

УДК 541.6

## «ЛЕСТНИЧНЫЕ» И «ПАРКЕТНЫЕ» ПОЛИМЕРЫ

Ю. Е. Дорошенко

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	1346
I. Лестничные полимеры . . . . .	1347
А. Карбоциклолестничные полимеры . . . . .	1347
1. Лестничные алициклические полимеры . . . . .	1347
2. Лестничные ароматические полимеры . . . . .	1352
Б. Гетероциклолестничные полимеры . . . . .	1355
1. Лестничные полимеры, состоящие из кислородсодержащих гетероциклов . . . . .	1355
2. Лестничные полимеры, состоящие из азотсодержащих гетероциклов . . . . .	1357
3. Лестничные элементоорганические полимеры . . . . .	1368
4. Лестничные неорганические полимеры . . . . .	1371
II. Паркетные полимеры . . . . .	1372

## ВВЕДЕНИЕ

Строение молекул всех известных до настоящего времени полимеров схематически представлено на рисунке.

Полимеры типа 1, 3 и 6 изучаются в течение многих лет. В последние годы внимание исследователей все больше и больше привлекают полиме-

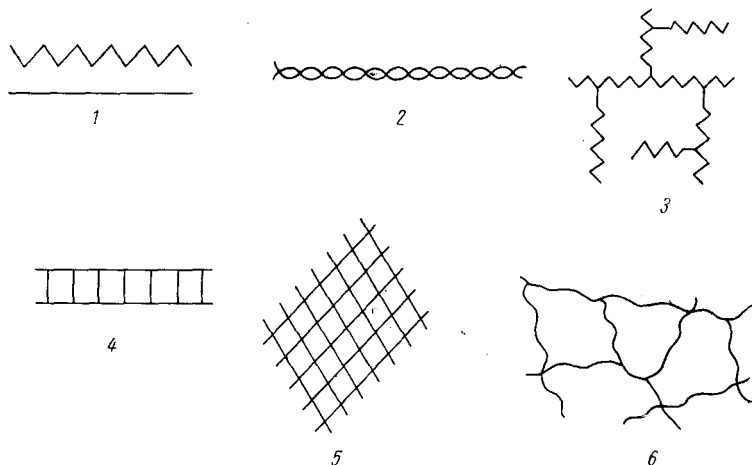


Схема строения различных полимеров: 1 — линейные полимеры, 2 — спираповый полимер, 3 — разветвленный полимер, 4 — «лестничный» полимер, 5 — «паркетный» полимер, 6 — трехмерный сетчатый полимер

ры, молекулы которых соответствуют трем остальным типам (2, 4, 5). И это не случайно, так как регулярно расположенные циклические звенья придают полимеру исключительно высокую устойчивость к действию температуры, радиации и к агрессивным средам. В особенности это относится к ароматическим системам.

Типы структур 4 и 5 характеризуются, в отличие от других, присутствием конденсированных регулярных циклических систем. Строение этих циклических систем напоминает либо веревочную лестницу, отсюда и название «лестничные полимеры», либо паркет, в случае образования идеальной сетчатой структуры («паркетные полимеры»).

В настоящем обзоре кратко рассмотрены эти два типа макромолекулярных структур.

## 1. ЛЕСТНИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

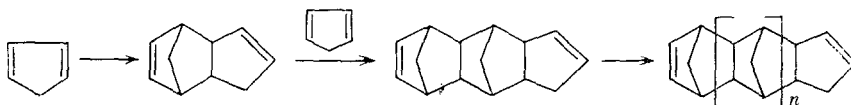
Циклы лестничных полимеров построены либо только из углеродных атомов (карбоциклолестничные полимеры), либо, наряду с углеродом, содержат гетероатомы различных элементов, например, кислорода, азота, фосфора и др. (гетероциклолестничные), либо вообще не имеют углерода. К последнему типу относятся неорганические или элементоорганические полимеры, циклы которых содержат атомы кислорода, чередующиеся с атомами кремния, титана и других элементов, имеющими органические или неорганические заместители.

### А. Карбоциклолестничные полимеры

Эта довольно значительная группа лестничных полимеров может содержать циклы двух типов: 1) алициклические или гидроароматические и 2) ароматические. Поскольку способы получения лестничных полимеров этих двух типов, а также свойства их существенно отличаются, эти две группы рассмотрены отдельно.

#### 1. Лестничные алициклические полимеры

Давно известным представителем лестничных полимеров с пятичленными карбоциклами является полициклопентадиен. Циклопентадиен легко образует при комнатной температуре димер, а при длительном нагревании циклопентадиена Штаудингеру<sup>1</sup> удалось получить три-, тетра-, пентациклопентадиен и более высокомолекулярные продукты. Полимеризация происходит по реакции Дильса — Альдера<sup>2-4</sup> следующим путем:



С увеличением молекулярного веса температура плавления резко возрастает. Так, ди-, три-, тетра- и пентамер имеют т. пл. 32, 60, 190 и 270°, соответственно, а полимеры с большим молекулярным весом размягчаются с разложением при 373°. Тетрациклопентадиен легко растворим в бензоле, пентациклопентадиен — очень плохо, а более высокомолекулярные продукты совершенно нерастворимы в бензоле<sup>1</sup>.

Большой теоретический и практический интерес представляют циклические полимеры бутадиена, изопрена и их производные.

Хороший обзор по циклизованному каучуку дан в работах Веерсена<sup>5, 6</sup>, который внес ценный вклад в изучение структуры, свойств и методов получения этого полимера.

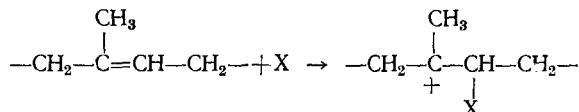
Харрис<sup>7</sup> первый сообщил о получении нерастворимого продукта циклизации натурального каучука при обработке бензольного раствора последнего серной кислотой. Позднее Кирхгоф<sup>8</sup> и Штаудингер<sup>9</sup> обнару-

жили, что при действии серной кислоты на каучук физические и химические свойства его сильно изменяются. Штаудингер<sup>9</sup> получил твердый, хрупкий продукт, имеющий ту же брутто-формулу, что и исходный каучук. Фишер<sup>10</sup> разработал технологию получения циклизованного каучука. Смесь каучука, серной кислоты и кизельгура (или окиси титана) нагревали и перемешивали при 130°. Кроме серной кислоты, были с успехом использованы также ароматические сульфокислоты.

Брузон, Себрелл и Калверт<sup>11</sup> циклизовали каучук в растворе, используя для этой цели такие катализаторы Фриделя — Крафта, как  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

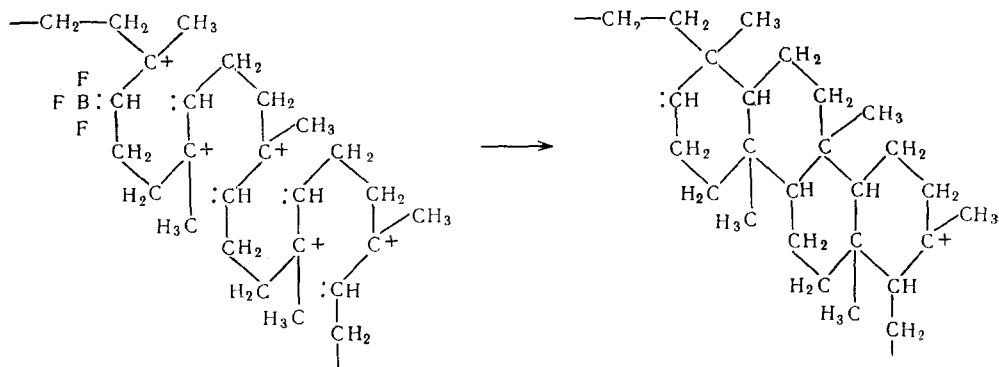
Было замечено, что циклизация происходит при действии электрофильных реагентов<sup>12</sup> или при нагревании<sup>13</sup>. Штаудингер<sup>14</sup> показал, что циклизованный каучук можно получить, исходя из гидрохлорированного каучука при продолжительном нагревании раствора последнего в толуоле в присутствии хлористого цинка. С этой целью можно также применять гидробромированный или гидроиодированный каучуки.

