

УДК 547.77.541.6

ПОЛИАЗОЛЫ

*А. А. Изынеев, М. М. Тепляков, В. Г. Самсонова и
А. Д. Максимов*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2090
II. Полибензазолы	2091
1. Методы получения полибензазолов	2091
2. Полибензимидазолы	2094
3. Полибензоксазолы и полибензтриазолы	2103
III. Полиимидазолы	2109
IV. Политриазолы	2109
V. Полипиразолы	2110
VI. Полиоксадиазолы	2111
VII. Политриазолы	2122
VIII. Сополимеры с азольными циклами	2123
IX. Общие свойства полиазолов	2128
1. Химические свойства	2128
2. Физические свойства	2131
X. Применение полиазолов	2132

I. Введение

Современная техника остро нуждается в термостойких полимерных материалах. Помимо сохранения прочности при высоких температурах к полимерам предъявляют также такие требования, как гидролитическая стойкость, стойкость к органическим растворителям, минеральным кислотам, хорошие диэлектрические свойства и другие. Это вызвано, с одной стороны, развитием таких новых областей техники, как ракетостроение, скоростная авиация, электронная техника, приборостроение, а с другой стороны — более жесткими требованиями, предъявляемыми к полимерам, широко применяемым в электротехнической, машиностроительной, лакокрасочной и многих других отраслях промышленности.

Требования, предъявляемые к термической стойкости полимеров, зависят от того, сколько времени будет находиться полимер в зоне высоких температур. Например, для современных летательных аппаратов требуются материалы, характеризующиеся следующей предельной температурой эксплуатации¹:

Продолжительность эксплуатации, часы	30 000	1000	1	5 мин.
Температура, °C	177	260	540	830

К материалам для космических кораблей предъявляются еще более жесткие требования.

В последние годы как за рубежом, так и в Советском Союзе широким фронтом проводят исследования по синтезу термостойких полимеров, из числа которых наиболее интересны полимеры, содержащие гетероциклы в основной цепи макромолекулы.

К настоящему времени уже нашли применение полибензимидазолы и полипиромелитимиды. В ближайшее время, по-видимому, найдут при-

менение также полихинаколины², полиметилхиназоны³, полиимидазопирроны (пирроны)^{4, 5}, полимеры, содержащие S-триазиновые^{6, 7} и другие циклы.

Наиболее изученным классом гетероциклических полимеров в настоящий момент являются полиазолы. Однако в многочисленных обзорах, посвященных термостойким полимерам⁸⁻¹⁴, этот класс полимеров не нашел достаточно полного отражения. Мы попытались восполнить существующий пробел и отразить в целом успехи, достигнутые в синтезе и изучении свойств полиазолов, содержащих азольные ядра в основной цепи.

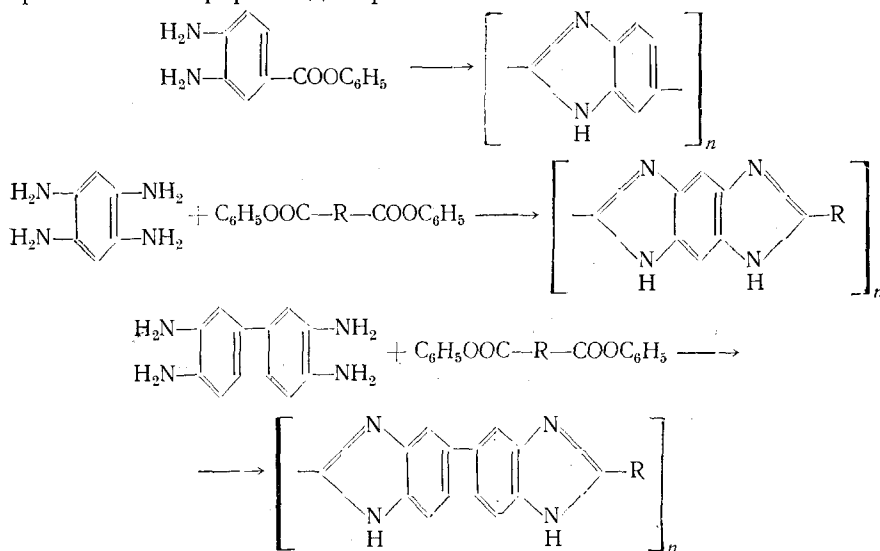
Отдельные представители полиазолов были получены давно, например полиаминотриазолы и политриазолы. Исключительный интерес к полиазолам как перспективным термостойким материалам возник после 1959 года, когда Бринкером и Робинсоном и позднее Марвелом с соавторами были опубликованы работы по синтезу полибензимидазолов.

II. ПОЛИБЕНАЗОЛЫ

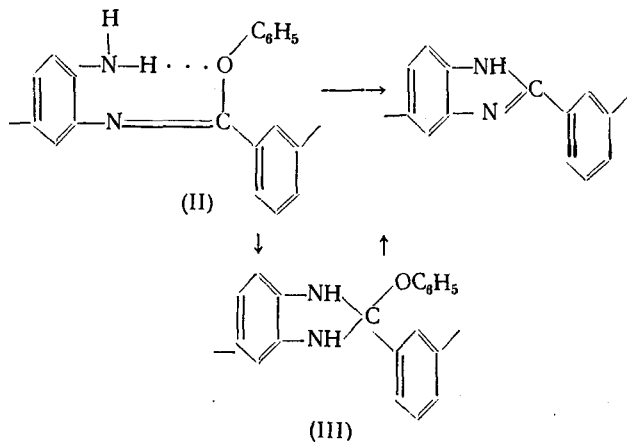
Впервые полибензазолы описали Бринкер, Робинсон и Камерон^{15, 16}, которые получили полибензимидазолы на основе 3,3'-диаминобензидина и алифатических дикарбоновых кислот и полибензоксазолы на основе о-оксинаминофенилалкилкарбоновых кислот. Оказалось, что полученные полибензимидазолы более устойчивы к действию воды и света, чем полиамиды. С этого момента начинается интенсивное изучение свойств полибензазолов и, в первую очередь, полибензимидазолов.

1. Методы получения полибензазолов

Полибензазолы были получены различными способами. Фогель и Марвел¹⁷ нашли, что ароматические полибензимидазолы с высоким молекулярным весом можно получить путем поликонденсации тетрааминов с дифениловыми эфирами дикарбоновых кислот по схеме:



Общая методика, разработанная для большинства описанных полимеров, заключается в нагревании реагентов при полном отсутствии кислорода первоначально при 220—280°, а затем при увеличении температуры до 400° при 0,1 мм рт. ст. Масса не плавится при этой температуре, и метод по существу является твердофазной поликонденсацией. Для по-

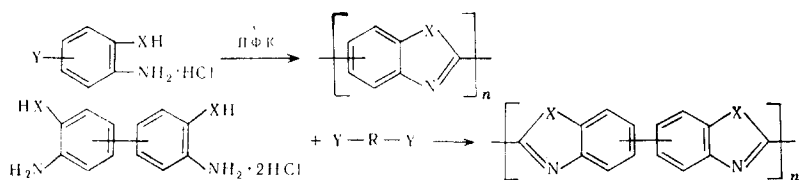


Этим способом были получены также полибензоксазолы разнообразного строения^{23,24}.

В целом механизм процесса образования полибензазолов достаточно сложен. На первых этапах, когда в основном образуются полиамидные звенья, реакция, очевидно, является равновесной и подчиняется закономерностям, характерным для равновесной поликонденсации. Это относится, в частности, к влиянию избытка реагентов (рис. 1) и добавок моnofункциональных соединений. При этом происходит обычный для равновесной поликонденсации обрыв цепи^{25, 26}. На первой стадии, очевидно, могут протекать процессы ацидолиза и аминолиза полимерных цепей.

На более поздних этапах, когда макромолекулы в основном содержат бензазольные циклы, процесс теряет равновесный характер, поскольку, как показали Коршак, Челнокова и Школина²⁷, азольные циклы исключительно устойчивы, и такие полимеры не подвергаются деструктивным и обменным реакциям.

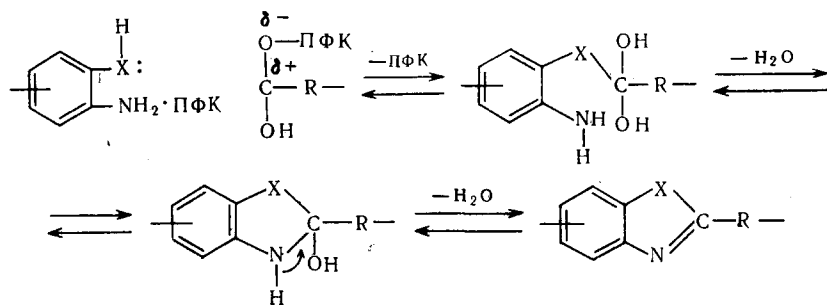
Ивакура, Уно, Имаи и другие²⁸⁻³⁰ разработали метод получения полибензазолов в полифосфорной кислоте (ПФК). Этим способом были получены полибензимидазолы, полибензоксазолы и полибензтиазолы различного строения по схеме:



где: $X = \text{NH} \cdot \text{HCl}$, O, S; $Y = \text{COOH}$, COOCH_3 , CONH_2 , CN.

Одним из преимуществ указанного способа является то, что вместо тетрамина, а также *o*-диокси- или *o*-дитиодиамина используются более устойчивые соединения — их хлоргидраты.

По мнению Имаи, Таока, Уно и Ивакура²⁹ образование бензазольных полимеров протекает по следующему механизму:

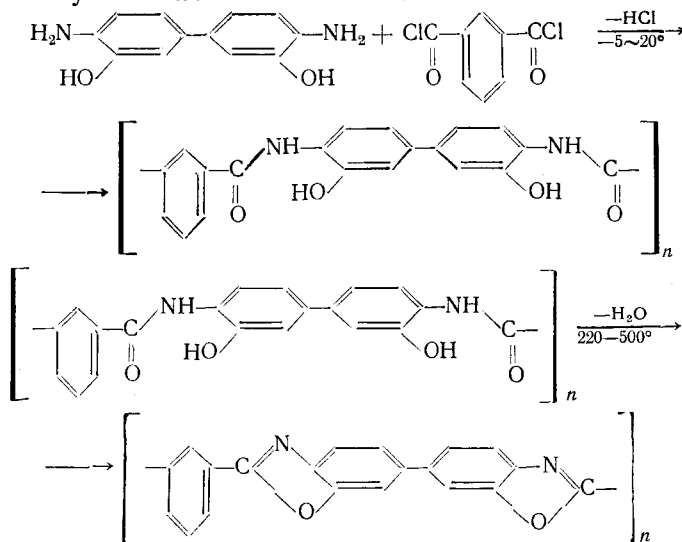


где $X = \text{NH}, \text{O}, \text{S}$. Полифосфорная кислота повышает реакционную способность электрофильного атома углерода карбонильной группы и действует как эффективный дегидратирующий агент.

Метод межфазной поликонденсации, как показали Фогель и Марвел¹⁷, малоприменим для синтеза полибензимидазолов с высоким молекулярным весом: полученные полибензимидазолы имели приведенную вязкость лишь 0,09—0,22 дЛ/г.

Для синтеза полибензазолов был с успехом применен метод низкотемпературной поликонденсации в растворителе с последующей цикли-

зацией образующихся полимеров при высокой температуре. Кубота и Наканиши³¹, используя этот метод, первыми получили полностью ароматические полибензоксазолы. На первой стадии реакции в растворе диметилацетамида был получен полиоксиамид, циклизация которого приводит к получению полибензоксазола:



Максимов, Коршак и Тепляков³² применили этот метод для синтеза полибензтиазолов. Трудность в этом случае заключалась в том, что ди-

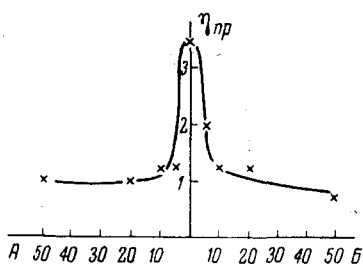


Рис. 1. Влияние избытка исходных реагентов на приведенную вязкость в HCOOH раствора поли-2,8-(октаметилен)-5,5'-добензимидазола: А — избыток диаминобензидина; Б — избыток дифенилсебацата, мол. %

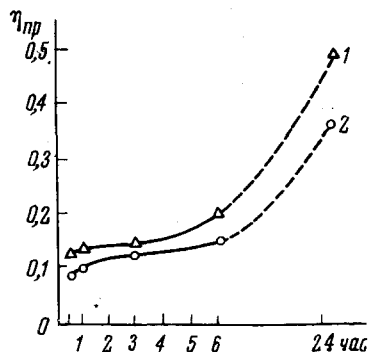


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости поли-3,3'-дигидросульфобензидинизофталамида в H_2SO_4 от продолжительности реакции: 1 — без пиридина; 2 — в присутствии пиридина

меркаптобензидин ввиду его неустойчивости необходимо использовать в виде гидрохлорида, который менее активен в условиях низкотемпературной поликонденсации, чем основание. Изменение молекулярного веса в процессе синтеза полисульфгидрилполиамида представлено на рис. 2. При циклизации степень полимеризации практически не изменяется.

2. Полибензимидазолы

В табл. 1 приведены свойства описанных в литературе полибензимидазолов. Из таблицы видно, что свойства полибензазолов существен-

ным образом зависят как от строения исходного амина, так и от строения кислотного компонента.

