с циклами атомы серы—S—. Ленц с сотрудниками<sup>26</sup> описал новый метод получения полимерных тиоэфиров высокотемпературной (250—350°) конденсацией полигалогенароматических соединений с щелочными или щелочноземельными сульфидами:



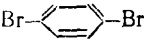
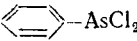
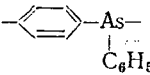
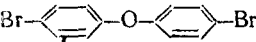
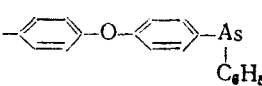
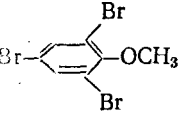
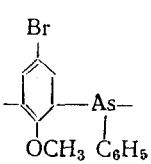
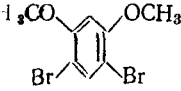
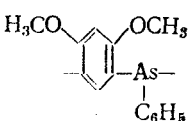
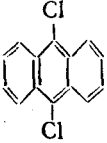
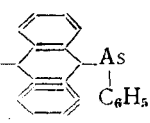
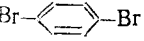
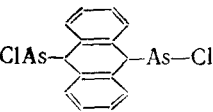
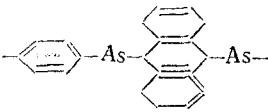
Линейный кристаллический полифениленсульфид имел т. пл. 285°. Так же получают линейные растворимые или сшитые нерастворимые полимеры с высокой термической стабильностью при 400—500° и стойкие к действию химических реагентов:



Известны работы по синтезу мышьякорганических полимеров<sup>27</sup>, которые были получены из дилитиевых производных ароматических соединений при взаимодействии с ароматическими хлорарсинами. Полимеры большей частью были растворимы в спирте и эфире. В таблице представлены синтезированные полимеры и их свойства.

ТАБЛИЦА

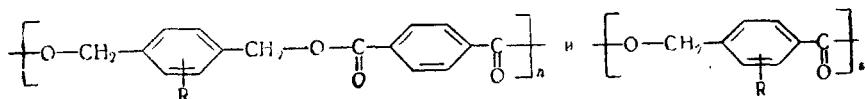
Синтез и свойство мышьяксодержащих полимеров

Ароматический галогенид	Хлорарсин	Полимер	Т. пл. полимера, °С	Мол. вес полимера
			40	6000
	То же		140	2000
	» »		300	2000
	» »		220	1900
	» »		270	2000
			250	13 300

Коршак и Виноградова<sup>28</sup>, Коникс<sup>29</sup> описали получение различных полиэфиров из ароматических двухосновных кислот и дифенилов. Ароматические полиэфиры имеют очень высокую термическую стабильность (до 500°), хорошую растворимость, способны к образованию пленок.

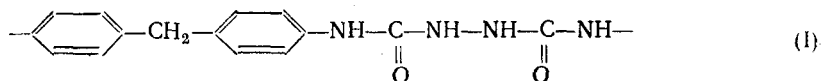
Другой группой высокотермостойких полимеров с волокнообразующими свойствами являются ароматические полиангидриды<sup>30</sup>. Особенно высокой термической стабильностью обладают полимерные ангидриды терефталевой кислоты, разлагающиеся при температуре выше 400°. Они устойчивы к действию концентрированных кислот и царской водки.

Митин и другие<sup>31</sup> осуществили реакцию полимеризации ароматических диальдегидов реакции Канницарро — Тищенко в безводной среде. Терефталевый альдегид в присутствии этилата алюминия как катализатора в расплаве образует прозрачный аморфный линейный полимер, растворимый в хлороформе, имеющий молекулярный вес 100—120 тысяч (светорассеянием):

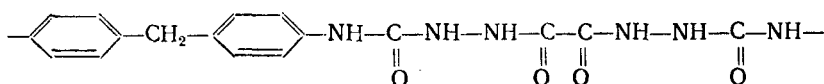


Полимеры некоторых ароматических диальдегидов имели следующие т. пл.: терефталевого альдегида 120°, изофталевого альдегида 80°, 2,5-диметилтерефталевого альдегида 140° и 4,4'-диформил-бифенила 250°.