Веерсен<sup>5</sup> предложил механизм инициирования и роста цепи при циклизации каучука, согласно которому вначале происходит взаимодействие двойной связи с акцептором электронов ( $\text{H}^+$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ):



где  $\text{X} = \text{H}^+$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ .

Образовавшийся карбониевый ион, в свою очередь, реагирует как акцептор со следующей двойной связью:



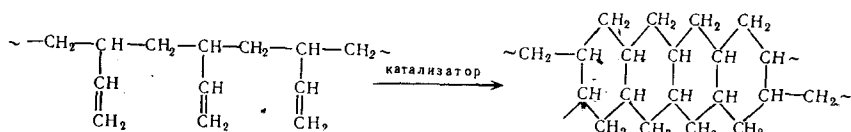
Таким путем образуются макромолекулы с конденсированными шестичленными циклами. По мнению Веерсена<sup>5</sup>, вероятность взаимодействия между различными макромолекулами очень мала, и циклизованный каучук представляет собой совокупность конденсированных шестичленных циклов, разделенных короткими или длинными полиизопреновыми участками. При увеличении степени циклизации материал становится все более твердым и при достаточно большом содержании циклических групп приобретает хрупкость. Полимеры, у которых при циклизации исчезает от 60 до 80% двойных связей, имеют т. разм. 50—80°<sup>6</sup>. Циклизованный полимер устойчив к действию 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 50%-ного

NaOH при комнатной температуре, однако быстро окисляется при действии кислорода из-за наличия третичного атома водорода.

В последние годы имел место значительный прогресс в области синтеза полимеров с применением катализаторов ионного типа. Не остались без внимания и диеновые мономеры. При этом, как выяснилось, химическая природа, состав и количество ионного катализатора оказывают существенное влияние на структуру, свойства и выход полимеров, полученных из диенов с сопряженными двойными связями. Было установлено, что при полимеризации диенов в присутствии четыреххлористого титана и металлоорганических соединений возможно образование нерастворимых продуктов<sup>15-19</sup>.

При полимеризации изопрена в присутствии триэтилалюминия и четыреххлористого титана при молярном отношении компонентов катализатора менее 0,8 (в особенности при 0,3) образуется большое количество геля<sup>17</sup>. Аналогичный эффект был обнаружен в случае каталитической системы триизобутилалюминий — четыреххлористый титан<sup>17, 18</sup>. Полимеризация бутадиена в растворителе при молярном отношении триизобутилалюминия к четыреххлористому титану 1,25 и менее также приводит к получению продуктов, не растворимых в горячем ксилоле<sup>19</sup>.

Исследуя полимеризацию изопрена в растворе бензина при комнатной температуре в присутствии изоамилнатрия и четыреххлористого титана при их эквимолекулярном соотношении, Кропачева, Долгопоск и другие<sup>16</sup> получили два вида полимеров: растворимый в бензине эластомер и нерастворимый аморфный порошок. Аналогичные продукты образуются и при полимеризации дивинила. С увеличением количества четыреххлористого титана возрастает выход нерастворимого твердого полимера. При соотношении изоамилнатрия и четыреххлористого титана, равном 1 : 3, образуется только твердый полимер. Твердый полибутадиен размягчается и начинает разлагаться около 400°. Такая высокая температура размягчения обусловлена циклическим строением полимера, получаемого по следующей схеме:



Исследуя процессы изомеризации натурального каучука, Долгопоск с сотрудниками<sup>15, 16, 20-22</sup> показали, что диэтилалюминийхлорид, триэтилалюминий, алюминийэтил-ди-(2-фенилбутил), триизобутилалюминий, этилалюминийдихлорид, а также четыреххлористый титан и хлористый водород вызывают химические изменения полимеров, сопровождающиеся уменьшением ненасыщенности в результате внутримолекулярной циклизации. Аналогичное явление наблюдается при действии алкилмагниихалогенидов на раствор 1,4-полибутадиена<sup>21</sup>.

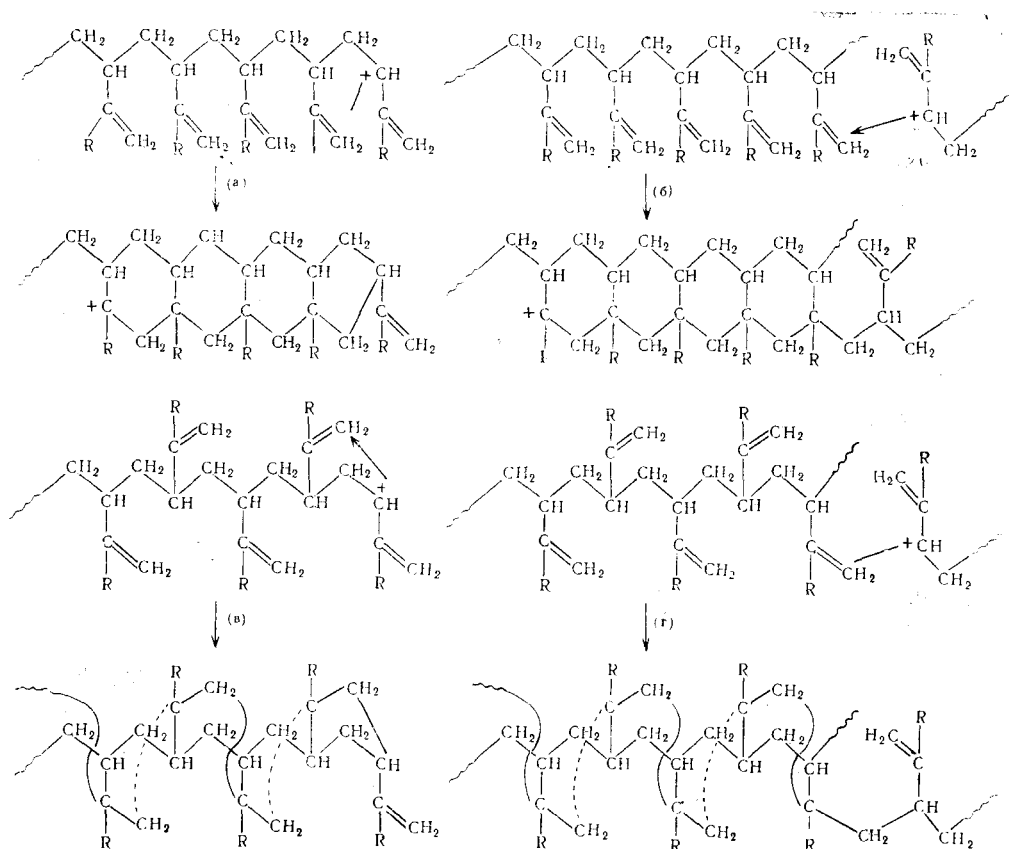
Циклополимеры бутадиена и изопрена, полученные непосредственной полимеризацией мономеров с помощью алкилалюминийдихлорида или четыреххлористого титана<sup>21</sup>, имеют температуры размягчения 420 и 370° соответственно.

Циклополимеризацию изопрена в присутствии этилалюминийдихлорида подробно исследовали Кесслер, Штолька и Мах<sup>23</sup>.