Фогель и Марвел¹⁷ синтезировали полностью ароматические полибензимидазолы из 3,3'-диаминобензидина и дифениловых эфиров ароматических дикарбоновых кислот. Они показали, что фениловые эфиры ароматических дикарбоновых кислот при взаимодействии с тетраамином дают полимеры с большими молекулярными весами, чем в случае применения кислот или их метиловых эфиров, поскольку в последних двух случаях поликонденсации сопутствуют побочные процессы метилирования аминогрупп или декарбоксилирования. Полученные ими поли-2,2'-(*p*-фенилен)-5,5'-дибензимидазол и поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-дибензимидазол обладают высокой термостойкостью, начиная разлагаться на воздухе лишь при температуре, превышающей 500°.

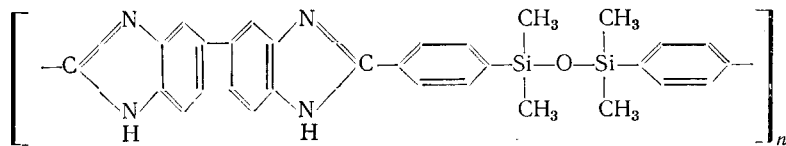
Пламер и Марвел³⁷ получили полибензимидазолы на основе 3,3'-диаминобензидина и изомерных нафталиндикарбоновых кислот. Термостойкость их оказалась ниже, чем поли-2,2'-фенилен-5,5'-дибензимидазола. Эти же авторы показали, что конденсация дифениловых эфиров 1,1'-ферроцендикарбоновой и 4,5-имидазолдикарбоновой кислот с 3,3'-диаминобензидином дает полибензимидазолы с довольно низкой приведенной вязкостью. Первый полимер проявил высокую термостабильность, второй — значительно худшую.

При конденсации дифенилового эфира фумаровой кислоты или смеси малеинового ангидрида и фенола с 3,3'-диаминобензидином образуются полимеры темно-коричневого или черного цвета. Эти полибензимидазолы разлагаются в значительной степени при 300°.

Коршак и Изынеев с сотрудниками^{18, 19} получили поли-2,2'-(октаметилен)-5,5'-дибензимидазол с приведенной вязкостью в муравьиной кислоте 14 дл/г. Применение вакуума 0,01—0,001 мм рт. ст. на второй стадии поликонденсации способствовало получению полимера с высоким молекулярным весом и хорошими физико-механическими свойствами.

Пламер и Марвел³⁷ синтезировали полибензимидазолы на основе 3,3'-диаминобензидина и перфторметиленидикарбоновых кислот в надежде, что они будут более термостойки, чем полимеры на основе обычных алифатических кислот. Однако фторсодержащие полибензимидазолы начинают разлагаться уже при температуре 200—250°. На низкую термостойкость полиперфторметиленибензимидазолов указывают также и другие авторы^{47, 48}.

Мальвени и Марвел⁴¹ описали свойства полибензимидазола следующего строения:

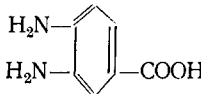
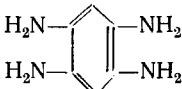
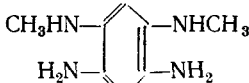
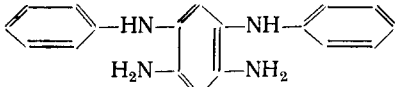
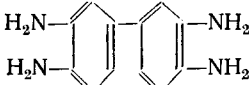


Этот полимер менее термостоек, обладает более высокой растворимостью и гораздо более низкой температурой плавления, чем ароматические полибензимидазолы. При 420—450° полимер начинает плавиться, но даже после нагревания его до 450° он сохраняет растворимость в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и муравьиной кислоте.

Мальвени, Блумфильд и Марвел⁴³, а также Бемфорд и Фордхэм⁴² получили полибензборимидазолины из 3,3'-диаминобензидина и соответствующих диборных эфиров по следующей схеме:

ТАБЛИЦА 1

Полибензимидазолы

№№ пп.	Формула или название исходных компонентов, на основе которых получен полибензазол		Приведенная вязкость в НСООН, дл/г	Температура, °С		Струк- тура *	Растворимость **		Ссылки на ли- терату- ру
	Бис-о-аминоамин	кислота		плавления или раз- мягчения	начала раз- ложения на воздухе		в НСООН	в ДМФ	
1	—		1,27; 1,95 (H ₂ SO ₄)	>450	450	кр.	+	—	17, 30
2		адипиновая	2,51	490 с разл.	—	кр.	+	—	17
3	То же	терефталевая	0,08 (H ₂ SO ₄)	—	—	кр.	+	—	17
4	» »	изофталевая	1,10	—	—	кр.	+	—	17
5		изофталевая	0,214 (H ₂ SO ₄)	—	300	—	—	—	33
6		изофталевая	0,81	>500	500	—	+	—	34
7		щавелевая	0,3 ***	—	300—400	—	—	—	35
8	То же	малоновая	0,3 ***	—	300—400	—	—	—	35
9	» »	янтарная	2,71	470 с разл.	300—400	—	+	—	34, 35
10	» »	глутаровая	1,19	420	300—400	—	+	—	34, 35
11	» »	адипиновая	3,19	450 с разл.	300—400	ам.	+	×	17, 35, 36
12	» »	азелаиновая	0,94 (H ₂ SO ₄)	—	—	ам.	—	—	36
13	» »	себацಿನовая	12,9	470 с разл.	300—400	ам.	+	+	15, 18,5 17, 36

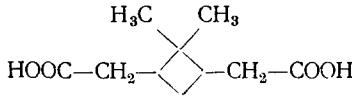
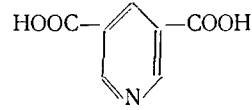
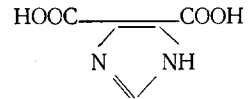
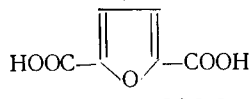
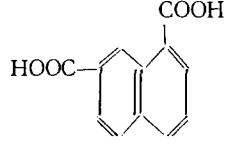
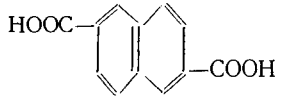
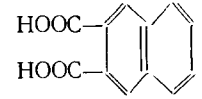


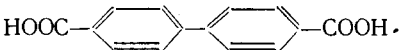
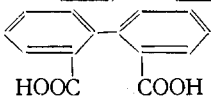
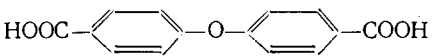
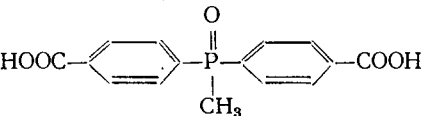
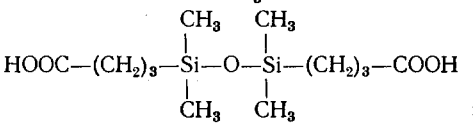
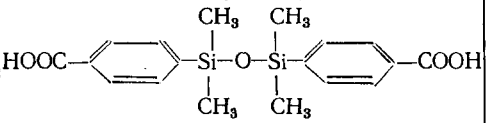
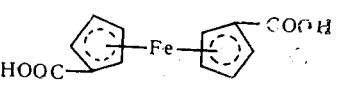
14	То же	ундекандикарбоновая	0,73 (H ₂ SO ₄)	—	—	ам.	—	—	36
15	» »	HOOC—(CH ₂) ₂₀ —COOH	—	—	—	—	—	—	36
16	» »	HOOC—CH=CH—COOH	0,07 (диметил- сульфоксид)	250 с разл.	200	—	+	—	37
17	» »		1,38	400 с разл.	—	—	+	—	17
18	» »	терефталевая	1,00	—	500	кр.	+	—	17, 28
19	» »	изофталевая	3,34	—	500	ам.	+	×	17, 28
20	» »	фталевая	5,01	—	500	—	+	—	34
21	» »		1,48	—	—	кр.	+	×	17
22	» »		0,46	550 с разл.	550	—	+	—	37
23	» »		0,74	480 с разл.	—	кр.	+	+	17
24	» »		2,70	—	—	ам.	+	—	17
25	» »		1,26 (H ₂ SO ₄)	>550 с разл.	500—550	—	—	—	37
26	» »		1,40	550 с разл.	350—450	—	+	—	37

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

№№ п/п	Формула или название исходных компонентов, на основе которых получен полибензозол		Приведенная вязкость в НСООН, дл/г	Температура, °С		Струк- тура *	Растворимость **		Ссылки на ли- терату- ру
	Бис-о-аминоамин	кислота		плавления или раз- мягчения	начала раз- ложения на воздухе		в НСООН	в ДМФ	
27			0,61	400 с разл.	150—350	—			37
28	То же		0,86 (H ₂ SO ₄)	—	—	кр.	×	—	17
29	» »		2,99	430	300—350	ам.	+	+	17
30	» »		1,14	460—470	—	кр.	+	×	38, 39
31	» »		—	520	—	—	+	×	40
32	» »		0,12 (C ₂ H ₅ OH)	215	—	ам.	+	+	41
33	» »		0,49 (диметил- сульфоксид)	420—450	—	—	+	+	41
34	» »		0,20	—	150—250	—			37
35	» »	HOOC—(CF ₂) ₃ —COOH	0,20 (диметил- сульфоксид)	300 с разл.	220—230 (в аргоне)	—	+		37

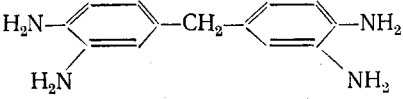
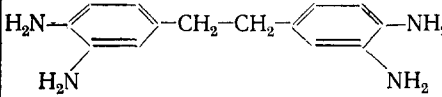
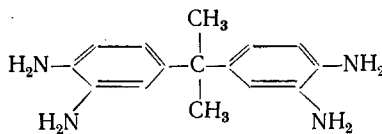
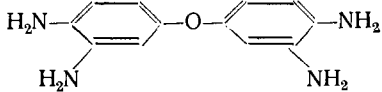
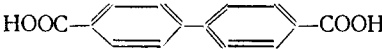
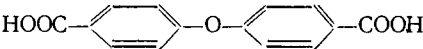
36	То же	$\text{HOOC}-(\text{CF}_2)_4-\text{COOH}$	—	—	240	—			40
37	» »	$\text{HOOC}-(\text{CF}_2)_6-\text{COOH}$	0,17 (H_2SO_4)	300 с разл.	250	—	+		37
38	» »	$\text{HO}-\text{B}-(\text{CH}_2)_4-\text{B}-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{B}-(\text{CH}_2)_4-\text{B}-\text{OH}$	—	350—370	—	—	+		42
39	» »	$\text{HO}-\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}-\text{OH}$	0,35 (диметил- сульфоксид)	—	500—600	кр.			42, 43
40	» »	$\text{HO}-\text{B}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{B}-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{B}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{B}-\text{OH}$	0,15 (диметил- сульфоксид)	>550	450—500	—		+	43
41	» »		0,14 (диметил- ацетамид)	—	350—550	—		+	43
42	» »	$\text{HO}-\text{B}-\text{C}_5\text{H}_5-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_5-\text{B}-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{B}-\text{C}_5\text{H}_5-\text{Fe}-\text{C}_5\text{H}_5-\text{B}-\text{OH}$	0,26 ***	не пла- вится	400—500	—			44
43		$\text{CH}_3\text{CO}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{COCH}_3$ $\text{CH}_3\text{CO}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{COCH}_3$ адипиновая	8,16	290—300; 200 стек- лование	460	н.	+	+	45
44	То же	себациновая	4,62	260—270; 200 стек- лование	460	ам.	+	—	45
45	» »	терефталевая	1,06	400—410	500	ам.	+	—	45
46	» »	изофталевая	1,82	380—390	490	ам.	+	—	45
47	» »	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	1,58	350—370	500	ам.	+	+	38
48	» »	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(=\text{O})(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	1,00	380—400	490	ам.	+	+	38
49	» »	$\text{HO}-\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}-\text{OH}$ $\text{HO}-\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}-\text{OH}$	0,16	500	500	кр.	+	+	38

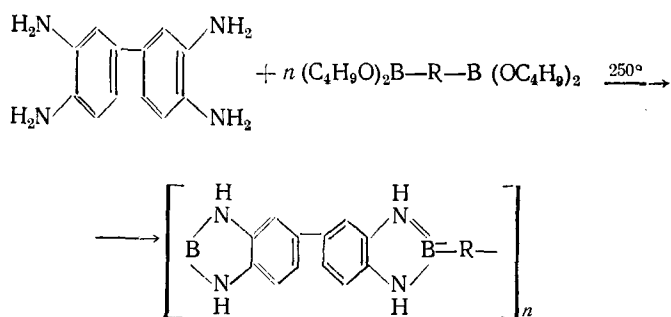
ТАБЛИЦА 1 (окончание)

№№ пп	Формула или название исходных компонентов, на основе которых получен полибензазол		Приведенная вязкость в НСООН, дл/г	Температура, °С		Струк- тура *	Растворимость **		Ссылки на ли- теру- ру
	Бис-о-аминоамин	кислота		плавления или раз- мягчения	начала разложения на воздухе		в НСООН	в ДМФ	
50		малоновая	0,63 (<i>m</i> -крезол)	—	—	ам.			15
51	То же	адипиновая	—	—	—	—			15
52		адипиновая	—	—	—	—			
53		себациновая	2,5	240—245	300—350	—	+	+	46
54	То же	изофталевая	1,26	390	500	—	+	+	39, 46
55	» »		0,7 (диметил- сульфоксид)	—	—	—	+		39
56	» »		0,5 (диметил- сульфоксид)	—	—	—	+		39

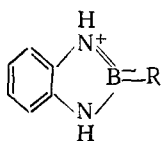
* Обозначения: кр. — кристаллический, н. — низкая степень кристалличности, ам. — аморфный полимер.