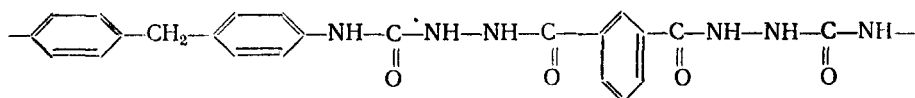
Кемпбелл с сотрудниками<sup>32</sup> получил новые полимеры, содержащие бензольные кольца в цепи, исходя из диизоцианатов и дигидразидов или гидразина. При взаимодействии метилен-бис-*p*-фенилендиизоцианата (I) с гидразингидратом в растворе диметилформаида происходит образование прозрачного вязкого раствора полимера, имеющего следующую структуру:



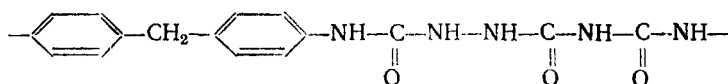
Полимер образует прочные гибкие пленки и волокна с термостабильностью до 300°. Полимер устойчив к действию света, — после 200 часов экспозиции пленка остается прочной и гибкой. При взаимодействии (I) с оксалилдигидразидом в растворе диметилсульфоксида получается полимер с необычной структурой звеньев:



Из раствора такого полимера могут быть получены прочные пленки, имеющие удлинения при 200° до 200%, термически стабильные до 270°. Изофталилдигидразид легко конденсируется с (I) в растворе диметилсульфоксида с образованием полимера:



Полимер имеет характеристическую вязкость  $[\eta]=1,7$ , образует прочные пленки, имеющие удлинение при разрыве 31% и плавящиеся при 250°. Карбогидразид  $\text{NH}_2\text{NHCONHNH}_2$  легко реагирует с (I), образуя полимер, имеющий строение:

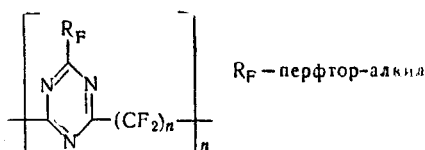




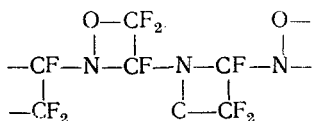
Полимер имеет характеристическую вязкость  $[\eta]=0,33$  и плавится с разложением при  $260^\circ$ . Более термостабильный и более высокомолекулярный полимер получается при взаимодействии карбогидразида с 3,3'-диметил-4,4'-бифенилендиизоцианатом с характеристической вязкостью  $[\eta]=1,46$  и т. пл.  $280^\circ$ .

## II. ПОЛИМЕРЫ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

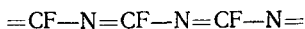
Большой интерес представляют полимеры, не содержащие в своем составе водорода, обладающие высокой химической и термической устойчивостью. При конденсации перфторамидинов и перфтордиамидинов Брауном получены<sup>33</sup> эластомеры с триазиновыми кольцами и  $\text{CF}_2$  группами в основной цепи:



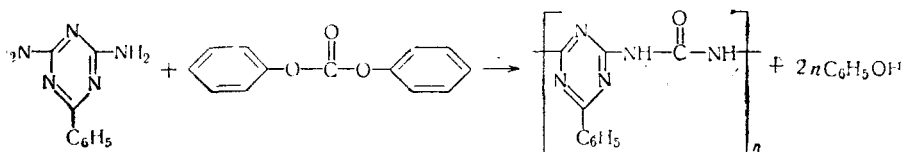
Эластомер устойчив при  $350\text{--}410^\circ$  и только при  $470^\circ$  за 30 минут потеря в весе составляла 30—50%. Эластомер обладает исключительной химической стойкостью; при кипячении с дымящей азотной кислотой в течение 24 часов эластомер не изменял своих главных свойств. Граффин и Хасцельдин<sup>34</sup> при полимеризации трифторнитрозоэтилена  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{N}=\text{O}$  наблюдали образование поли-(перфтор-1,2-изоксазетидин-2,3-имидена) с необычным строением цепи:



Этот эластомер при нагревании в течение 2 часов при  $400^\circ$  выделяет карбонилфторид и превращается в твердый желтый полимер:

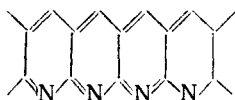


Очень термостойким является полимер, полученный<sup>35</sup> при поликонденсации диаминофенилтриазина с дифенилкарбонатом:



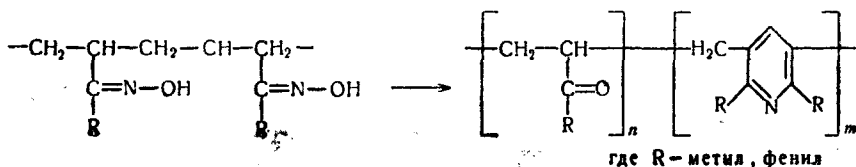
Полимер растворим в серной кислоте и плавится при  $350^\circ$ .

Специальной термической обработкой полиакрилонитрила Топчиев и Каргин с сотрудниками<sup>36</sup> получили циклический полимер, имеющий следующее строение:



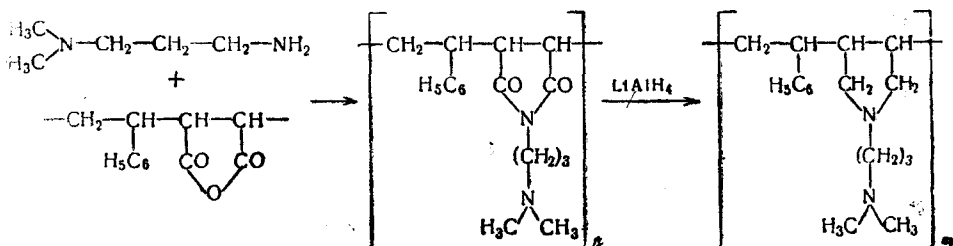
Полимеры такого типа исключительно термостойки, не горят при внесении в пламя и обладают интересными полупроводниковыми свойствами.

Кетоксисы полиметилвинилкетона и полифенилвинилкетона<sup>37</sup> под действием спиртового раствора хлористого водорода, образуют сополимер, содержащий в основной цепи, наряду со звеньями кетона, пиридиновые звенья:

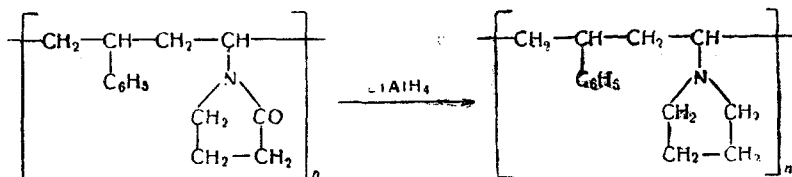


Сополимеры растворимы в хлороформе, с характеристической вязкостью  $[\eta]=0,11\text{--}0,14$ . Сополимеры термостабильны — при 12 часовом нагревании при 225° теряют в весе ~3%.