Гейлорд и ряд чехословацких исследователей опубликовали интересные работы, посвященные изучению полициклизации диеновых мономеров с сопряженными двойными связями, а также циклизации стереорегу-

лярных полимеров диенов<sup>24-27</sup>. Так, при полимеризации бутадиена, изопрена и хлоропрена с помощью реагента Гриньяра и четыреххлористого титана при молярном отношении  $Mg/Ti < 2$  (особенно при  $Mg/Ti = 0,5-1$ ), а также при полимеризации бутадиена и хлоропрена с триэтилалюминием и четыреххлористым титаном при молярном отношении  $Al/Ti \leq 0,5$  Гейлорд, Кесслер и другие<sup>24, 25</sup> получили нерастворимые порошкообразные полимеры, спектры которых сходны с ИК спектрами циклизированных *транс*-1,4-, *цис*-1,4- и 3,4-полиизопренов. Эти исследователи предполагают, что циклические структуры образуются в процессе полимеризации из 1,2-полимеров, а не в результате действия катализатора на первоначально образовавшиеся линейные цепи. Полученные продукты, содержавшие еще определенную часть линейных структур, были полностью циклизированы при действии серной кислоты на суспензию полимеров в толуоле.

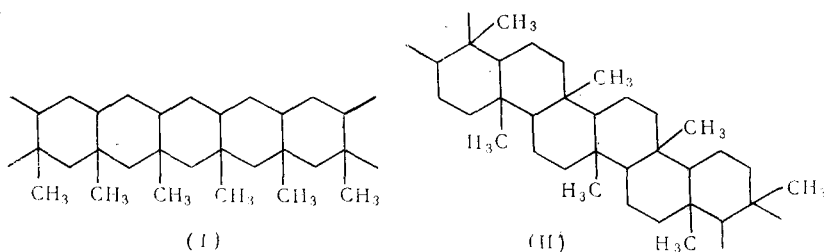
Предложен следующий механизм циклополимеризации диенов с сопряженными двойными связями. Поскольку галогенид металла присутствует в значительном количестве, полимеризацию можно считать катионной. На первой стадии происходит 1,2-изотактическая или 1,2-синдиотактическая полимеризация (3,4-изотактическая или 3,4-синдиотактическая в случае изопрена или хлоропрена). Иницирование полициклизации может происходить двумя способами: 1) при взаимодействии конца растущей цепи с двойной связью предпоследнего звена (а, в); 2) при взаимодействии растущей цепи с двойной связью другой цепи (б, г).



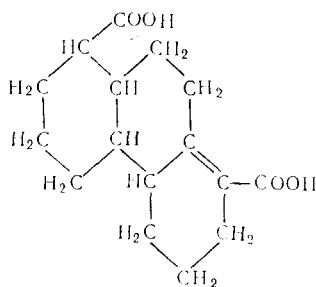
Таким образом, в случае изотактического полимера образуется плоская лестничная структура, а в случае синдиотактического полимера — спиральная, причем одна цепь закручена вокруг другой и соединяется с последней при каждом третьем атоме углерода.

Характерной особенностью циклополимеров является высокая термостойкость. Температуры разложения циклополиизопрена, циклополибутадиена и циклополихлоропрена <sup>24, 25</sup> составляют соответственно 370, 405 и 422°.

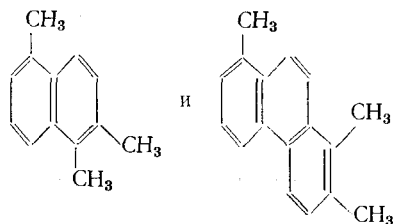
На основании проведенных исследований, главным образом при изучении ИК спектров циклополимеров изопрена и циклизированных стереорегулярных полимеров изопрена, Кесслер, Водехналь и Штолька <sup>27</sup> пришли к выводу, что полициклические лестничные системы могут быть двух типов: пергидроантраценового (I) и пергидрофенантренового (II):



Определенными доводами в пользу существования полимеров пергидрофенантренового типа являются результаты работ Шелтона и Ли <sup>28</sup>, которые выделили при окислении циклического полибутадиена дикарбоновую кислоту следующего строения:



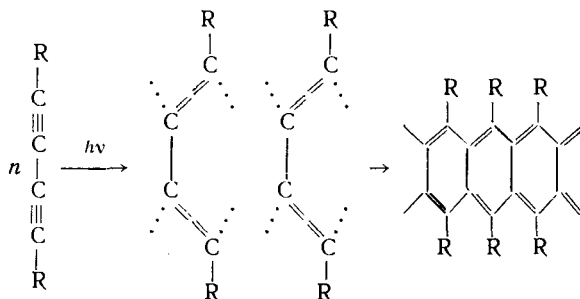
а также Валленбергера <sup>29</sup>, получившего при ароматизации полимера изопрена 1,2,5-триметилнафталин и, по-видимому, 1,2,8-триметилфенантрен:



Применение циклизованного каучука для технических нужд весьма перспективно. Его можно с успехом использовать в качестве наполнителя для натурального и синтетического каучуков<sup>6, 30-32</sup>; при этом улучшаются свойства получаемых продуктов и облегчается технология переработки. Циклизованный каучук применяют для изготовления красок<sup>6, 32</sup>, покрытия бумаги<sup>6, 32</sup>, ткани<sup>32</sup> и т. п.

## 2. Лестничные ароматические полимеры

Большой интерес представляют ароматические лестничные полимеры, полученные Больманом<sup>33, 34</sup> при фотополимеризации полиацетиленов. Так, дека-4,6-диин-1,10-диол  $[\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{C}:\text{C})_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}]$ , а также его диуретан образуют на свету красные нерастворимые полимеры. Если диуретан нагревать ниже температуры плавления, то образуется красный полимерный продукт, при быстром же нагревании выше температуры плавления соединения плавится без изменения цвета и не полимеризуется при 250°. Это, по мнению Больмана, указывает на то, что для осуществления полимеризации молекулярные цепочки полиина должны быть расположены параллельно. В связи с этим представляется следующая схема полимеризации диина с сопряженными тройными связями:

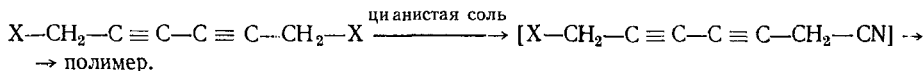


При действии световой энергии  $\pi$ -электронные пары тройной связи разрушаются, и происходит полимеризация по типу диенового синтеза. Реакция протекает только в кристаллическом мономере, но не в растворе и не в расплаве.

В ИК спектре полимеров в области поглощения ароматических углеводов наблюдаются нерезкие пики, в то время как ни тройные, ни изолированные двойные связи в спектре не были обнаружены.

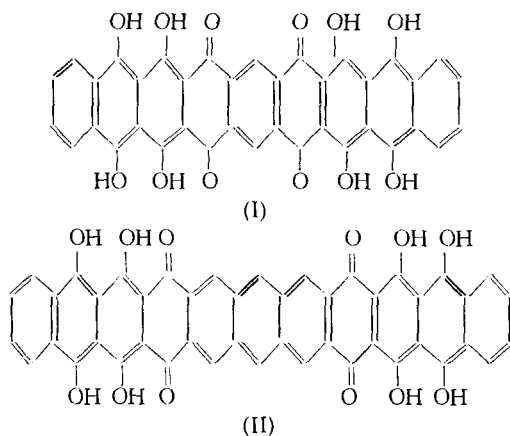
Согласно рентгеноструктурному анализу полимеры являются аморфными веществами<sup>33</sup>.