** Обозначения: + — растворим, × — растворим частично, — нерастворим.

*** Характеристическая вязкость. ДМФ — диметилформамид.



Как известно, циклическая молекула с атомом бора:

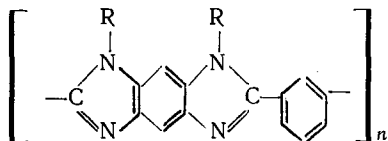


обладает системой π -электронов и имеет УФ спектр, сходный со спектром бензимидазола⁴⁹⁻⁵¹. Ввиду ароматического характера эти полимеры являются достаточно термостойкими, потеря в весе при 450—500° в азоте составляет для полимера на основе 1,4-фенилендиборной кислоты ~10%.

Были получены и исследованы полибензазолы, содержащие в основной цепи кислород или фосфор. Полибензимидазолы, содержащие указанные элементы, описаны Фрунзе, Коршаком, Изынеевым, Курашевым³⁸, а также Фостером и Марвелом³⁹. Введение кислорода улучшает растворимость и, по-видимому, должно улучшать механические характеристики полибензазолов. Так, из 3,3'-диаминобензидина и дифенилового эфира 4,4'-дикарбоксидифенилоксида получен полимер, обладающий кристаллической структурой, растворимый на холоду в серной и муравьиной кислотах, диметилсульфоксиде, а при нагревании — в диметилформамиде и трикрезоле. Полимер, полученный из 3,3', 4,4'-тетрааминодифенилметана и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида растворим на холоду в диметилформамиде. При взаимодействии тетрааминодифенилметана и дифенилового эфира окиси (*n*-карбоксифенил) метилфосфина был получен фосфорсодержащий полибензимидазол, интересным и важным свойством которого является негорючесть. При внесении полимера в пламя горелки он медленно тлеет и обугливается, но при вынесении из пламени сразу гаснет. Самозатухаемость этого полимера связана с присутствием в нем фосфорильной группы (содержание фосфора 6,8%). Аналогичное явление наблюдалось и в случае фосфорсодержащих полиамидов⁵².

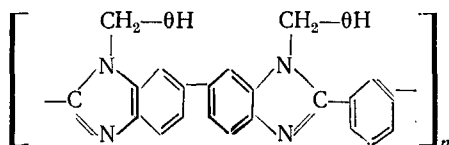
Для изменения свойств, и главным образом растворимости, полибензимидазолов во всех предыдущих случаях использовали подбор кислотных компонентов различного строения. Однако, как видно из приведенных данных, значительное улучшение растворимости сопровождалось резким падением термостойкости. В более поздних работах было показано, что модифицировать свойства полибензимидазолов с сохранением достаточной термостойкости можно также изменяя строение исходного амина, например вводя в молекулу полностью ароматического тетраамин-а различные заместители, либо получая смешанные полимеры.

Марвел с сотрудниками ^{33, 34} получили N-замещенные полибензимидазолы общей формулы:



где R = C₆H₅, CH₃. В случае фенильного заместителя термостойкость полимера практически не отличается от термостойкости аналогичного полибензимидазола без заместителя. Полимер с метильным заместителем начинает разлагаться на воздухе при 300°.

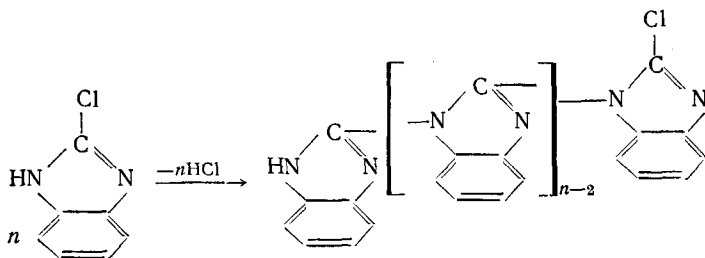
Недавно появилось сообщение ⁵³ о синтезе N-замещенного полибензимидазола следующего строения:



где $\theta = \begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array}$, полученного при взаимодействии натриевой соли поли-

бензимидазола с 1-бромметилкарбораном. Поликарборанилметилбензимидазол теряет на воздухе при нагревании до 900° всего лишь 25% своего веса.

Нагревая 2-хлорбензимидазол при температуре плавления, Харисон и Ральф ⁵⁴ получили нерастворимый высокоплавкий полимер, который не разлагается до 400°:



Фрунзе, Коршак и Изынеев ⁴⁵ синтезировали ряд полибензимидазолов на основе тетрааминодифенилметана и дикарбоновых кислот. Эти полимеры представляют собой желто-коричневые стеклообразные продукты, размягчающиеся в пределах 260—400° и обладающие в основном аморфной структурой. УФ спектры этих полибензимидазолов ⁵⁵ имеют максимумы поглощения, близкие к максимумам поглощения модельных соединений, но обнаруживают некоторый батохромный и гипсохромный сдвиги, о чем упоминают также Фогель и Марвел ¹⁷, рассматривая полностью ароматические полибензимидазолы. Полибензимидазолы на основе тетрааминодифенилметана обладают несколько лучшей растворимостью, чем соответствующие полимеры на основе диаминобензидина и имеют приблизительно такую же термостойкость.

Были описаны полибензимидазолы на основе тетраамина, содержащего простую эфирную связь между фенильными ядрами^{39,46}. Коршак, Цейтлин, Павлов и Изынеев⁵⁶ предложили получать полибензазолы, содержащие различные заместители у центрального углеродного атома исходного амина. Полученные полимеры отличались лучшей растворимостью.

Смешанные полибензимидазолы, содержащие остатки двух различных дикарбоновых кислот, синтезированы Коршаком и сотрудниками^{40, 57}. Термостойкость смешанных полибензимидазолов несколько ниже, чем термостойкость гомополимеров, как это видно из рис. 3, где показано изменение температур разложения в зависимости от состава исходной смеси. Смешанные полибензимидазолы, содержащие звенья алифатической дикарбоновой кислоты, разлагаются при более низких температурах (в пределах 400—520°), чем полибензимидазолы, синтезированные только из ароматических компонентов. Так, температура разложения полибензимидазолов, полученных из 3,3'-диаминобензидина и дифениловых эфиров изофталевой и терефталевой кислот, лежит в пределах 460—520°.

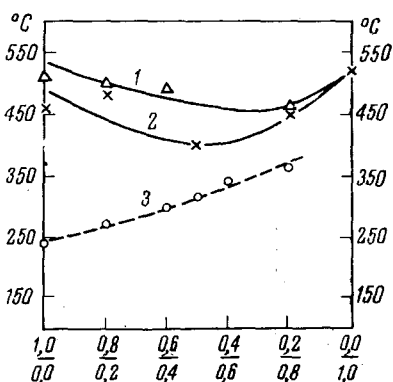
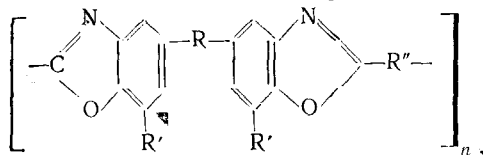


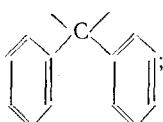
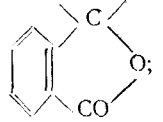
Рис. 3. Изменение температур разложения (1, 2) и размягчения (3) в зависимости от молярного состава смешанных полибензимидазолов, полученных на основе 3,3'-диаминобензидина, себациновой и изофталевой (1, 3) или терефталевой и изофталевой кислот (2)

3. Полибензоксазолы и полибензтиазолы

В последнее время был проявлен большой интерес к аналогам полибензимидазолов — полибензоксазолам и полибензтиазолам (см. табл. 2), поскольку предполагалось, что они будут обладать более высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции, чем полибензимидазолы.

Почти одновременно появилось несколько сообщений о синтезе полибензоксазолов на основе 3,3'-диоксибензидина^{23, 31, 58}. Было замечено, что растворимость полибензоксазолов хуже, чем у полибензимидазолов. Для улучшения растворимости полибензоксазолов Коршак, Цейтлин и Павлов^{24, 60, 61} синтезировали полимеры, содержащие различные заместители в бензеновом ядре бензоксазола общей формулы:



где $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$; $\text{CH}_3\text{—C—C}_6\text{H}_5$; $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; ; ; $\text{R}' = \text{H}$; CH_3 ; Cl .

Полученные полимеры, обладая высокой термостойкостью (потеря в весе в случае ароматических R'' начинается при 400—500°), растворяются в широком круге органических растворителей: хлороформе, тетрахлорэтане, трикрезоле, бензиловом спирте, пиридине, диметилформамиде и

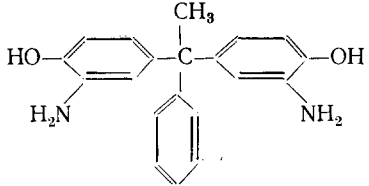
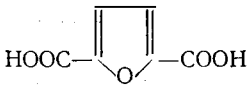
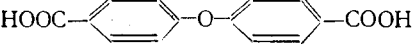
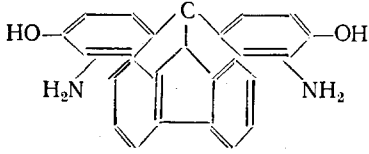
ТАБЛИЦА 2

Полибензоксазолы и полибензтиазолы

№ пп.	Формула или название исходных компонентов, на основе которых получен полибензоксазол или полибензтиазол		Приведенная вязкость в H_2SO_4 , дЛ/г	Температура, °C		Структура *	Растворимость **			Ссылка на литературу
	бис-о-аминофенол или бис-о-аминио-фенол	кислоты		плавления или размягчения	начала разложения на воздухе		в $HCOOH$	в ДМФ	в других органических растворителях	
1	—		2,21	—	450	ам.	—	—		30
2	—		1,40	—	500	кр.	—	—		30
3	—		0,4—1,5 (<i>m</i> -крезол) ***	—	—	—				16
4	—		—	—	—	—				16
5	—		—	—	—	—				16
6		себациновая	0,40	250° (слегка размяг.)	300°	—	+	ам.	<i>m</i> -крезол	16, 29
7	То же	терефталевая	1,36	—	500—550	ам.	—	—		29
8	» »	изофталевая	1,50	—	500	ам.	—	—		29
9	» »	фталевая	0,93	—	—	—	—	—		23
10	» »		0,20	—	—	—			H_2SO_4 (75%)	23

11			—	—	—	—				59
12	То же		—	—	—	—				59
13	» »	фумаровая	—	—	—	—				59
14		себациновая	1,34	250° слегка размяг.	300	ам.				29
15	То же	терефталевая	1,60	—	—	ам.	—	—		29
16	» »	изофталевая	2,09	—	450—500	ам.	—	—		29
17		адипиновая	0,32	—	420	ам.	×	+	хлороформ, тетрагидро- фуран, пиридин	60, 61
18	То же	себациновая	0,38	—	420	ам.	—	+	То же	24
19	» »	HOOC—CH ₂ —O—CH ₂ —COOH	0,18	—	250	ам.	×	×		60, 61
20	» »	терефталевая	0,16	—	510	н.	+	+	хлороформ	60, 61
21	» »	изофталевая	0,15	—	500	ам.	+	+	хлороформ, тетрагидро- фуран, пиридин	60, 61
22	» »		0,12	—	450	ам.	—	+	То же	60, 61
23	» »		0,21	—	420	ам.	—	—	“ “	60, 61

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

№№ пл.	Формула или название исходных компонентов, на основе которых получен полибензоксазол или полибензтиазол		Приведенная вязкость в H ₂ SO ₄ , дЛ/г	Температура, °C		Структура *	Растворимость **			Ссылка на литературу
	бис-о-аминофенол или бис-о-аминиофенол	кислоты		плавления или размягчения	начала разложения на воздухе		в НСООН	в ДМФ	в других органических растворителях	
24		адипиновая	0,26 (крезол)	—	350	ам.	×	+	хлороформ, тетрагидрофуран, пиридин	60, 61
25	То же	себациновая	0,3 (крезол)	—	350	—	+	+	То же	60, 61
26	» »	HOOC—CH ₂ —O—CH ₂ —COOH	0,22 (крезол)	—	200	—	—	+	» »	60, 61
27	» »	терефталевая	0,12 (крезол)	—	300	—	—	—	» »	60, 61
28	» »	изофталевая	0,15 (крезол)	—	320	—	—	+	» »	60, 61
29	» »		0,11 (крезол)	—	320	—	—	+	» »	60, 61
30	» »		0,12 (крезол)	—	350	—	—	+	» »	60, 61
31		адипиновая	0,28 (крезол)	—	400	ам.	—	—	хлороформ, тетрагидрофуран	60, 61
32	То же	себациновая	0,27 (крезол)	—	400	н.	—	×	хлороформ, тетрагидрофуран, пиридин	60, 61