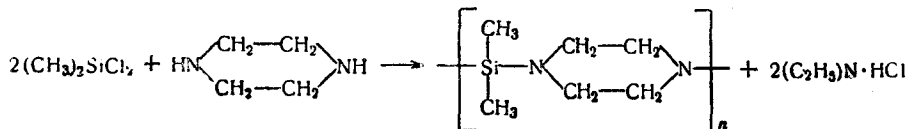
При восстановлении некоторых сополимеров алюмогидридом лития образуются новые сополимеры, содержащие в основной цепи пирролидиновые звенья<sup>38</sup>. При взаимодействии  $\gamma$ -диметиламинопропиламина и сополимера стирола с малеиновым ангидридом образуется сополимер, восстанавливаемый алюмогидридом лития в сополимер замещенного пирролидина:



Сополимер стирола и винилпирролидона также легко восстанавливается в сополимер стирола и винилпирролидина:

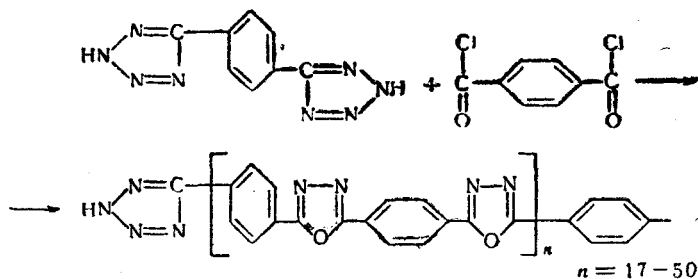


При взаимодействии диметилхлорсилана и пиперазина в эфире в присутствии триэтиламина как катализатора получается полимер, содержащий в основной цепи атомы кремния и кольца пиперазина<sup>39</sup>:



Марвел с сотрудниками<sup>40</sup> синтезировал полимеры, содержащие в цепи кольца оксидиазола, тиазола, триазола и бензимидазола. При кипячении в пиридине фенилен-бис-тетразолов и диацилхлоридов образуются полимеры, содержащие кольца оксидиазола. При взаимодействии

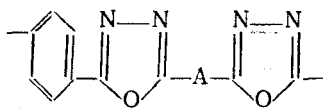
р-фенилен-бис-тетразола и терефталилхлорида образуется полимер, растворимый только в концентрированной серной кислоте:



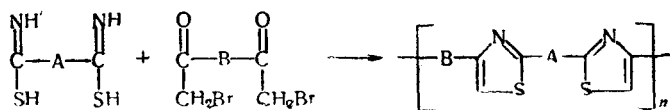
где  $n = 17-50$ .

Полимер обладает высокой термической стабильностью. При нагревании полимера в течение 12 часов при 350° потеря в весе не превышала 10%.

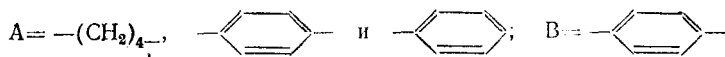
Полимеры, содержащие повторяющиеся звенья оксидиазола и алифатические или ароматические группы (А), обладают высокой термической стабильностью. Например, полимер, содержащий группу А  $(\text{CH}_2)_7$  более растворим и дает хрупкие пленки из муравьиной кислоты. Полимер термостоек и размягчается около  $270^\circ$



Полимеры, содержащие кольца оксазола, получались из фенилен-бис-тетразолов и пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты; они черного цвета, растворимы в муравьиной кислоте и феноле, из растворов образуют хрупкие пленки. При нагревании на воздухе в течение 12 часов при 350° потеря полимера в весе составляла ~28%. Введение колец триазолов в полимерную цепь повышает растворимость получаемых полимеров<sup>41</sup>. Полимеры с кольцами триазолов в основной цепи получают при взаимодействии фенилен-бис-тетразолов с N,N'-дифенилизофталтимид-хлоридом. Полимеры черного цвета и размягчаются при 235—300°. По Марвелу кольца триазола вводят в полимерную цепь при конденсации соответствующих дитиоамидов с бис- $\alpha$ -бромкетонами по уравнению:



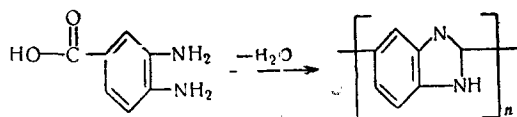
где



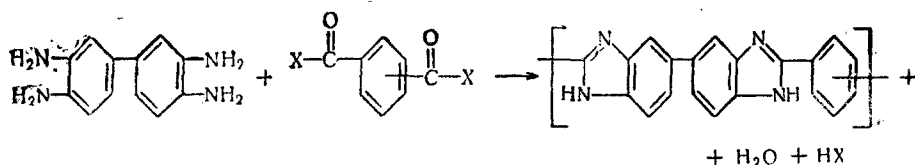
Полимеры обладают высокой термической стабильностью до 300°.

Исключительно высокой термической стабильностью обладают полимеры, содержащие бензимидазольные кольца в основной цепи, что, по-видимому, связано с ароматическим характером бензимидазольных колец. Марвел с сотрудниками<sup>42</sup> разработали препаративные методы получения полибензимидазолов и ряда модельных соединений. При конденсации 3,4-диаминобензойной кислоты в кипящей серной кислоте получается поли-2,5(6)-бензимидазол зеленого цвета, растворимый

только в концентрированной серной кислоте и неустойчивый при нагревании до 350°:



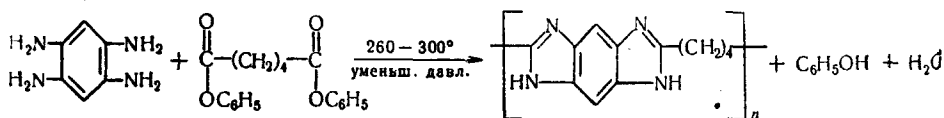
Недавно получены полидибензамидазолы при взаимодействии *o,o'*-диаминобензидина с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот:



где  $\text{X} = \text{OC}_6\text{H}_5$ .

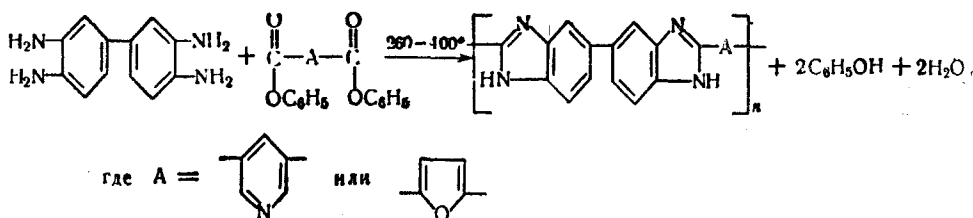
Полученный таким путем поли(2,2'-*p*-фенилен-5,5'-дибензимидазол) — порошок желтого цвета, растворимый в муравьиной кислоте и концентрированной серной кислоте, образует хрупкие пленки из растворов. Полимер обладает высокой термической стабильностью, теряя 2% в весе в течение 7 часового нагревания при 350° в атмосфере азота. Поли(2,2'-*m*-фенилен-5,5'-дибензимидазол) желтого цвета более гибкий, чем его *p*-изомер, и обладает такой же высокой термостойкостью.

Среди других полимеров с гетероциклами в основной цепи интерес представляют полидиимидазобензолы. Общий метод синтеза полидиимидазобензолов может быть представлен на примере получения поли(2,6-тетраметилендиимидазобензола):



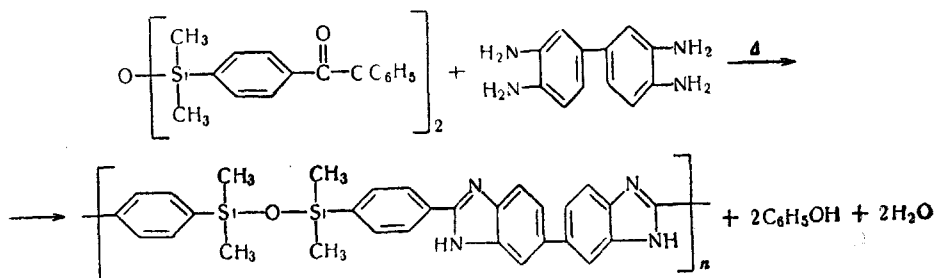
Полимеры имеют голубовато-серый цвет и образуют прозрачные пленки из растворов в муравьиной кислоте.