При попытке синтезировать 1,6-дициано-2,4-гексадин Ли<sup>35</sup> получил химически инертные, высокоплавкие ( $>600^\circ$ ) полимерные продукты, похожие на «кирпичную пыль». Ли исходил из дигалоид-, дитозил- и диоксигексадинов и цианистого натрия или цианистой меди. Полимеризация протекает следующим путем:



Хотя Ли не приписывает определенной структуры этому полимеру, все же, по его мнению, он может иметь конденсированные ароматические ядра, напоминающая в этом отношении структуры типа термообработанного полиакрилонитрила или графита.

При взаимодействии диангидридов тетракарбоновых ароматических кислот (пиромеллитовой и антрацентетракарбоновой) с гидрохинизарином в присутствии хлористого алюминия Маршалль<sup>36</sup> получил многоядерные конденсированные ароматические системы, которым он приписывает следующее строение:

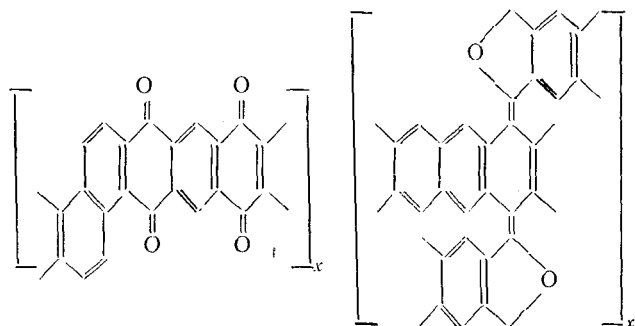


Эти соединения были синтезированы при нагревании 1 моля диангида с 2 молями гидрохинизарина до 310—320° в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса. Продукт (I) представляет собой буро-фиолетовое вещество, нерастворимое в щелочах и органических растворителях, способное кристаллизироваться из слегка дымящей серной кислоты при постепенном разбавлении. Продукт (II) также не растворим в щелочах и органических растворителях и кристаллизуется подобно продукту (I).

Для изучения механизма проводимости полупроводниковых материалов Поль и Энгельгардт<sup>37</sup> синтезировали полимеры, исходя из различных аценов (нафталин, антрацен, фенантрен, пирен, хризен, перилен, дибензпирен, пицен) и ангидридов ароматических кислот (фталевой и пиромеллитовой) в присутствии хлористого цинка или хлористого алюминия. (Были также получены полиацены по Вюрцу — Фиттигу из 1,2,4,5-тетрабромбензола при взаимодействии его со сплавом Na и K.) Пиромеллитовый диангидрид или фталевый ангидрид тщательно перемешивали с хлористым цинком и различными аценами и нагревали при 256 или 306° в течение 24 часов. Полученные полимеры представляли собой черные неплавкие нерастворимые продукты. Выходы, в расчете на смесь диангида с аценом, составляли 5—50%. Согласно элементарному анализу, полимеры содержат приблизительно 2 молекулы ацена на каждую молекулу пиромеллитового диангида, при учете потери 2 молекул воды. Удалось получить полимеры с числом ароматических ядер до 14. При этом было обнаружено уменьшение сопротивления с возрастанием доли исходного ацена.

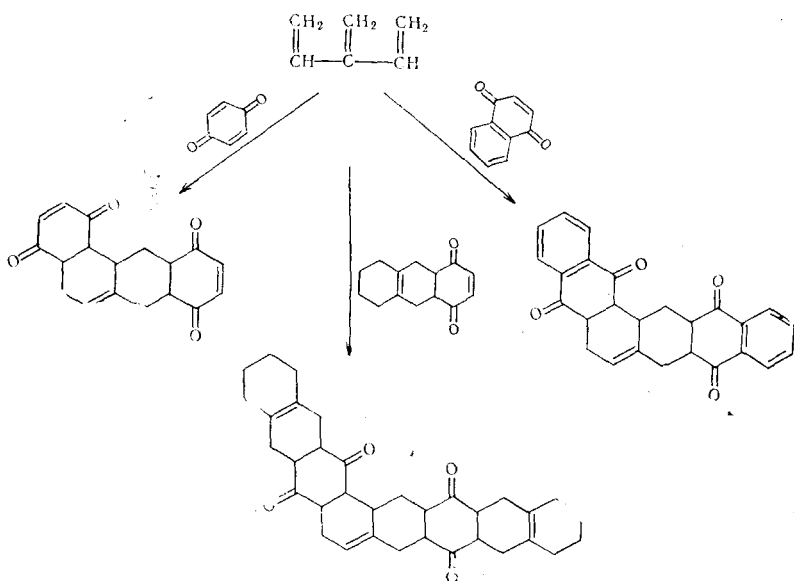
По мнению Поля и Энгельгардта<sup>37</sup>, возможны два механизма реакций. Один приводит к получению кето- или хинонных групп, а второй — к лактонным структурам:



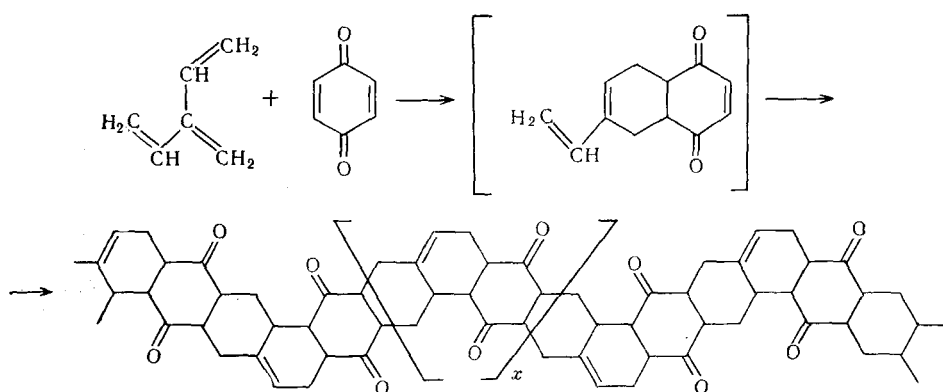


Однако, по аналогии с работами многих исследователей, они считают, что большей частью образуются кето- или хинонные, а не лактонные структуры, хотя и не исключены побочные реакции хинонных групп.

Весьма интересный способ получения хинонов гидрированных аценов разработали Бейли и Экономи<sup>38</sup>, исходя из 2-винилбутадиена и моно-, ди- и трехъядерных хинонов. Толуольные растворы 2-винилбутадиена и соответствующего хинона смешивают и выдерживают 24 часа при комнатной температуре, после чего кипятят 24 или 48 часов. По охлаждении выпадают кристаллические продукты. В основе синтеза этих соединений лежат следующие реакции:



Эта довольно оригинальная разновидность диенового синтеза была несколько позднее использована для получения лестничных полимеров<sup>39</sup> из 2-винилбутадиена и бензохинона, взятых в эквимолекулярном соотношении. Раствор смеси 2-винилбутадиена и бензохинона в хлороформе выдерживали при комнатной температуре 4 дня, а затем кипятили 24 часа, после чего большую часть растворителя отгоняли и продолжали кипячение в течение 48 часов в присутствии тетрахлорэтана до образования коричневого осадка. Было получено два продукта: полимер, размягчающийся при 340—400°, практически нерастворимый во всех холодных, но растворимый в горячих растворителях с молекулярным весом, по-видимому, ~2000 и растворимый полимер, размягчающийся при 170—200° с молекулярным весом 440. Первому полимеру приписывают следующую лестничную структуру<sup>39</sup>:



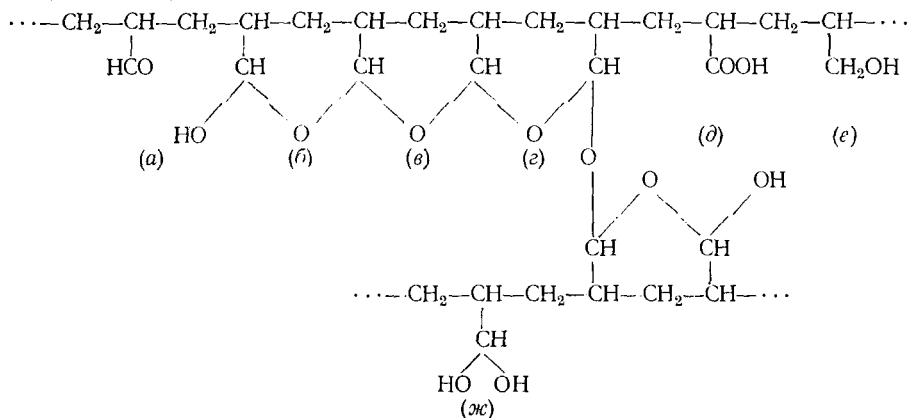
### Б. Гетероциклолестничные полимеры

Гетероциклические лестничные полимеры представляют собой многочисленную группу высокомолекулярных соединений. В их макромолекулах мы встречаем гетероциклы, состоящие из атомов углерода и содержащие один, два и более атомов других элементов, например кислорода и азота. К этому же типу принадлежат многие элементоорганические и неорганические полимеры, совсем не содержащие углерода или содержащие его только в боковых цепях.

#### 1. Лестничные полимеры, состоящие из кислородсодержащих гетероциклов

Полиакролеин, получающийся при самопроизвольной полимеризации акролеина, впервые описал Редтенбахер<sup>40</sup> в 1843 г. Этот полимер был назван «дисакрилом». «Дисакрилы» представляют собой бесцветные хлопьевидные или порошкообразные вещества, не имеющие определенной температуры плавления и разлагающиеся при температурах выше 220°<sup>42</sup>.

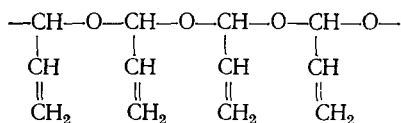
Систематические исследования полимеров акролеина были проведены Шульцем<sup>41</sup>. Полиакролеины, полученные им по радикальному механизму, а также полиакролеины, образующиеся при самопроизвольной полимеризации (также идущей по радикальному механизму), представляли собой полимеры винильного типа, построенные по типу «голова к хвосту». Однако альдегидные группы полимеров могут реагировать друг с другом, образуя циклы. В соответствии с химическими свойствами и результатами исследования ИК спектров Шульц приписывает таким полимерам следующее строение<sup>41</sup>:



Альдегидные группы могут находиться в свободном состоянии (*a*), в гидратированной (*ж*), эфирной (*в*) и промежуточной (*б*) форме. Гидроксильные группы гидратированных альдегидных групп могут образовывать поперечные связи (*г*). При определенных условиях они разрушаются, полимеры приобретают растворимость и реагируют как полиальдегиды.

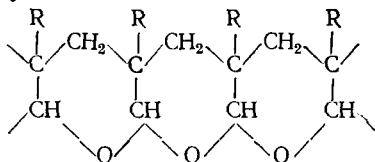
В присутствии металлического натрия полимеризация акролеина в кипящем бензоле, как показали Андреева и Котон<sup>43</sup>, происходит в положении 1,4.

По данным Шульца<sup>44</sup> полимеризация акролеина в присутствии различных анионных катализаторов и эфирата трехфтористого бора приводит к получению полимера следующего строения:



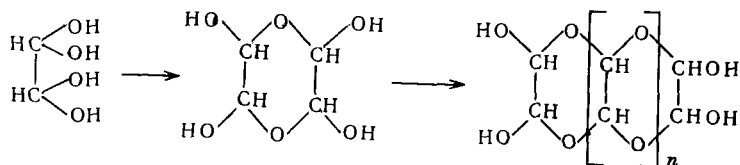
Андреева, Котон и Ковалева<sup>45</sup> проводили полимеризацию акролеина и  $\alpha$ -метилакролеина при температурах от  $-20$  до  $-40^\circ$  в присутствии  $\text{BF}_3$ , содержание которого составляло  $\sim 1,5$  мол. % в случае акролеина и  $2,5$ — $3$  мол. % — в случае  $\alpha$ -метилакролеина. В стеклообразном полиакролеине, полученном в этих условиях, не обнаружено свободных альдегидных групп. Он нерастворим в органических растворителях, растворяется в сернистой кислоте и разлагается при температуре  $\sim 270^\circ$ .

Полимер  $\alpha$ -металакролеина несколько более термостоек, чем полиакролеин, в отличие от которого он не растворим в большинстве органических растворителей и лишь набухает в сернистой кислоте. Учитывая свойства этих полимеров, авторы<sup>45</sup> приписывают им следующую полициклическую структуру:



где  $R = \text{H}$  или  $\text{CH}_3$ .

При полимеризации глиоксаля получается белый твердый продукт, водные растворы которого представляют собой смесь гидратных форм, способных переходить одна в другую<sup>46, 47</sup>:



где  $n = 3$ — $4$ .

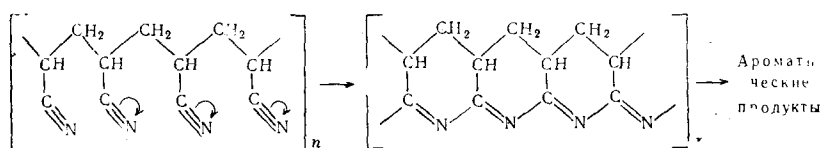
Окамура и другие<sup>48</sup> исследовали полимеризацию глиоксаля под действием  $\gamma$ -облучения при  $-196$ ,  $-78$  и  $0^\circ$ . Степень превращения после 65-часового облучения составляла  $23,9$ ;  $42,2$  и  $60,6\%$  соответственно. В ИК спектрах полимера обнаружено поглощение, соответствующее  $\text{C—O—C}$ - и  $\text{C—H—C}$ -связям, и отсутствует поглощение карбонильной группы. Полимеры отличаются неплавкостью и нерастворимостью. При  $222^\circ$  за 10 минут разлагается  $45\%$  полимера.

## 2. Лестничные полимеры, состоящие из азотсодержащих гетероциклов

Большинство исследователей считает, что при термообработке полиакрилонитрила образуется полимер лестничного типа. Исследованию термического превращения полиакрилонитрила и свойств полученных продуктов посвящено довольно много работ. В настоящем обзоре будут кратко рассмотрены лишь некоторые из них.

При термообработке полиакрилонитрильного волокна Хоутц<sup>49</sup> получил термостойкий материал, выдерживающий кратковременное нагревание в пламени горелки, и первый приписал ему полициклическую структуру.

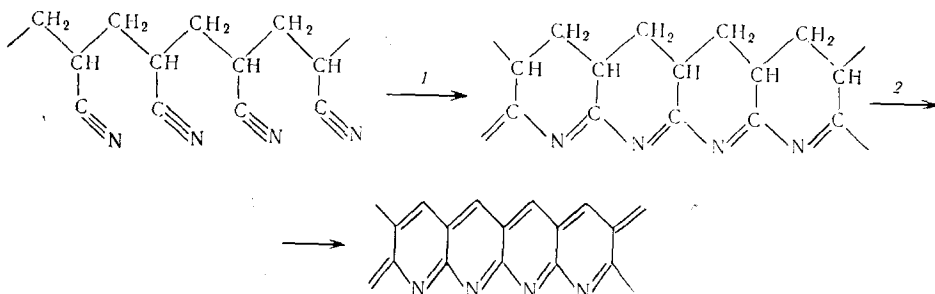
Бэрлант и Парсонс<sup>50</sup> нагревали образцы полиакрилонитрила в диапазоне температур от 200 до 320° в атмосфере азота и исследовали их ИК спектры. Процесс полициклизации представляется следующим образом:



Эта схема объясняет большое содержание азота в прогретом полимере и постепенное, почти полное исчезновение нитрильных групп, с одновременным появлением сопряженных С—N-связей. При температурах ниже 300° ароматизация происходит медленно, тогда как при более высоких температурах легко образуются ароматические продукты.