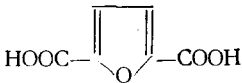
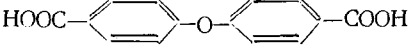
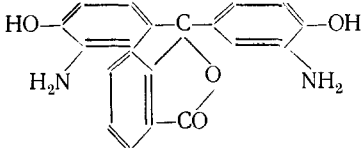
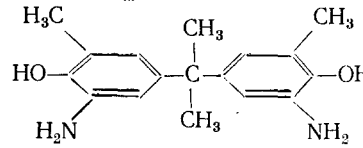
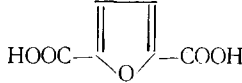
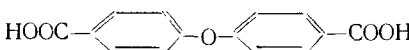
33	» »	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	0,25 (крезол)	—	300	ам.	—	—		60, 61
34	» »	терефталевая	0,15 (крезол)	—	400	ам.	—	×	хлороформ, тетрагидро- фуран, пиридин	60, 61
35	» »	изофталевая	0,18 (крезол)	—	400	ам.	—	×	То же	60, 61
36	» »		0,15 (крезол)	—	300	ам.	—	+	» »	60, 61
37	» »		0,15 (крезол)	—	350	ам.	—	×	» »	60, 61
38		себациновая	0,17	—	330	ам.	—	—		24
39		адипиновая	0,32	—	400	н.	+	+	хлороформ, тетрагидро- фуран, пиридин	60, 61
40	То же	себациновая	0,34	—	300	н.	+	+	То же	60, 61
41	» »	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	—	—	200	ам.	×	×		60, 61 60, 61
42	» »	терефталевая	0,17 (CHCl_3)	—	400	ам.	—	×	» »	
43	» »	изофталевая	0,18 (CHCl_3)	—	400	ам.	—	×	» »	60, 61
44	» »		0,15 (CHCl_3)	—	300	ам.	—	+	» »	60, 61
45	» »		0,2 (CHCl_3)	—	300	ам.	—	+	» »	60, 61

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

№№ п/п.	Формула или название исходных компонентов, на основе которых получен полибензоксазол или полибензтиазол		Приведенная вязкость в H ₂ SO ₄ , дЛ/г	Температура, °С		Структура *	Растворимость **			Ссылка на литературу
	бис-о-аминофенол или бис-о-аминотиофенол	кислоты		плавления или размягчения	начала разложения на воздухе		в НСООН	в ДМФ	в других органических растворителях	
46		себациновая	—	—	220	н.	—	—		60, 61
47	То же	изофталевая	—	—	180	ам.	—	—		60, 61
48	» »		2,03 (H ₂ SO ₄)	>450	500	ам.	—	—		30
49		себациновая	0,31 (H ₂ SO ₄)	—	300	кр.	+		крезол	29
50	То же	терефталевая	1,02 (H ₂ SO ₄)	—	550	ам.	—	—		29, 62
51	» »	изофталевая	0,43 (H ₂ SO ₄)	466, 527, 910 (стеклование)	600	ам.	—	—		29, 62
52	» »		0,62 (H ₂ SO ₄)	288 (стеклование)	—	—	—	—		62
53	» »		0,36 (H ₂ SO ₄)	—	—	—	—	—		62

* Обозначения: кр. — кристаллический, н. — низкая степень кристалличности, ам. — аморфный полимер.

** Обозначения: + — растворим, × — растворим частично, — нерастворим.

** Характеристическая вязкость.

др. (за исключением полимеров, имеющих галоид в боковой цепи и фталидный заместитель при центральном углеродном атоме). При нагревании до 450° полимеры с ароматическими радикалами R'' переходят в неплавкое и нерастворимое состояние. К сожалению, авторы не рассматривают вопрос о влиянии молекулярного веса на растворимость полученных полибензоксазолов.

Полибензтиазолы были впервые синтезированы в 1962 г. Киприяновым и Мушкало⁶³. Однако они получили лишь олигомерный продукт конденсации 3-меркапто, 4-аминобензойной кислоты.

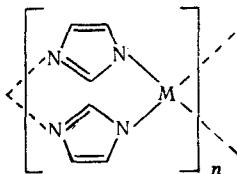
Хергенразе, Вразидло и Левин⁶² предложили проводить синтез полибензтиазолов в две стадии: на первой стадии в растворе кипящего диэтиланилина образуется низкомолекулярный форполимер, переходящий при дальнейшей конденсации в твердой фазе в высокомолекулярный полибензтиазол.

Имаи, Таока, Уно и Ивакура^{29, 30} синтезировали ряд новых полибензтиазолов и изомерных полибензоксазолов, используя разработанный ими метод поликонденсации в полифосфорной кислоте. Все авторы отмечают большую термическую и термоокислительную стабильность полибензтиазолов, которые, однако, растворимы лишь в концентрированной серной кислоте.

III. ПОЛИИМИДАЗОЛЫ

В отличие от полибензазолов, где основное внимание до последнего времени было уделено бензимидазольным соединениям, в случае полиазолов без конденсированных ядер наибольшее количество работ относится к синтезу политиазолов, первые сведения о которых появились во время второй мировой войны. Синтезу полиимидазолов посвящено небольшое количество работ. Сообщений о синтезе полиоксазолов мы не встречали.

Браун и Автергут⁶⁴ получали полиимидазолы общей формулы



где М — двухвалентный металл. Полученные продукты нерастворимы в органических растворителях, неплавки и обладают достаточно высокой термостойкостью, не теряя в весе при нагревании в атмосфере азота до 500—575°.

При пиролизе 2,4,5-триодимидазола и 1,2,4,5-тетраодимидазола был получен полимер, обладающий полупроводниковыми свойствами⁶⁵.

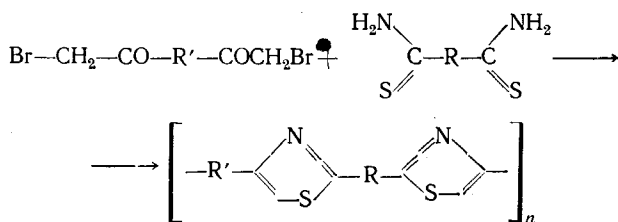
IV. ПОЛИТИАЗОЛЫ

Эрленмейер с сотрудниками^{66, 67} первый получил политиазолы, однако не исследовал их свойства. Мальвени и Марвел⁶⁸, а несколько раньше японские исследователи⁶⁹ продолжили работы Эрленмейера по синтезу политиазолов.

В последнее время появилось несколько сообщений, в которых детально исследованы свойства полимеров указанного типа, сведения о которых приведены в табл. 3.

Лонгон и Ун⁷⁰ получили полибензтиазолы, исходя из дитиоамида, ароматических и смешанных алифатических и ароматических *бис-α*-бромкетонов. Все полученные полимеры нерастворимы в органических растворителях, включая диметилсульфоксид, диметилацетамид и муравьиную кислоту, но легко растворяются в концентрированной серной кислоте и представляют собой неплавкие высокочастичные вещества высокого молекулярного веса. Эти полимеры обладают превосходной термостойкостью, но, по-видимому, не найдут широкого практического применения вследствие затруднений, возникающих при их переработке, и низких механических характеристик.

Наиболее обстоятельно политиазолы изучены Шиханом с сотрудниками⁷¹. Они получили серию политиазолов по схеме:



и пришли к выводу, что удовлетворительными механическими свойствами обладают лишь те полимеры, у которых низкая теплостойкость. Этого же мнения придерживаются и другие исследователи⁷².

Интересным результатом работы Шихана с сотрудниками является получение политиазолов на основе *бис*-(*o*-бромацетил)дифенила, обладающих удовлетворительными механическими свойствами и высокой термостабильностью (до 500°), а также⁷³ волокнообразующего политиазола.

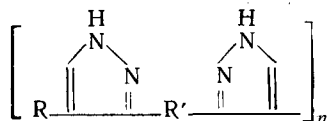
Введение боковых заместителей — метильной и карбоксильной группы в тиазольное ядро не приводит к заметному улучшению свойств политиазолов⁷¹.

V. ПОЛИПИРАЗОЛЫ

В 1963 г. Коршак, Кронгауз, Берлин и Грибкова⁷⁴ впервые описали получение полипиразолов при взаимодействии *бис-β*-дикетонатов с дигидридами дикарбоновых кислот. Недавно было опубликовано сообщение Коршака с сотрудниками⁷⁵, посвященное дальнейшей разработке методов синтеза полипиразолов. Работы по синтезу полипиразолов ведут также американские исследователи^{76,77}.

Рассматривая структуры описанных полипиразолов (см. табл. 4), можно отметить три основных типа этих полимеров.

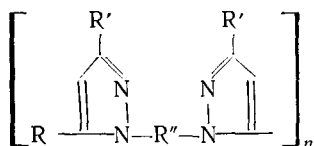
Полипиразолы общей формулы:



были получены по методу Коршака, Кронгауз и Берлин⁷⁸ из *бис*-дiazо-соединений и *p*-диэтинилбензола или диацетилен. Они представляли собой высокоплавкие продукты с молекулярным весом ~10 000, раствори-

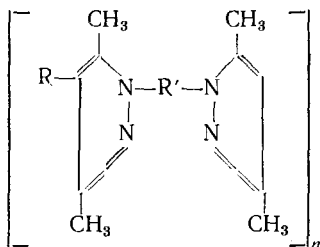
мые в диметилформамиде и крезоле. К сожалению, авторы не приводят данных по термостойкости этих полимеров.

Пиразолы общей формулы:



(были получены при взаимодействии *бис*- β -дикетонов) типа $\text{R}'-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{RCOCH}_2-\text{COR}'$ с дигидразинами или дигидразидами различного строения^{74,77,79-81}. Реакция в этом случае идет в две стадии: сначала образуется полигидразон, который затем циклизуется с образованием полипиразола. Первую стадию можно проводить в растворителе^{77,79}. В случае дигидразидов дикарбоновых кислот⁷⁴ получают полипиразолы, которые формально можно рассматривать как N-замещенные полиамиды.

Третья группа полипиразолов отвечает общей формуле:



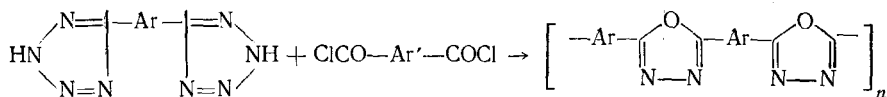
Теплостойкость полимеров этого типа ниже, чем полипиразолов без алкильных заместителей, однако следует ожидать, что термостойкость их будет выше вследствие отсутствия подвижного атома водорода в кольце пиразола.

VI. ПОЛИОКСАДИАЗОЛЫ

Основная часть работ по синтезу полиоксадиазолов относится к получению поли-1,3,4-оксадиазолов. Полностью ароматические поли-1,3,4-оксадиазолы обладают не только превосходной термостойкостью, химической стойкостью и светостойкостью, но и хорошими механическими свойствами, что позволяет получать из них пленки и волокна.

В табл. 5 приведены некоторые свойства поли-1,3,4-оксадиазолов, полученных различными методами.

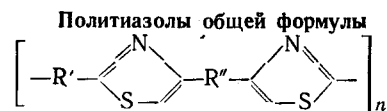
Абшир и Марвел⁸⁶, разрабатывая метод Зауэра, Хьюзгена и Штурма⁸⁷, получили поли-1,3,4-оксадиазолы из *бис*-тетраазолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот по схеме:

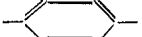
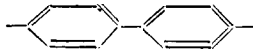
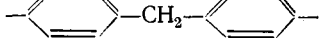
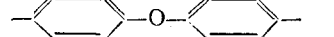
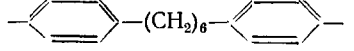
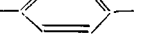




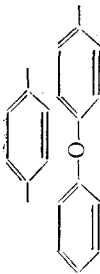
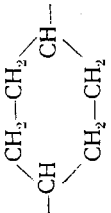
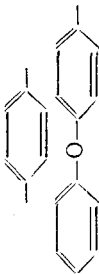
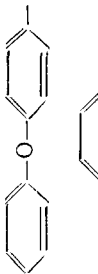
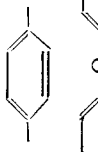
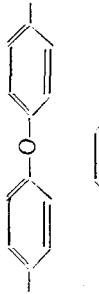
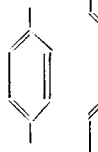
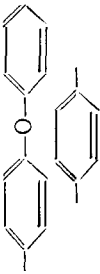
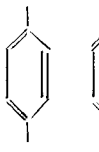
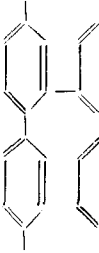
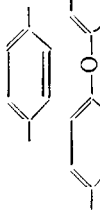
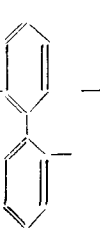
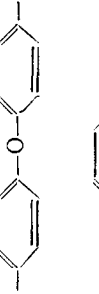
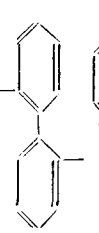
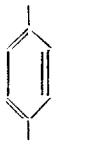
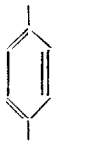
Однако полимеры, полученные этим способом, имели невысокий молекулярный вес.