Интересными свойствами обладают поли-(пиридилен(3,5)-дибензимидазол) и поли-(фурилен-(2,5)-дибензимидазол), получаемые общим путем:



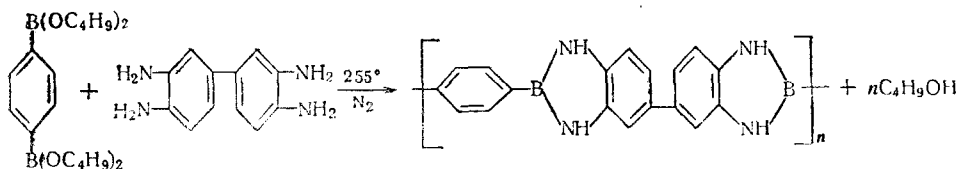
Поли-(пиридилен-(3,5)-дибензимидазол) обладает очень высокой термической стабильностью; потеря в весе наблюдается при нагревании выше 500°. В противоположность другим *m*-фениленовым полимерам он обнаруживает некоторую кристалличность. Поли-(фурилен-(2,5)-дибензимидазол) оранжевого цвета и размягчается при 480° с небольшим разложением.

Силоксановые производные бензимидазольных полимеров были получены<sup>42</sup> при взаимодействии *o,o'*-диаминобензидина с дисилоксандифениловым эфиром:



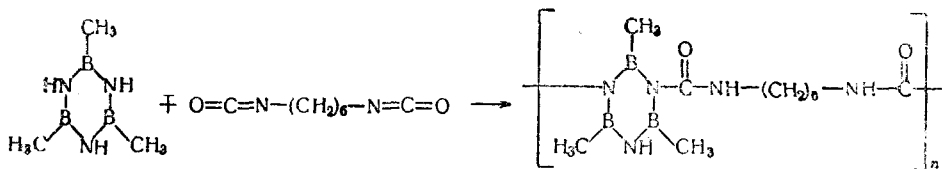
Полимер растворим в муравьиной кислоте и концентрированной серной кислоте, обладает высокой термической стойкостью и плавится выше 420—450°.

Очень интересными свойствами обладает боримидазолиновый полимер<sup>42</sup>. Этот полимер получен при взаимодействии тетра-*p*-бутилбензол-1,4-дибороната и *o,o'*-диаминобензидина:

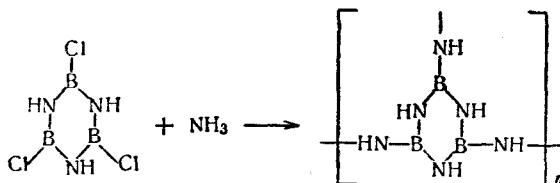


Полимер растворим в серной кислоте и диметилсульфоксиде, обладает исключительно высокой термической стабильностью. При нагревании в атмосфере азота до 800° (при скорости нагревания 150°/час) полимер терял в весе ~25%, но потеря в весе меньше 10% наблюдается при температуре выше 600°.