Топчиев и сотрудники<sup>51</sup> показали, что при термообработке волокна или порошка полиакрилонитрила можно получить материалы, обладающие полупроводниковыми свойствами и электронной проводимостью. Количество электронов с неспаренными спинами составляет  $10^{18}$ — $10^{19}$  на 1 г вещества. После термообработки полупроводниковый материал можно использовать при гораздо более высокой температуре, чем, например, германий, так как при 300° полимер еще не разлагается. Предварительное облучение полиакрилонитрила  $\gamma$ -лучами с последующей термообработкой приводит к резкому возрастанию концентрации электронов с неспаренными спинами по сравнению с необлученным полимером.

На основании изучения ИК спектров поглощения Топчиев и сотрудники<sup>52</sup> считают, что термическое превращение полиакрилонитрила происходит в две стадии:



Процесс внутримолекулярной циклизации, обусловленной переходом связи  $\text{C} \equiv \text{N}$  в связь  $\text{C} = \text{N}$ , завершается в основном до 270°. При более

высоких температурах идет процесс дегидрирования, приводящий к образованию связей  $C=C$ . Условия термического превращения оказывают большое влияние на электрофизические свойства полупроводников. Так, термообработка полиакрилонитрила в атмосфере аммиака под давлением на два порядка повышает проводимость его по сравнению с образцами, обработанными при том же температурном режиме, но в атмосфере инертного газа.

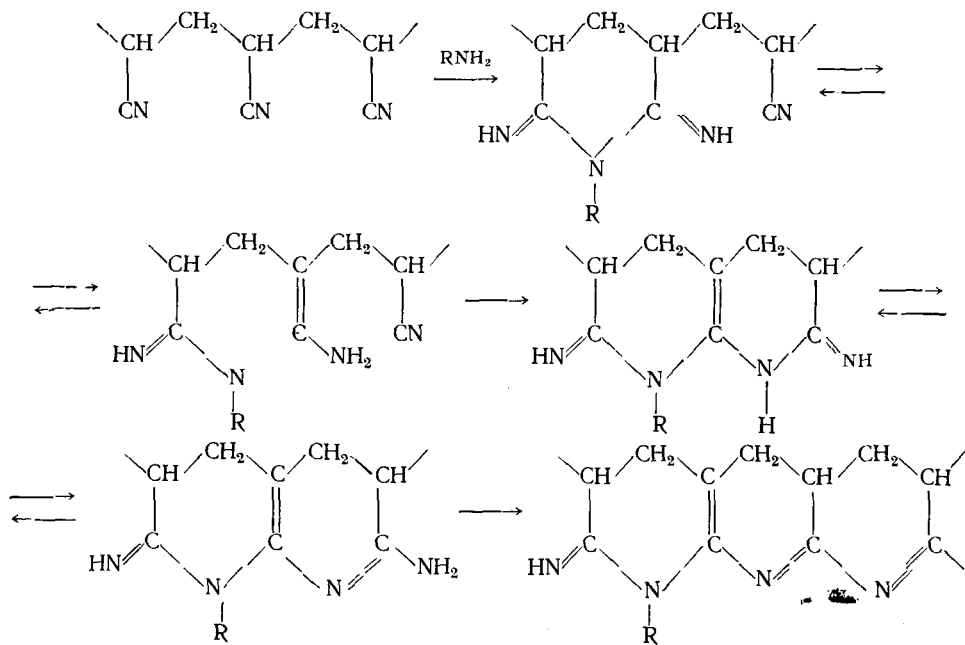
Восбург<sup>53</sup> детально изучил условия получения огнестойкого волокна и ткани из циклизованного полиакрилонитрила. Он нагревал полимер на воздухе выше  $160^\circ$  и установил, что логарифм времени реакции обратно пропорционален температуре реакции. Наиболее важными параметрами в этом процессе являются время нагревания, температура, структура ткани и атмосфера, в которой происходит реакция. Оптимальная концентрация кислорода составляет 15—20%. Полученная таким путем ткань значительно превосходит по термостойкости все остальные. При  $900^\circ$  материал полностью разрушается за 3 часа.

Драбкин с сотрудниками<sup>54</sup> исследовали процессы, происходящие в полиакрилонитриле при нагревании. Авторы<sup>54</sup> изучали спектры поглощения полиакрилонитрила после нагревания его в вакууме  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст.

Айрапетянц и другие<sup>55</sup> исследовали зависимость электрофизических свойств полиакрилонитрила (в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.) от температуры для образцов полимера, подвергавшихся термообработке от  $520$  до  $730^\circ$ .

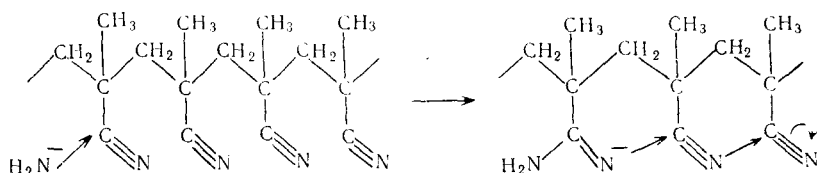
Многие авторы<sup>56-61</sup> считают, что появление окраски у полиакрилонитрила и полиметакрилонитрила обусловлено образованием полициклических конденсированных систем. Этот процесс ускоряется в присутствии оснований или органических кислот.

Так, Лакомб<sup>56</sup> установил, что нагревание полиакрилонитрила в течение 1 часа при  $100^\circ$  в присутствии небольшого количества основания приводит к появлению желтой окраски у полимера. Для объяснения этого явления Лакомб предлагает следующую схему:



Разбавленные минеральные кислоты гидролизуют конденсированные циклы, что приводит к почти полному исчезновению окраски<sup>56</sup>.

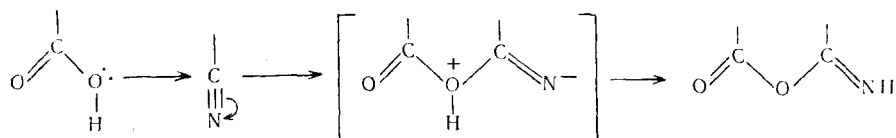
Овербергер, Пирс и Мейес<sup>57</sup> исследовали полимеризацию метакрилонитрила в присутствии лития и аммиака при  $-75^{\circ}$ . Появление окраски у полимера, по их мнению, связано со следующими реакциями:



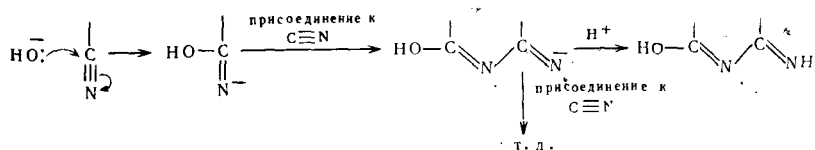
Рост цепи осуществляется благодаря взаимодействию имин-аниона с нитрильной группой.

Липатников<sup>58</sup> также объясняет возникновение окраски у полиметакрилонитрила при полимеризации мономера в присутствии перекиси бензоила под давлением ( $6000 \text{ кгс/см}^2$ ) при температурах  $\geq 100^{\circ}$  образованием конденсированных пиридиновых циклов.