Фрэзер и Валенбергер^{85,88,89} предложили двухстадийный метод синтеза полиоксадиазолов. На первой стадии в условиях низкотемпературной поликонденсации получают высокомолекулярные полигидразиды, кото-

ТАБЛИЦА 3



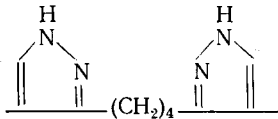
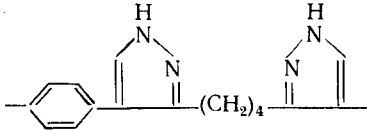
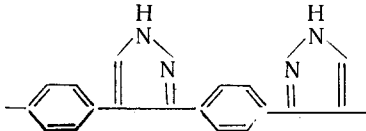
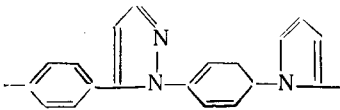
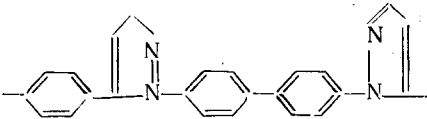
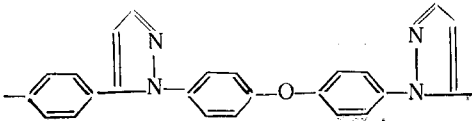
№№ пп	R'	R''	Приведенная вязкость в H ₂ SO ₄ , дл/г	Температура, °C		Ссылки на литера- туру
				плавления или размяг- чения	начала разложения в азоте	
1	—	—	—	—	—	66
2	—	(CH ₂) ₄	—	—	—	66
3	—	(CH ₂) ₇	—	—	—	66
4	—		0,23	>520	500—700	70, 71
5	—		0,24	>520	400 (20%)	80
6	—		0,47	>520	400 (20%)	70
7	—		0,38	>520	525 (40%)	70
8	—		0,40	440—448		70
9	CH ₂		0,24	500	500 *	71
10	(CH ₂) ₂		0,87 (HCOOH)	164—265	290 *	71
11	(CH ₂) ₄	—	—	—	—	66
12	То же	(CH ₂) ₄	—	—	—	66
13	» »	(CH ₂) ₇	—	—	—	66
14	» »		3,96 (HCOOH)	164—265	487—490 *	67, 68, 71
15	(CH ₂) ₇	—	—	—	—	66
16	То же	(CH ₂) ₄	—	—	—	66
17	» »	(CH ₂) ₇	—	—	—	66

18	$(CH_2)_8$		1,78 (HCOOH) 1,00	164—265	487—490 *	71
19			0,30	>500	500 *	67, 68, 71
20	To же		0,22	>500	500 *	71, 72
21	To же		0,17	>500	500 *	68, 71
22	To же		0,49	340	450 (20%)	71, 72
23	To же		0,13	>500	500 *	71
24	To же		0,33	>500	500 *	71
25	To же		0,19	>500	500 *	71
26			0,52	164—265	500 *	71
27			0,59 (HCOOH)	164—265	500 *	71
28			0,34	240		71
29	$(CH_2)_4$					

* На вод. р-е.

Полипиразолы

ТАБЛИЦА 4

№№ пп.	Структурная единица	Приведенная вязкость в крезоле, дл/г	Температура, °C		Ссылки на литературу
			плавления	начала разложения на воздухе	
1		0,2	350—374	—	78
2		0,3	440	—	78
3		0,24	>500	—	78
4		0,13 (HCOOH)	—	600 (20%)	77
5		—	—	—	77
6		—	—	—	77

7		—	—	77
8		0, 12	118—124	78
9		0, 09	122—140	78
10		0, 14	218—225	74
11		0, 10	210—220	74
12		0, 12	260—280	74

ТАБЛИЦА 4 (продолжение)

№№ пп.	Структурная единица	Приведенная вязкость в крезоле, дл/г	Температура, °C		Ссылка на лите- ратуру
			плавления	начала разложения на воздухе	
13		0,08	100—120	—	74
14		1,5—2,0 (HCOOH)	—	450 (в азоте)	76
15		0,54; 0,70 (H ₂ SO ₄)	—	500	80
16		—	—	350	80

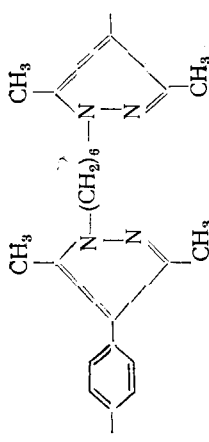
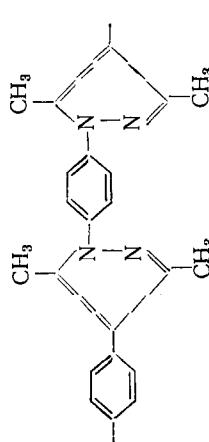
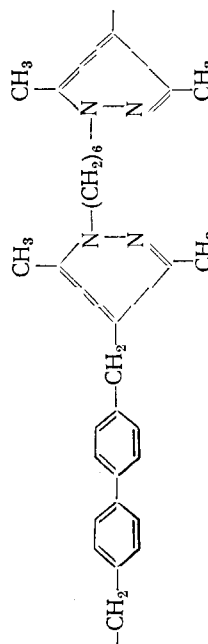
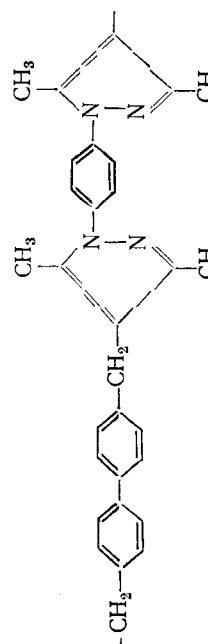
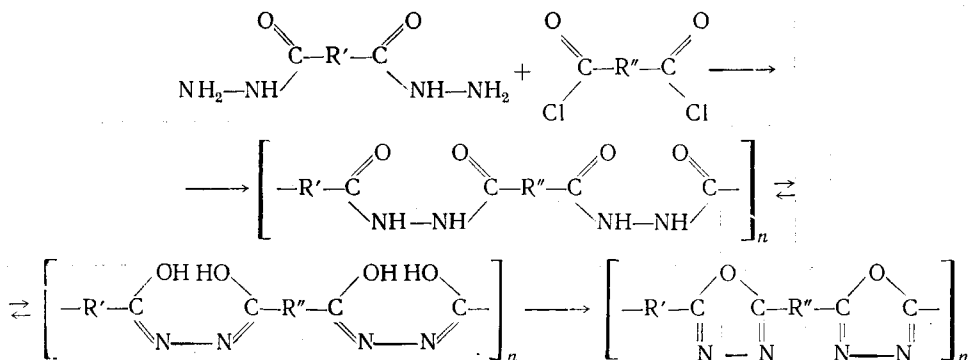
17		0,25	156—174	—	79
18		0,15	262—265	—	79
19		0,08	141—146	—	79
20		0,09	120—132	—	79

ТАБЛИЦА 4 (окончание)

№№ пп.	Структурная единица	Приведенная вязкость в крезоле, дл/г	Температура, °C		Ссылки на литературу
			плавления	начала разложения на воздухе	
21		0,19	180—190	—	80
22		0,12	230—300	—	81
23		0,1	228—230	—	81
24		0,15	245—256	—	81

рые затем при циклодегидратации превращаются в поли-1,3,4-оксадиазолы по схеме:



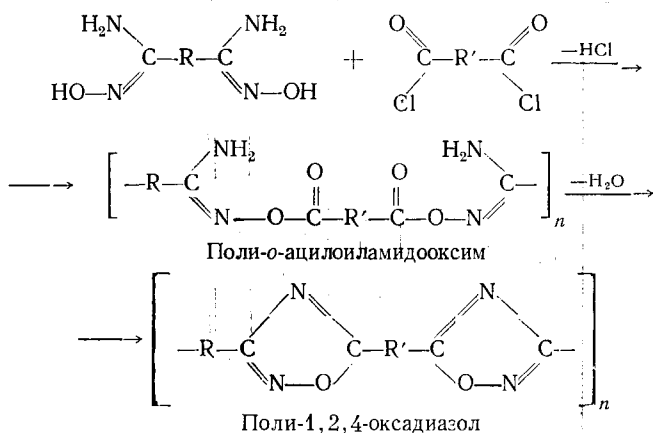
Пленки и волокна можно получать из расплава лишь для тех полиоксадиазолов, которые плавятся ниже 350°. Переработку ароматических полиоксадиазолов, которые плавятся выше этой температуры, осуществляют на стадии полигидразидов и проводят циклизацию в готовых изделиях.

Метод двухстадийного синтеза 1,3,4-оксадиазолов был применен также Коршаком, Кронгауз и Русановым^{84, 90, 91}. Они получили полиоксадиазол, содержащий простые эфирные связи, который является перспективным материалом для производства теплостойкого волокна.

Было предложено также получать поли-1,3,4-оксадиазолы в расплаве, исходя из соответствующих полигидразидов⁸². Однако этот метод ограничен узким кругом алифатических полиоксадиазолов.

Ивакура с сотрудниками⁸³ синтезировали полифенилен-1,3,4-оксадиазолы в растворе полифосфорной кислоты или олеума, причем во втором случае были получены полимеры с более высоким молекулярным весом. О получении поли-1,3,4-оксадиазолов в олеуме сообщали японские и советские исследователи⁹².

В последнее время появилось сообщение⁹³ о синтезе поли-1,2,4-оксадиазолов по схеме:



Однако термостойкость такого оксадиазола значительно ниже, чем у поли-1,3,4-оксадиазола аналогичного строения.

Овербергер и Фухимото⁹⁴ при полимеризации терефталонитрилоксида получили полимеры, содержащие оксазол-N-оксидные группы. Сопо-

1,3,4-Оксадиазола общей формулы

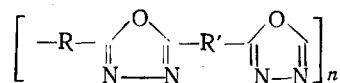
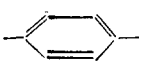
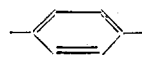

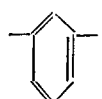
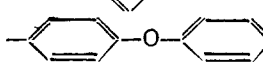
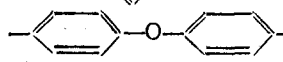
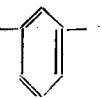
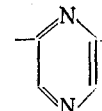
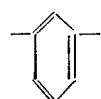


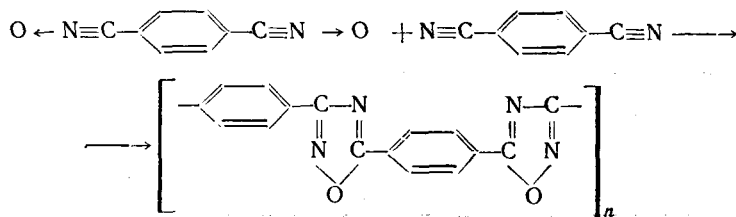
ТАБЛИЦА 5

№№ п/п.	R	R'	Приведенная вязкость в H ₂ SO ₄ , дл/г	Температура, °C		Ссылки на литературу
				плавления или размяг- чения	начала разложения на воздухе	
1	(CH ₂) ₈	(CH ₂) ₈	0,45 * (крезол)	90—110	300	82
2	(CH ₂) ₉	(CH ₂) ₉	0,40 * (крезол)	66—82	300	82
3	(CH ₂) ₁₀	(CH ₂) ₁₀	0,41 * (крезол)	64—100	300	82
4			3,7	—	450	83
5			2,2	—	450	83
6			0,95	370	430	84
7	—		0,60	—	—	85
8	—		0,1	—	—	85
9	(CH ₂) ₄	(CH ₂) ₇	0,3	—	—	85
10	(CH ₂) ₄		0,50	—	—	85

11	$(CH_2)_7$		0,10	—	—	85
12	$(CH_2)_8$		0,4	—	—	85
13			0,5	—	450	85
14			0,10	—	—	86
15			0,05	—	—	86
16			0,09	—	—	86
17			1,1	430	470	86
18			0,2	—	—	86
19			0,2	—	—	86
20			0,6	—	—	85
21			0,61	380	430	84
22			0,75	440	460	84

* Характеристическая вязкость.

лимеризация терефталонитрилоксида с динитрилом терефталевой кислоты приводит к образованию поли-1,2,4-оксадиазолов:

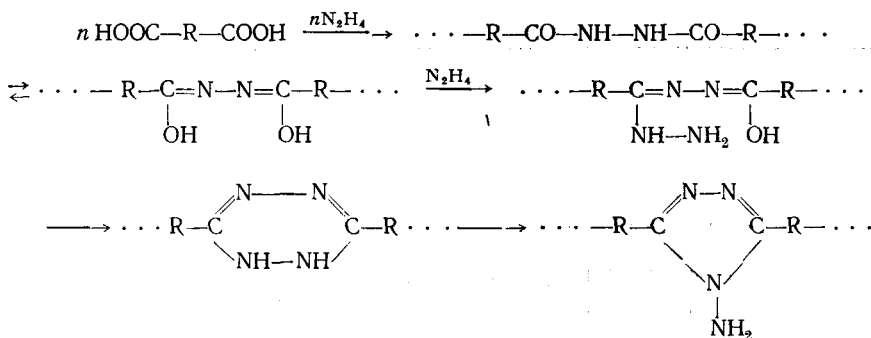


VII. ПОЛИТРИАЗОЛЫ

Опубликовано большое количество сообщений, главным образом патентных, касающихся синтеза алифатических политриазолов.

В 1941 г. Причард⁹⁵ описал волокнообразующие полимеры, полученные из дигидразидов дикарбоновых кислот. Автор впервые указал на различие между двумя реакциями, имеющими место при нагревании соли гидразина и дикарбоновой кислоты (эквимолекулярное соотношение гидразина и кислоты) и при нагревании дигидразида дикарбоновой кислоты, т. е. 2 молей гидразина и 1 моля кислоты. Причард предположил, что во втором случае полимер содержит в своем составе 4-амино-1,2,4-триазоловые кольца. Работа Причарда послужила основой для ряда исследований в этой области, которые были выполнены в последующие годы в Англии Монкрифом и Фишером с сотрудниками, а в СССР — Коршаком, Челноковой и Школиной.

По мнению Фишера с сотрудниками⁹⁶, образование поли-4-амино-1,2,4-триазола может быть представлено следующей схемой:

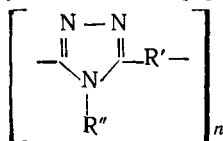


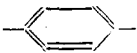
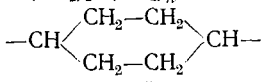
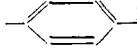
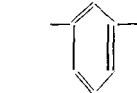
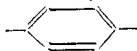
В настоящем обзоре полиаминотриазолы подробно не рассматриваются, поскольку синтез, а также свойства и применение этих полимеров подробно освещены в литературе⁹⁷⁻¹⁰⁰.