Интересными свойствами обладают полимеры, содержащие в основной цепи кольца боразола. Коршак с сотрудниками<sup>44</sup> получили стеклообразный сополимер при взаимодействии триметилборазола и гексаметилендиизоцианата:

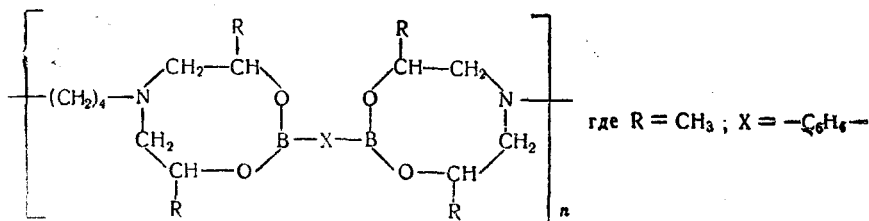


При поликонденсации трихлорборазола с аммиаком получены<sup>45</sup> белые аморфные порошки:



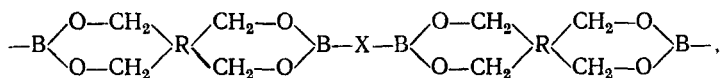
не изменяющиеся при нагревании до 300°.

Интересные полиэфиры были получены<sup>46</sup> при взаимодействии алкилендиборных кислот и тетра(оксиалкил)полиметилендиаминов следующего строения:

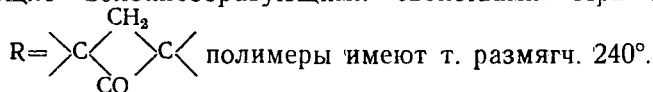


Полимеры гидролитически устойчивы, выдерживают 4-часовое кипячение в воде и термически стабильны при температурах до 300°.

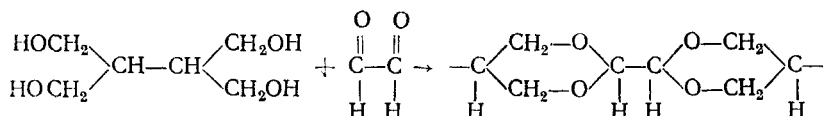
Получены продукты поликонденсации алкилендиборных кислот с тетролами (пентаэритрит и тетраметилциклопентан), имеющие строение:



обладающие волокнообразующими свойствами. При X = —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— и



Недавно появились сведения<sup>47</sup> о новом классе линейных полициклоацеталей. При взаимодействии диальдегидов и тетрафункциональных спиртов, содержащих две 1,2- или 1,3-диольных группировки, легко образуются линейные полициклоацетали, в которых каждое звено содержит циклическую группу:



В этой реакции диальдегиды и тетролы можно рассматривать как бифункциональные соединения. При взаимодействии более стабильных ацеталей алифатических диальдегидов общей формулы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>CH—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> и различных тетролов, подобных пентаэритриту и (HOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH—(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—CH(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, где m=n=6—10, получены полимеры — желтые или белые твердые вещества, растворимые в хлорированных углеводородах с т. пл. 146—205°, обладающие пленко- и волокнообразующими свойствами. Диэлектрическая проницаемость этих полимеров 2,1—2,4, тангенс угла диэлектрических потерь 0,03, удельное объемное сопротивление 10<sup>16</sup>—10<sup>17</sup> ом·см.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Успехи химии и технологии полимеров, сб. № 3, 1960, стр. 107.
2. М. М. Котон, Симпозиум по макромолекулярной химии в Москве. Вводные доклады на секциях, I секция, Химия и технология полимеров, 1960, стр. 54.
3. C. Marvel, G. Hartzell, J. Am. Chem. Soc., 81, 448 (1959).
4. Chem. Age, 81, 659 (1959).
5. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, ДАН, 135, 609 (1960); Высокомолекуляр. соед., 2, 526 (1960).

6. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 172, 359, 1090, 1095; 1957, 375, 1478; 1958, 353.
7. В. В. Коршак, С. П. Сосин, Т. В. Чистякова, В. П. Алексеева, Высокомолекуляр. соед., 1, 937 (1959); ДАН, 132, 360 (1960).
8. Ю. В. Митин, Н. А. Глухов, ДАН, 115, 97 (1957).
9. G. Butler, R. Angelo, J. Am. Chem. Soc., 79, 3128 (1957).
10. C. Marvel, R. Vest, Там же, 79, 5771 (1957).
11. G. Smets, Angew. Chem. 67, 57 (1955); J. Polymer Sci., 35, 519 (1959).
12. А. А. Ваншейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, М. Г. Краковяк, Ж. прикл. химии, 31, 1898 (1958); Высокомолекуляр. соед., 2, 1383, 1817 (1960).
13. T. Joung, Англ. пат. 807196 (1959); J. Polymer Sci., 41, 133 (1959).
14. K. McDonald, T. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 82, 4669 (1960).
15. L. Errede, S. Horwood, R. Gregorian, I. Hoyt, Там же, 79, 4952, 6507 (1957); 82, 5218 (1960).
16. L. Errede, I. Hoyt, J. Am. Chem. Soc., 82, 436 (1960); Химия и технол. полим., 1961, 37.
17. L. Errede, W. Pearson, Rubb. and Plast. Age, 41, 1545 (1960); Chem. Eng. News, 38, 52 (1960).
18. K. Hall, C. A., 52, 21244 (1958).
19. H. Haas, J. Polymer Sci., 15, 503 (1955).
20. M. Imoto, J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan., 17, 579 (1959); Химия и технол. полим., 1960, 67.
21. R. Lentz, C. Handlovits, J. Org. Chem., 25, 813 (1960).
22. M. Dewar, A. James, J. Chem. Soc., 1958, 917.
23. L. Wall, Rubb. Wordl., 139, 407 (1958).
24. G. Staffin, Ch. Price, J. Am. Chem. Soc., 82, 3632 (1960).
25. S. Aftergat, W. Blackinton, C. Brown, Angew. Chem., 72, 88, 140 (1960).
26. R. Lentz, W. Carrington, C. Handlovits, J. Polymer Sci., 41, 333 (1959); 43, 167 (1960).
27. J. Hobin, Экспресс информация СВМ, № 48, 1 (1960).
28. В. В. Коршак, З. В. Виноградова, Высокомолекуляр. соед., 1, 1482 (1959).
29. A. Conix, Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
30. F. Henglein, H. Tarrash, Kunststoffe Plast., 6, 5 (1959).
31. Ю. В. Митин, Ю. Н. Сазанов, Г. П. Власов, М. М. Котон, Высокомолекуляр. соед., 2, 716 (1960).
32. T. Campbell, V. Foldi, I. Farago, J. Appl. Polymer Sci., 2, 155 (1959).
33. H. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9 (1960).
34. C. Griffin, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1960, 1398.
35. H. Reimshuessel, A. Lovelace, E. Hagerman, J. Polymer Sci., 40, 270 (1959).
36. А. В. Топчиев, М. А. Гейдериш, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Крендель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, ДАН, 128, 312 (1959).
37. C. Marvel, D. Casey, J. Org. Chem., 24, 957 (1959).
38. H. Cotren, L. Minsk, Там же, 24, 1404 (1959).
39. L. Breed, W. Haggerty, I. Harvey, Там же, 25, 1804 (1960).
40. C. Abshire, L. Mulvaney, C. Marvel, Makrom. Chem. 44—46, 388 (1961); J. Org. Chem., 26, 95 (1961).
41. L. Mulvaney, C. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 541 (1961).
42. W. Lee, Polytechnic Institute of Brooklyn, Polymer Seminar., 10, № 5 (1960).
43. C. Marvel, Rubb. and Plast. age, 42, 87 (1961); J. Polymer Sci., 50, 511 (1961).
44. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Ма Жуй-жань, Высокомолекуляр. соед., 2, 1287 (1960).
45. W. Gerrard, Экспресс информации СВМ, № 48, 8 (1960).
46. W. Bamford, S. Fordham, Там же, № 48, 19 (1960).
47. А. Шорс, О. Ван Логуйзен, Химия и технол. полим., 1960, 140.

Ин-т высокомолекулярных  
соединений АН СССР