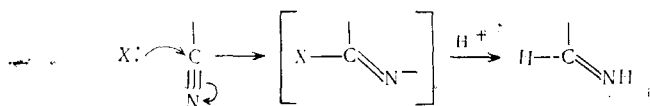
Исследуя появление окраски у полиметакрилонитрила<sup>59-62</sup> и полиакрилонитрила<sup>62</sup>, Грасси пришел к выводу, что этот процесс связан в значительной степени с наличием карбоксильных групп, инициирующих процесс полимеризации:



Карбоксильные группы обычно присутствуют в полимере, поскольку мономер содержит в качестве примеси метакриловую кислоту. Однако инициировать циклизацию могут и другие соединения, не обязательно находящиеся в цепи полимера<sup>60</sup>. При этом эффективность инициирования кислотами типа  $\text{RCOOH}$  сильно зависит от природы  $\text{R}$ . Чем сильнее выражены электронацепторные свойства  $\text{R}$ , тем труднее происходит инициирование<sup>61</sup>. Аналогичная зависимость наблюдается для фенолов. Инициирование щелочами происходит следующим путем:



Суммируя результаты наблюдений изменения окраски у полиметакрилонитрила и полиакрилонитрила, Грасси<sup>61</sup> дает обобщенный механизм инициирования полициклизации:



Таким образом, начало реакции сводится к атаке нитрильной группы нуклеофильными реагентами. При этом более сильными нуклеофильными реагентами являются  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  и т. д., менее сильными — карбоновые кислоты и фенолы. Все эти соединения, по существу, являются основаниями Льюиса.

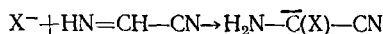
Отмечая много общего в поведении полиакрилонитрила и полиметакрилонитрила при термообработке, Грасси<sup>62</sup> вместе с тем указывает и на два существенных различия. Во-первых, в отсутствие нуклеофильных реагентов полиметакрилонитрил не изменяет цвета ниже  $200^\circ$ , тогда как чистый полиакрилонитрил окрашивается с определенной скоростью, которая не уменьшается после тщательной очистки мономера. Этот факт объясняется наличием в молекулах полиакрилонитрила атомов водорода у третичного углерода, способных инициировать полициклизацию. В молекулах же полиметакрилонитрила группа  $\text{>C—H}$  отсутствует. Во-вто-

рых, даже интенсивно окрашенный полиметакрилонитрил не утрачивает растворимости, тогда как полиакрилонитрил быстро становится нерастворимым. Это объясняется тем, что в случае полиакрилонитрила процесс роста цепи, благодаря более плотной упаковке макромолекул, происходит путем сшивания последних (propagation crosslinking)<sup>62</sup>.

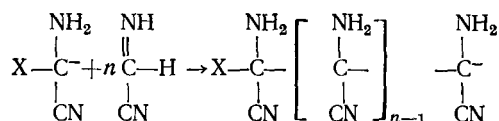
Кеннеди<sup>63</sup> считает, что, помимо ионных реакций, протекающих при термообработке полиакрилонитрила, следует учитывать и процессы радикального типа.

Низова, Паталах и Паушкин<sup>64</sup> синтезировали полиацетиленнитрил, структура которого, по существу, ничем не отличается от структуры, описанной термообработанному полиакрилонитрилу. Полученный полимер представляет собой темноокрашенный порошок, не растворимый в обычных органических растворителях и хорошо растворимый в концентрированных кислотах. Он не плавится и не разлагается до  $450^\circ$  и отличается узким сигналом ЭПР, характерным для полисопряженных систем. Количество неспаренных электронов составляет  $10^{18}$ — $10^{19}$  на 1 г. ИК спектры подтверждают предполагаемое строение полимера и содержат полосу поглощения, характерную для полисопряженных связей  $\text{—C=N—}$ . ИК спектры свидетельствуют о том, что длительное нагревание в вакууме до  $300^\circ$  практически не влияет на химическое строение полимера.

Фелькер<sup>65</sup> дал обзор литературы, посвященной полимеру синильной кислоты, и синтезировал этот полимер анионной полимеризацией  $\text{HCN}$  в водном растворе. Полимерная синильная кислота представляет собой темно-коричневые аморфные хлопья, не растворяющиеся без химических изменений ни в одном из растворителей. При действии водной щелочи отщепляется аммиак, а при действии концентрированной азотной кислоты образуются газообразные азотсодержащие соединения. Полимер ограниченно растворим в других разбавленных минеральных кислотах. Он термически устойчив до  $200^\circ$ , при более высокой температуре отщепляются  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и амин. Иницирование полимеризации осуществляется путем взаимодействия аниона с димером синильной кислоты:

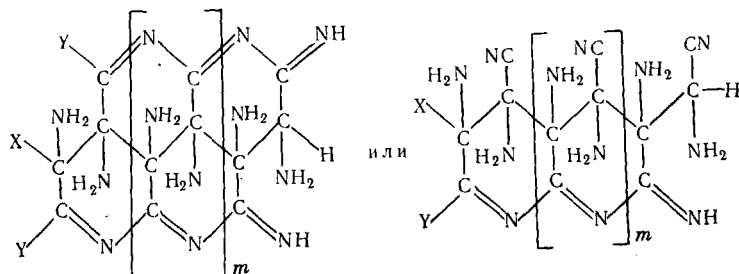


Рост цепи происходит при взаимодействии димера кислоты с образовавшимся анионом:

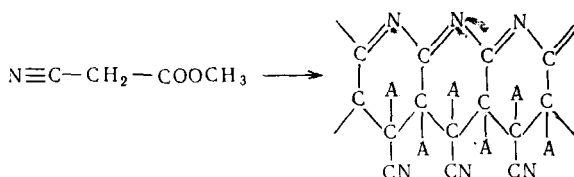


Обрыв цепи происходит в результате присоединения катиона (обычно протона) к полимерной молекуле.

Фелькер<sup>65</sup> считает, что в процессе полимеризации из-за стерических трудностей нитрильные группы занимают *транс*-положения, что приводит к образованию полициклических структур:



Путем полирекомбинации Коршак и Сосин<sup>66</sup> получили полимер, исходя из метилцианоацетата:

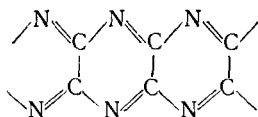


где  $A = -COOCH_3$ .

Полирекомбинация сопровождается полимеризацией нитрильных групп с образованием системы сопряженных связей  $-C=N-$  в конденсированных шестичленных циклах. В ИК спектрах полимера обнаружено поглощение, характерное для связей  $-C=N-$ , а также для нитрильных и эфирных групп. Мол. вес. полимера 7200, т. разм. 500°. Продукт обладает полупроводниковыми свойствами. В спектрах ЭПР обнаружен сигнал (7 эрст); количество электронов с неспаренными спинами составляет  $10^{18}$  на 1 г. Аналогичную структуру (с конденсированными азотсодержащими гетероциклами) имеют также полимеры на основе малонитрила<sup>67</sup>, адипонитрила<sup>67, 68</sup>, бензилцианида<sup>67</sup>, а также смешанные полимеры на основе метилцианоацетата и бензилцианида<sup>69</sup>.

Беркамшоу<sup>70</sup> опубликовал обзор работ, посвященных полимерам циана  $(CN)_2$ , полученным различными способами, где сообщает результаты синтеза и изучения свойств полимера — парациана, образующегося при поликонденсации оксамида в твердой фазе под давлением при 250—300°.

Парацян содержит сопряженные двойные связи и не имеет свободных нитрильных групп; молекулы полимера состоят из конденсированных пиразиновых циклов:



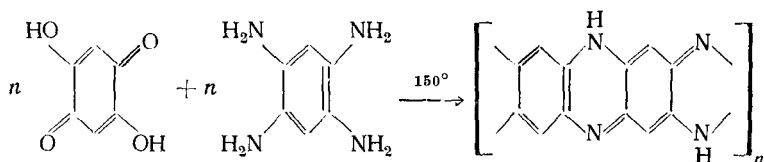
Парацян нерастворим в воде и большинстве органических растворителей, но растворим в неорганических кислотах. Полимер выдерживает



нагревание в вакууме при 450°. Сильное нагревание его на воздухе приводит к разложению с образованием углекислого газа. Давыдов, Раскина и Кренцель<sup>71</sup> исследовали зависимость полупроводниковых свойств парацана от температуры.