В табл. 6 приведены основные свойства гомополитриазолов различного строения. Коршак, Челнокова и Школиная²⁷ получили также смешанные поли-4-амино-1,2,4-триазолы, которые обладают несколько лучшей растворимостью, чем гомополимеры. Они нашли, что у полиаминотриазолов отсутствуют обменные деструктивные процессы за счет реакций межцепного обмена.

ТАБЛИЦА 6

Политриазолы общей формулы:



№№ п/п	R'	R''	Приведенная вязкость в крезоле, дл/г	Температура, °C		Ссылка на ли- терату- ру
				плавле- ния	начала разложения в азоте	
1	(CH ₂) ₄	—H	>0,5	220		101
2	(CH ₂) ₈	—H		180—240		102
3		—H				103
4	(CH ₂) ₂	—NH ₂		360		96
5	(CH ₂) ₃	—NH ₂	0,62	137—141		99
6	(CH ₂) ₄	—NH ₂		300		104
7	(CH ₂) ₅	—NH ₂		260		104
8	(CH ₂) ₆	—NH ₂	0,4	300—315		99
9	(CH ₂) ₇	—NH ₂	0,58	218—225		99
10	(CH ₂) ₈	—NH ₂	0,91	225—260		99
11	(CH ₂) ₉	—NH ₂				105
12	(CH ₂) ₁₀	—NH ₂		245		105
13	(CH ₂) ₁₈	—NH ₂	0,72	225—228	—	99
14	(CH ₂) ₂₀	—NH ₂	0,83	210—213	—	99
15	(CH ₂) ₃ S(CH ₂) ₃	—NH ₂	—	150—155	—	106
16	(CH ₃) ₄ S(CH ₂) ₄	—NH ₂	—	160—165	—	106
17	(CH ₂) ₅ S(CH ₂) ₅	—NH ₂	—	206—208	—	106
18	(CH ₂) ₃ SO ₂ (CH ₂) ₃	—NH ₂	—	208—210	—	95, 106
19	(CH ₂) ₄ SO ₂ (CH ₂) ₄	—NH ₂	—	258—260	—	95, 106
20	(CH ₂) ₅ SO ₂ (CH ₂) ₅	—NH ₂	—	220—225	—	96, 106
21	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) _n O(CH ₂) ₂	—NH ₂	—	масла	—	107
22		—NH ₂	—	—	—	108
23		—NH ₂	—	—	—	108
24		C ₆ H ₅	2,0 (HCOOH)	290—310	512	109
25		C ₆ H ₅	2,0 (HCOOH)	240—250	512	109

VIII. СОПОЛИМЕРЫ С АЗОЛЬНЫМИ ЦИКЛАМИ

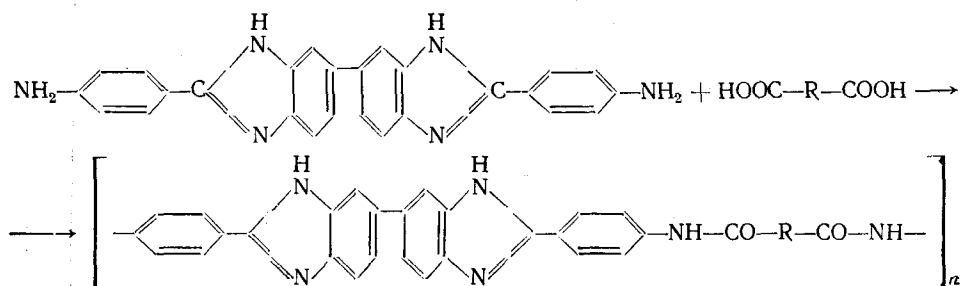
Описанные в литературе сополимеры с азольными циклами можно разделить на две группы — циклолинейные сополимеры например, полиамиды или полиэфиры, содержащие бензимидазольные циклы, и циклические сополимеры, например сополимеры, содержащие бензимидазольные и пиромелитимидные циклы в цепи.

В сополимерах первой группы ряд авторов хотели совместить термостойкость, присущую полиазолам, с достаточной растворимостью и другими ценными свойствами, присущими линейным полимерам (полиамидам, полиэфирам и т. д.). Однако введение полиамидных и полиэфирных участков существенно снижало термостойкость сополимеров.

Коршак с сотрудниками^{110,111} получили алифатические полиамидо-бензимидазолы из дифенилового эфира себаценовой кислоты и 3,3'-диа-

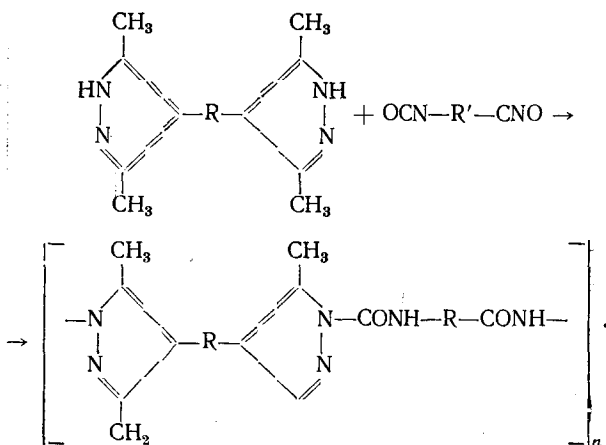
минобензидина или 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана и гексаметиленди-амина. Температура плавления сополимеров изменялась в зависимости от соотношения исходных диамин и тетраамина, проходя через минимум при 164° в случае диаминобензидина. С увеличением содержания полиамидной части возрастает кристалличность сополимеров. Процессу синтеза полиэфиробензимидазолов из 3,3'-диаминобензидина, 1,6-гександиола и дифенилового эфира себадиновой кислоты сопутствуют побочные реакции, ухудшающие свойства конечного сополимера¹¹¹.

Ивакура с сотрудниками¹¹² описали ряд полиамидов, полученных в полифосфорной кислоте из дикарбоновых кислот и диамина, содержащего бензимидазольные циклы:



Полиамид на основе себадиновой кислоты начинает разлагаться на воздухе при 250°, а на основе ароматических дикарбоновых кислот — выше 400°.

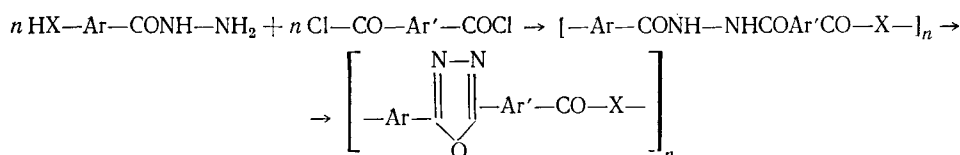
Полиамиды, содержащие пиразольные циклы, были получены Коршаком, Кронгауз, Берлин и Смирновой⁷⁹ при взаимодействии бипиразолов с гексаметилен- и толуилендиизоцинатами:



Эти полимеры обладают вязкоэластическими свойствами в интервале 200—300°. Их можно рассматривать как N-замещенные полимочевины. Последние, как показала Федотова с сотрудниками¹¹³, обладают невысокой теплостойкостью и являются аморфными полимерами.

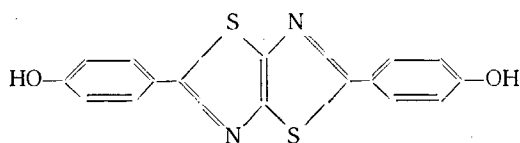
Синтез алифатических полиамидов, содержащих триазольные циклы, описан в ряде патентов и нашел отражение в соответствующей обзорной литературе⁹⁷⁻¹⁰⁰. Блок-сополимеры ε-капролактама и политриазолов получены Ивакурой с сотрудниками¹⁰¹ и позднее Грековым и другими¹¹⁴.

Ароматические полиамиды и полиэфиры регулярного строения, содержащие оксадиазольные циклы, были получены^{104,115} через соответствующие полигидразиды:



где X=NH или O. Полиамиды размягчались в области 400—470°, полиэфиры — в области 300—400°.

Фокс¹¹⁶ осуществил синтез различных полиэфиров, содержащих тиазоло-[5,4-*d*]тиазольные циклы, исходя из бисфенола следующего строения:



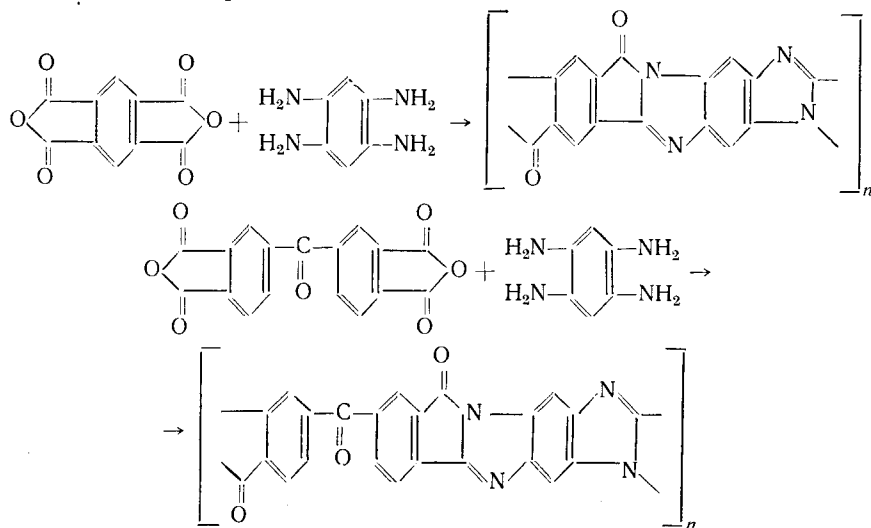
При обработке такого бисфенола фосгеном или бис-хлорформиаом образуются поликарбонаты, а при обработке хлорангидридами алифатических дикарбоновых кислот — полиарилаты.

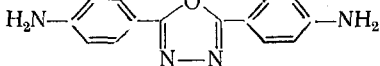
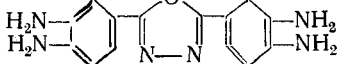
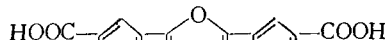
По-видимому, с точки зрения сохранения термостойкости полиазолов, получение сополимеров второй группы, содержащих различные циклы в цепи, будет более эффективно. К сожалению, в этой области проведено очень мало работ, так что трудно сделать окончательные выводы, однако уже работа Престона и Блэка¹¹⁷ делает обоснованным указанное предположение.

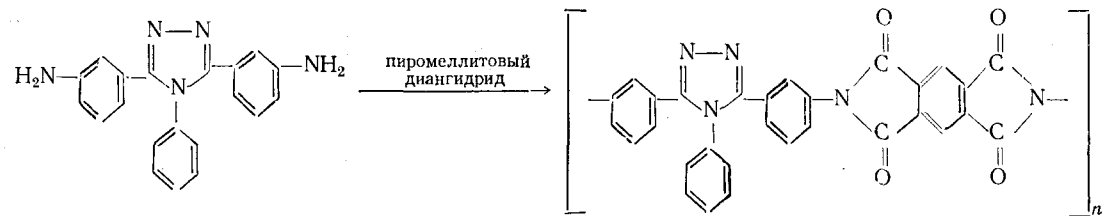
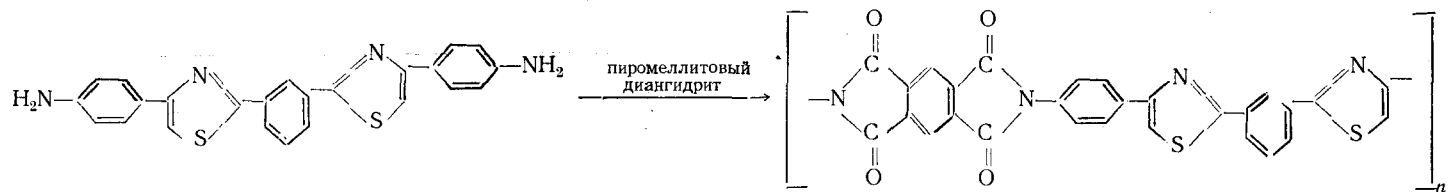
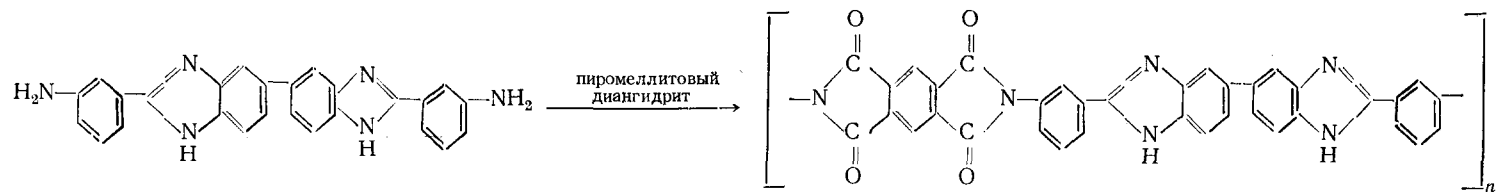
Престон и Блэк получили гетероциклические сополимеры упорядоченного строения, синтез которых схематически представлен ниже (см. схему на стр. 2126).

Эти сополимеры весьма термостойки и начинают разлагаться в инертной атмосфере при 500—550°. Другие свойства сополимеров авторы не рассматривают.

Адрова¹¹⁸ сообщила о синтезе сополимеров, содержащих бензимидазольные и бензфосфоримидазолиновые циклы. Ко второй группе сополимеров можно отнести также полиимидазопиролон (полибензимидазолимида, пироны), полученные⁵ из ароматических тетрааминов и ароматических диангидридов:







Однако на свойства таких полимеров доминирующее влияние оказывает лестничная или частично лестничная структура.

IX. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЗОЛОВ

В настоящее время основное внимание при изучении полиазолов было направлено на разработку синтеза полимеров с достаточно высоким молекулярным весом и значительно меньше внимания уделялось изучению свойств этих полимеров.

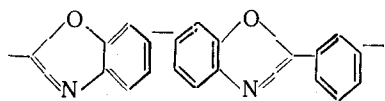
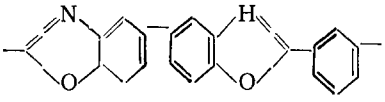
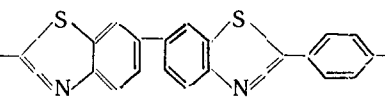
1. Химические свойства

а. Гидролитическая стабильность. Полиазолы характеризуются прекрасной гидролитической стабильностью вследствие наличия в макромолекуле устойчивого ароматического гетероцикла. Имеются указания на гидролитическую стабильность и стойкость к действию кислот и щелочей таких полимеров, как полибензимидазолы^{17, 20}, полибензтиазолы и полибензоксазолы²⁹, полиоксадиазолы⁸⁵, политиазолы⁷¹, алифатические полиаминотриазолы^{98, 99} и полифенилтриазолы¹⁰⁹.

Фогель и Марвел¹⁷ показали, что при нагревании поли-2,2'-(*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазола в 70%-ной H_2SO_4 происходит лишь незначительное понижение приведенной вязкости. При кипячении этого полимера в 25%-ном растворе щелочи в течение 10 час. гидролиз практически отсутствует. Имаи с сотрудниками²⁹ провели аналогичное исследование полибензоксазолов и полибензтиазолов (табл. 7). Они установили, что

ТАБЛИЦА 7

Изменение приведенной вязкости полимеров в результате гидролиза 5*N* KOH или 10*N* H_2SO_4 при 120° в течение 5 час.

Структурная единица	До гидролиза	Кислотный гидролиз	Щелочной гидролиз
	1,50	0,44	0,76
	2,09	0,32	1,01
	1,02	0,61	0,97

гидролитическая стабильность полибензоксазолов ниже, чем у полибензтиазолов, а у последних ниже, чем у соответствующих полибензимидазолов.

Достаточно подробно исследована химическая стойкость полибензимидазола на основе 3,3'-диаминобензидина и себадиновой кислоты²⁰ (табл. 8). Из табл. 8 видно, что при действии соляной кислоты или ще-

ТАБЛИЦА 8

Химическая стойкость поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дибензимидазола

Реагент	Концентрация реагента, %	Условия		Исходный полимер		Полимер после деструкции	
		температура, °C	время, час.	вес, г	$\eta_{\text{пр}}$ в HCOOH	вес, г	$\eta_{\text{пр}}$ в HCOOH
HCOOH	90	65	3	—	3,62	—	3,54
HCOOH	90	65	10	—	3,62	—	3,28
HCOOH	90	100	3	—	3,62	—	3,46
HCOOH	90	100	10	—	3,62	—	3,78
HCl	38	180	3	0,25	4,12	0,27	3,16
HCl	38	180	3	0,21	4,32	0,25	2,90
KOH	30	100	10	0,50	3,50	0,50	3,62
HOOC(CH ₂) ₈ COOH	100	250	3	—	3,50	—	0,86
H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	100	190	3	—	3,50	—	2,88

лочи не наблюдается существенного уменьшения веса образцов. Это указывает на стойкость полимера к кислотному и щелочному гидролизу.

Из всех полиазолов неустойчивыми к гидролизу оказались лишь полибензборимидазолины^{43, 44} вследствие особенности боразольного цикла. Например, у полимера, полученного из 3,3'-диаминобензидина и тетраацетилдбората, характеристическая вязкость после недельной выдержки в эксикаторе с водой уменьшалась почти втрое.

Данные по гидролитической стабильности полиазолов показывают, что она в первую очередь определяется характером азольного ядра полимера.

б. *Стойкость к другим химическим реагентам.* Коршак, Челнокова и Школина²⁷ при изучении полиаминотриазолов указали на исключительную стойкость азольного цикла к различным деструктирующим агентам. При длительном совместном нагревании двух различных полиаминотриазолов не обнаружены обменные реакции, свойственные другим классам гетероцепных полимеров^{119–121}.

Растворимость полиазолов в узком круге растворителей (преимущественно полярного типа) обуславливает их стойкость к маслам и орга-

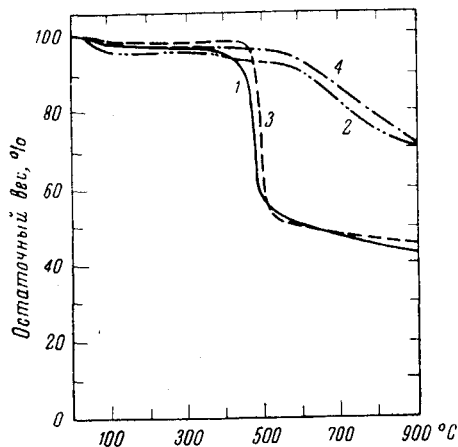


Рис. 4. Термогравиметрический анализ полибензимидазолов на воздухе: 1—№ 2 табл. 1; 2—№ 4 табл. 1; 3—№ 11 табл. 1; 4—№ 19 табл. 1

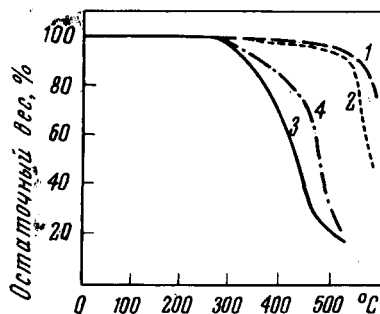


Рис. 5. Термогравиметрический анализ полибензтриазолов и полибензоксазолов на воздухе: 1—№ 8 табл. 2; 2—№ 50 табл. 2; 3—№ 6 табл. 2; 4—№ 49 табл. 2

ническим растворителям, однако конкретных сообщений об этом в литературе не имеется.

Сополимеры полиазолов первой группы, по-видимому, будут иметь значительно худшую химическую стабильность, чем полиазолы или сополимеры полиазолов второй группы. Так, полиэферы, содержащие оксадиазольные циклы, в отличие от полиоксадиазолов разрушаются при действии H_2SO_4 ¹²².

в. Термическая и термоокислительная стабильность. Термостойкость полиазолов оценивалась с помощью термогравиметрического анализа. Хотя между данными, полученными разными авторами, возможны некоторые расхождения, обусловленные различными условиями эксперимента, например различной скоростью нагрева, этот метод является достаточно надежным для получения сравнительных данных по термостойкости полиазолов (см. табл. 1—6 и рис. 4—7).

Из таблиц и рисунков видно, что все полиазолы, построенные из чередующихся азольных и фенильных ядер, характеризуются приблизительно одинаковым началом интенсивного разложения на воздухе в области 450—600°, а полиазолы, имеющие полиметиленовые или другие алифатические цепочки, как правило, разлагаются в области 300—400°.

Ряд полиазолов, например полибензимидазолы, содержащие ферроценовые или перфторметиленовые звенья, разлагаются при сравнительно низких температурах, что обусловлено особенностями их строения. Так, для полиперфторметиленбензимидазолов невысокая термостабильность обусловлена легкостью образования HF за счет фтора перфторметиленовой цепочки и водорода имидазольного кольца⁴⁸. В то же время, чистая перфторметиленовая молекула, например у политетрафторэтилена обладает превосходной термостойкостью.

В основу работы по термостойкости полимеров¹²³ положена теория «клетки». Исходя из этой теории, термостойкость определяется фазовым состоянием полимера и, следовательно, зависит от температуры плавления. Однако данные по полиазолам показывают, что это положение не всегда справедливо. Так, политиазолы на основе *o*-дифенила плавятся при 164—265°, политиазол на основе *p*-дифенила не плавится до 500°, хотя температура начала разложения у них одинакова и равна 500° (см. табл. 3).

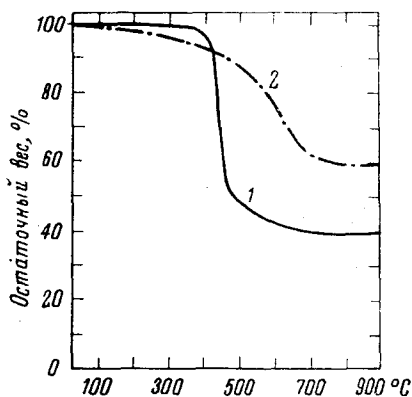


Рис. 6. Термогравиметрический анализ политиазолов на воздухе: 1 — № 14 табл. 3; 2 — № 8 табл. 3

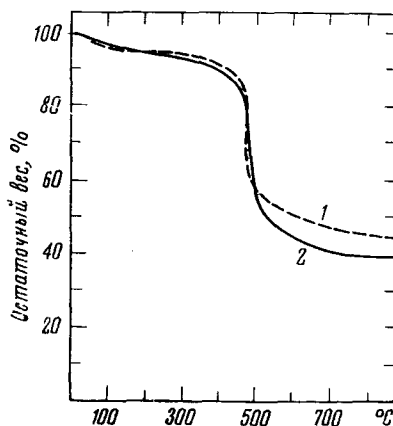


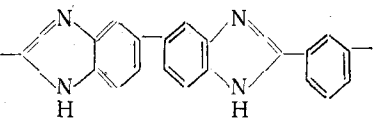
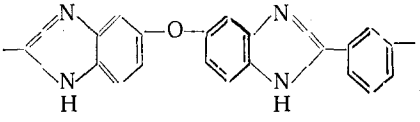
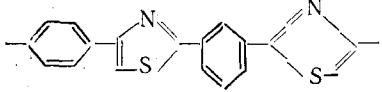
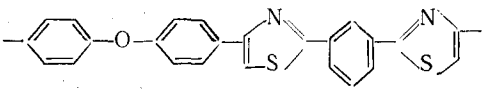
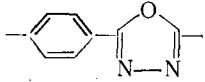
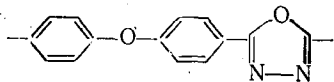
Рис. 7. Термогравиметрический анализ полиоксадиазолов на воздухе: 1 — № 13 табл. 5; 2 — № 14 табл. 5

2. Физические свойства

Растворимость. Проблема термостойкости полиазолов тесно связана с получением полимеров, имеющих удовлетворительные механические показатели и достаточную растворимость для того, чтобы из них можно было изготовить изделия. Часто полиазолы, имеющие чередующиеся азольные и фениленовые звенья, обладают недостаточной механической прочностью и растворимостью. Поэтому в молекулу полиазола вводят различные группы, которые, существенно не снижая термостойкость, увеличивают гибкость цепи или создают эффект внутренней пластификации. Наиболее успешным оказалось введение простых эфирных связей между фениленовыми звеньями. В табл. 9 приведены данные, показывающие влияние кислородного мостика на свойства полиазолов.

На примере полибензоксазолов Коршак с сотрудниками⁶⁰ показали, что введение в молекулы полимеров объемистых заместителей значительно улучшает их растворимость. Такие полибензоксазолы, обладая высокой термостойкостью, растворяются во многих органических растворителях: хлороформе, тетрахлорэтано, трикрезоле, бензиловом спирте, пиридине, диметилформамиде и др. Получение смешанных полимеров также приводит к улучшению растворимости. Однако в данном случае этот эффект несколько ниже, чем у линейных гетероцепных полимеров, например полиамидов. Так, у полиаминотриазола на основе себа-

ТАБЛИЦА 9

Структурная единица	Температура начала разложения, °C	Растворимость в			Примечание
		диметил-ацетамиде	диметил-формамиде	бензиловом спирте	
	500	+	×	—	
	500	+	+	+	
	500	—	—	—	Не образует пленок и волокон
	450 (в азоте)	—	—	—	Образует прочные пленки
	450	—	—	—	
	430	+	×	—	Образует пленки и волокна из раствора

циновой и азелаиновой кислот максимальная растворимость в этиловом спирте 8%²⁷, у полиамида на основе гексаметилендиамин и тех же кислот 100%¹²⁴, тогда как гомополиаминотриазолы и гомополиамиды на основе этих кислот в спирте нерастворимы.

Х. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАЗОЛОВ

Основным свойством, определяющим использование полиазолов, является их исключительная термостойкость. При этом нужно иметь в виду, что ароматические полиазолы являются более перспективными в этом отношении, чем алифатические, несмотря на то, что механические свойства у последних выше.

Первые блестящие результаты по применению ароматических полиазолов были достигнуты в случае использования полибензимидазолов в качестве высокотемпературных и конструкционных клеев, покрытий, высокотемпературных волокон, теплоизоляции и связующего для стеклопластиков^{122, 125-131}.

Марвел⁸ сообщил о волокно- и пленкообразующих свойствах полибензимидазола из 3,3'-диаминобензидина и дифенилизофталата. Не ориентированная пленка, полученная из раствора полимера и диметилсульфоксида, показала следующие свойства при 25°: предел прочности на растяжение 0,7 г/денье, удлинение 7%, модуль 35 г/денье. При 200° — предел прочности на разрыв 0,5 г/денье, удлинение 9%, модуль 15 г/денье. Нити, полученные из раствора после некоторой ориентации, имели прочность 4,5 г/денье и сохраняли ее на воздухе до 300°.

Алифатические полибензимидазолы при достаточной термостойкости обладают прекрасными механическими свойствами, позволяющими применять их в качестве пленок, волокон, клееных композиций и других целей. Так, изотропная пленка из 2,2'-октаметилен-5,5'-добензимидазола имеет предел прочности при растяжении 1200—1300 кгс/см², удлинение 18—20% и обладает хорошими диэлектрическими характеристиками. При ориентации прочность пленки достигает 5000 кгс/см²¹³².

Имеются сообщения о том, что имидазольные полимеры можно применять в качестве полупроводниковых материалов^{65, 133}.

В последнее время появились сообщения об использовании других ароматических полиазолов. В первую очередь это касается полиоксадиазолов^{134, 135}, из которых удалось получить волокно с прекрасной термостойкостью, химической стойкостью и хорошими механическими показателями. Волокно не изменяет своих свойств до 200°, а при 300° теряет лишь 40% прочности.

Политриазолы, как показали Холстен и Лиликвист¹⁰⁹, дают также прекрасные термостойкие нити и пленки. Этого следовало ожидать, поскольку алифатические аминотриазолы давно известны как прекрасные волокнообразующие материалы.

Большая работа по изучению структуры политриазолов^{71, 73} позволила получить продукты с удовлетворительными механическими свойствами и высокой термостойкостью, пригодные для изготовления пленок и волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, ГХИ, М., 1963, стр. 10.
2. J. K. Stille, T. R. Williamson, J. Polymer Sci., **2A**, 3867 (1964).
3. G. De Gaudemaris, B. Sillion, J. Preve, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 171.
4. Chem. Eng. News, **43**, 38 (1965).
5. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **3A**, 3549 (1965).
6. G. F. L. Ehlers, J. D. Ray, Там же, **2A**, 4989 (1964).

7. L. G. Picklesimer, T. F. Saunders, Там же, **3A**, 2673 (1965).
8. C. S. Marvel, *SPE Journal*, **20**, 220 (1964).
9. М. М. Котон, *Усп. химии*, **31**, 153 (1962).
10. М. М. Котон, *Пластмассы*, 1964, № 1, 1.
11. Разводовский, *Хим. и технол. полем.*, 1964, № 12, 62.
12. Разводовский, Там же, 1965, № 3, 63.
13. F. T. Wallenberger, *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **3**, 460 (1964).
14. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, *Усп. химии*, **33**, 1409 (1964).
15. K. C. Brinker, I. M. Robinson, *Ам. пат.*, 2895948 (1959); *С. А.*, **53**, 18552 (1959).
16. K. C. Brinker, D. D. Cameron, I. M. Robinson, *Ам. пат.*, 2904537 (1959); *РЖХим.*, 1811141 (1961); *С. А.*, **53**, 14582 (1959).
17. H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961).
18. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев, *ДАН*, **149**, 104 (1963).
19. А. А. Изынеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1963, 1828.
20. А. А. Изынеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, И. Ш. Алдарова, В. В. Курашев, Там же, 1963, 2019.
21. А. П. Крешков, Н. М. Алдарова, *Изв. вузов, Химия и хим. технол.*, **8**, 317 (1965).
22. W. Wrasidlo, H. H. Levine, *J. Polymer Sci.*, **2A**, 4795 (1964).
23. W. W. Moyer, jr., C. Cole, T. Anyes, Там же, **3A**, 2107 (1965).
24. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, *ДАН*, **163**, 116 (1965).
25. В. В. Коршак, *Химия высокомогл. соед.*, Изв. АН СССР, 1950, стр. 294.
26. В. В. Коршак, В. В. Голубев, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1946, 885.
27. В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, М. А. Школина, *Высокомол. соед.*, **1**, 1772 (1959).
28. I. Iwakura, K. Uho, I. Imai, *J. Polymer Sci.*, **2A**, 2605 (1964).
29. I. Imai, I. Taoka, K. Uno, I. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **83**, 167 (1965).
30. I. Imai, K. Uno, I. Iwakura, Там же, **83**, 179 (1965).
31. T. Kubota, R. Nakanishi, *J. Polymer Sci.*, **28**, 655 (1964).
32. А. Д. Максимов, В. В. Коршак, М. М. Тепляков, Тезисы докладов научно-техн. конф. аспирантов и молодых научн. раб. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1965, стр. 75.
33. K. Mitsuhashi, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **3A**, 1661 (1965).
34. H. Vogel, C. S. Marvel, Там же, **1**, 1531 (1963).
35. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. М. Дубнова, Е. М. Москвина, Е. И. Прохоровский, Е. Ф. Федорова, *Высокомол. соед.*, **7**, 305 (1965).
36. I. Iwakura, K. Uno, I. Imai, *Makromol. Chem.*, **77**, 33 (1964).
37. L. Plummer, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **2A**, 2559 (1964).
38. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, В. В. Курашев, *Высокомол. соед.*, **7**, 285 (1965).
39. R. T. Foster, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **3A**, 417 (1965).
40. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Г. П. Лопатина, *Высокомол. соед.*, **6**, 1251 (1964).
41. I. E. Mulvaney, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 541 (1961).
42. W. R. Bamford, I. Fordham, Symposium High Temperature Resistance and Thermal Degradation, 21st to 23rd, September, 1960, London.
43. T. E. Mulvaney, I. I. Bloomfield, C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **62**, 59 (1962).
44. Н. А. Адрова, Л. К. Прохорова, М. М. Котон, *ДАН*, **158**, 130 (1964).
45. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, *Высокомол. соед.*, **7**, 280 (1965).
46. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, М. А. Сурикова, *Авт. свид. СССР* 176398 (1965).
47. Л. Я. Якубович, Г. Г. Розанцев, Г. И. Браз, В. П. Базов, *Высокомол. соед.*, **6**, 838 (1964).
48. D. Burmeister, M. Sander, K. H. Bergert, *Makromol. Chem.*, **89**, 199 (1965).
49. E. Nyilas, A. H. Soloway, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2681 (1959).
50. M. I. S. Dewar, V. P. Kubba, R. Pettit, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3076.
51. R. L. Lestinger, I. B. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5411 (1958).
52. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, *Высокомол. соед.*, **1**, 670 (1959).
53. S. M. Naqvi, D. D. Perry, Synthesis of Improved Coating Additives, Quarterly Rep. No. 4, Contract No. AF 33 (657) 11145, August, 1964.
54. D. Harrison, I. T. Ralph, A. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1963, 2930.
55. Л. П. Ларина, А. А. Изынеев, Т. М. Фрунзе, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1965, 184.

56. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Г. И. Павлов, А. А. Изынеев, Авт. свид. СССР 170659 (1965).
57. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Высокомол. соед., **6**, 1394 (1964).
58. В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, ДАН, **159**, 630 (1964).
59. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомол. соед., **8**, 272 (1966).
60. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1912.
61. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, см.³², 76; Высокомол. соед., **8**, 1599 (1966).
62. P. M. Hergenrother, W. Wrasidlo, H. H. Levine, J. Polymer Sci., **A3**, 1665 (1965).
63. А. И. Киприянов, И. Л. Мушкало, ЖОХ, **32**, 4040 (1962).
64. G. P. Brown, S. Aftergut, J. Polymer Sci., **2A**, 1839 (1964).
65. R. McNeill, D. E. Weiss, D. Willis, Austral. J. Chem., **18**, 477 (1965).
66. H. Erlenmeyer, W. Büchler, Helv. chim. Acta, **29**, 1924 (1946); C. A., **41**, 2041 (1947).
67. H. Lehr, W. Guex, H. Erlenmeyer, Там же, **27**, 970 (1944); C. A., **39**, 1641 (1945).
68. I. E. Mulvaney, C. S. Marvel, J. Org. Chem., **26**, 95 (1961).
69. H. Inoue, M. Adachi, S. Fukui, E. Imoto, Kogyo Kagaku Zasshi, **63**, 1014 (1960).
70. D. T. Longone, H. H. Un, J. Polymer Sci., **3A**, 3117 (1965).
71. W. C. Sheehan, T. B. Cole, L. G. Picklesimer, Там же, **3A**, 1443 (1965).
72. I. M. Graven, T. M. Fisher, мл., Там же, **3B**, 35 (1965).
73. W. C. Sheehan, T. B. Cole, L. G. Picklesimer, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1455 (1965).
74. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, ДАН, **149**, 602 (1963).
75. V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. M. Berlin, J. Polymer Sci., **3**, **A**, 2425 (1965).
76. I. P. Shaefer, Y. L. Bertram, Там же, **3B**, 95 (1965).
77. E. W. Neuse, R. K. Grossland, Chem. a. Ind., **1965**, 2005.
78. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, ДАН, **152**, 1108 (1963).
79. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Г. Я. Смирнова, Высокомол. соед., **6**, 1195 (1964).
80. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. М. Берлин, А. П. Травникова, Тезисы докладов на совещании по химии β-дикарбонильных соединений, Рига, 1966, стр. 96.
81. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Высокомол. соед., **6**, 1078 (1964).
82. T. Unishi, M. Hasegawa, J. Polymer Sci., **3A**, 3191 (1965).
83. I. Iwakura, K. Uno, S. Naga, Там же, **3A**, 45 (1965).
84. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Б. В. Локшин, Высокомол. соед., **2A**, 87 (1967).
85. A. H. Frazer, W. Sweeney, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., **2A**, 1157 (1964).
86. C. I. Abshire, C. S. Marvel, Makromol. Chem. **44—46**, 338 (1961).
87. J. Sauer, R. Huisgen, H. I. Sturm, Tetrahedron, **11**, 241 (1960).
88. A. H. Fraser, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., **2A**, 1137 (1964).
89. A. H. Fraser, F. T. Wallenberger, Там же, **2A**, 1147 (1964).
90. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 726.
91. E. S. Krongauz, A. L. Pusanov, Abstracts of Scientific Communication Int. Symposium Macromol. Chem., Prague, 1965, стр. 185; В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, ДАН, **166**, 356 (1966).
92. А. П. Греков, С. А. Мамотенко, К. А. Корнев, Химия гетероцикл. соед., **1966**, 352.
93. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, ДАН, **166**, 356 (1966).
94. C. G. Overberger, S. Fujimoto, J. Polymer Sci., **3B**, 735 (1965).
95. W. Prichard, Ам. пат. 2395642 (1941); C. A., **40**, 4915 (1946).
96. I. W. Fisher, E. W. Wheatley, H. Bates, J. Appl. Chem., **4**, 212 (1954).
97. Сб. Итоги науки. Химические науки. 7. Химия и технология синтетических высокомолек. соед., Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 191.

98. Р. Рейнольдс, в кн. Волокна из синтетических полимеров, ИЛ, М., 1957, стр. 176.
99. М. А. Школина, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1959.
100. K. T. Potts, Chem. Rev., **61**, 87 (1961).
101. I. Iwakura, M. Makajima, E. Kitani, Makromol. Chem., **44—46**, 408 (1961).
102. H. Botes, I. W. Fisher, E. W. Wheatley, Ам. пат., 2512599 (1950); С. А., **44**, 9731 (1950).
103. H. Weidinger, I. Kranz, Ber., **96**, 1064 (1963).
104. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. Авт. свид. СССР 175652 (1965).
105. I. W. Fisher, E. W. Wheatley, Англ. пат. 693172 (1953); С. А., **48**, 1064 (1954).
106. I. W. Fisher, G. B. May, E. W. Wheatly, Англ. пат. 676785 (1952); С. А., **46**, 10691 (1952).
107. Th. Lieser, K. Kemmer, Ber., **84**, 4 (1951).
108. S. B. McFarlane, A. Miller, Ам. пат. 2615862 (1952); С. А., **47**, 6668 (1953).
109. I. R. Holsten, M. R. Lilyquist, J. Polymer Sci., **3A**, 3905 (1965).
110. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изыняев, Т. Н. Шишкина, Высокомо-
мол. соед., **6**, 901 (1964).
111. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изыняев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 2104.
112. I. Iwakura, K. Uno, M. Fukui, Makromol. Chem., **77**, 41 (1964).
113. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, М. А. Окуничко-
ва, Л. В. Быкова, М. И. Штильман, Высокомо-мол. соед., **1**, 1685 (1959).
114. А. П. Греков, С. А. Сухорукова, К. А. Корнев, Там же, **7**, 255 (1965).
115. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов. Авт. свид. СССР 180796
(1966).
116. Ch. J. Fox, J. Polymer Sci., **2A**, 267 (1964).
117. J. Preston, W. B. Black, Там же, **3B**, 845 (1965).
118. Н. А. Адрова, А. М. Дубнова, М. М. Котон, Е. М. Москвина,
Л. К. Прохорова, Программа XV конференции по высокомо-мол. соед., М., 1965,
стр. 14.
119. P. I. Flory, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2205 (1942).
120. M. M. Brubaker, D. D. Coftan, F. C. McGrew, Ам. пат. 2339237 (1944).
121. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черно-
мордик, ДАН, **147**, 1365 (1962).
122. Plast. Technol., **9**, 55 (1963).
123. Б. А. Долгоспоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Бе-
лоновская, ДАН, **120**, 783 (1958).
124. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 344.
125. Chem. Eng. News, **42**, 53 (1964).
126. Iron Age, **194**, 69 (1964).
127. Materials in Design Engineering, **58**, 5 (1963).
128. Space Aeronautics, **10**, 146 (1963).
129. H. H. Levine, Ind. Eng. Chem., **54**, 22 (1962).
130. Ind. Eng. Chem., **54**, 118 (1962).
131. Fibres Plastics, **22**, 125 (1961).
132. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Н. А. Адрова, М. М. Котов, Пласт. мас-
сы, **1965**, № 8, 34.
133. В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, В. В. Курашев, З. С. Смуткина,
Т. М. Фрунзе, Т. М. Хренкова, Высокомо-мол. соед., **7**, 1147 (1965).
134. Chem. Eng. News, **41**, 40 (1963).
135. A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., **2A**, 1171 (1964).

Московский химико-технологический ин-т
им. Д. И. Менделеева,
Бурятский комплексный научно-исследовательский
институт, Улан-Удэ