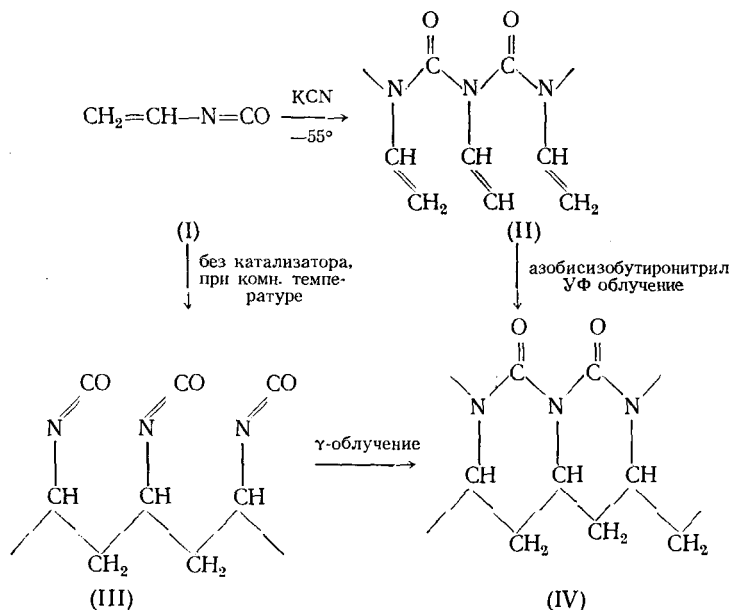
Ряд полимеров с сопряженной системой связей  $—C=N—$  был получен Паушкиным с сотрудниками<sup>72</sup> при нагревании (400°) в автоклаве амидов и аммонийных солей моно- и дикарбоновых кислот в присутствии  $ZnCl_2$ . Полимеры представляли собой неплавкие нерастворимые порошки, от темно-коричневого до черного цвета, обладающие очень высокой термостойкостью. Потери в весе при нагревании их до 800° составляют всего 7—12%. ИК спектры этих продуктов совпадают со спектрами полимеров, полученных полимеризацией соответствующих нитрилов. Электрофизические свойства полученных полимеров были исследованы в диапазоне 20—300°.

Совсем недавно, при нагревании (150°) эквивалентных количеств 2,5-диокси-*p*-бензохинона и 1,2,4,5-тетрааминобензола в диметилацетамиде, гексаметилфосфорамиде или полифосфорной кислоте, Стилл и Майнен<sup>73</sup> получили лестничные полихиноксалины:



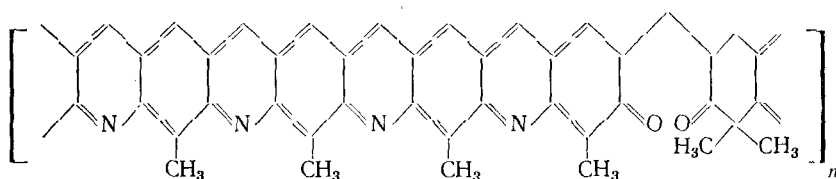
Полимеры образуют с диметилацетамидом весьма устойчивые соединения, разлагающиеся лишь в вакууме при длительном нагревании. Удаление растворителя из ассоциата приводит к получению нерастворимого полимера. Результаты термогравиметрических испытаний показали, что структура полимера, очевидно, не является полностью лестничной.

Овербергер с сотрудниками<sup>74</sup> получили лестничный полимер винилизоцианата по следующей схеме:

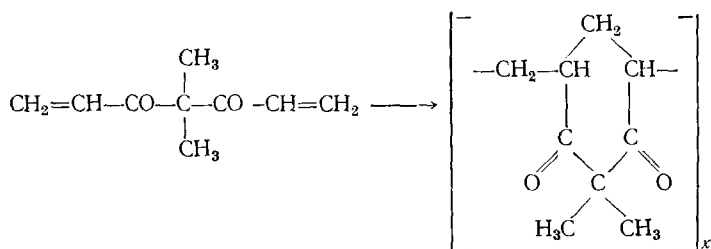


Полимер (IV) растворим в растворителях с высокой диэлектрической постоянной. Характеристическая вязкость раствора его в пиридине равна 0,45. Т. разл. 385—390°. Строение промежуточных продуктов (II, III) и полимера (IV) доказано с помощью ИК спектров.

Де Винтер и Марвел<sup>75</sup> синтезировали лестничный полимер, молекулы которого построены из чередующихся конденсированных ароматических ядер пиридина и толуола:



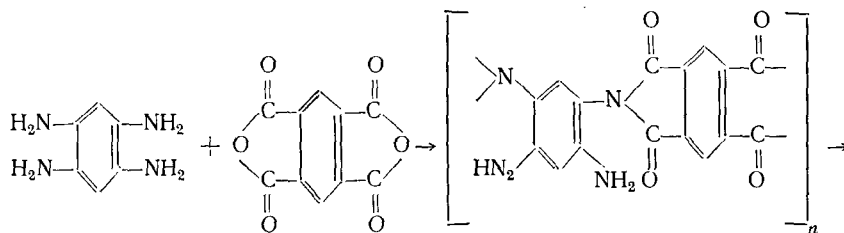
Сначала при полимеризации в растворе 4,4-диметил-1,6-гептадиен-3,5-диона в присутствии азобисизобутиронитрила при 65° был получен полимер, содержащий в цепи шестичленные циклы:

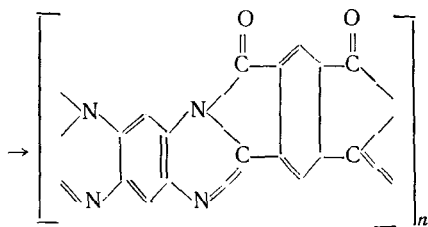


Затем, в сильно щелочной среде в него были введены оксимные группы (приблизительно по одной группе на каждый цикл). После тщательной дегидратации полиоксима получался лестничный полимер (структура которого приведена выше), растворимый в горячем хинолине, диметилсульфоксиде и диметилацетамиде. Термогравиметрические испытания показали, что при нагревании от 300 до 500° полимер теряет в весе ~20%; в дальнейшем вплоть до 900° наблюдается незначительное изменение веса.

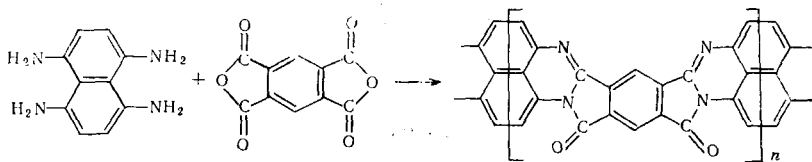
Недавно на основе ароматических тетрааминов и ароматических тетракарбоновых кислот или их диангидридов<sup>76-80</sup> были получены новые термостойкие лестничные полимеры.

Доуэнс и Марвел<sup>76</sup> синтезировали такие полимеры из 1,2,4,5-тетрааминбензола и диангидрида пиромеллитовой кислоты:





Для поликонденсации с диангидридом пиромеллитовой кислоты, кроме 1,2,4,5-тетрааминобензола, они использовали также 1,4,5,8-тетрааминонафталин:



На модельных соединениях Доуэнс и Марвел обнаружили, что характер промежуточных продуктов зависит от условий проведения конденсации, и пришли к выводу, что для получения приведенных выше лестничных структур процесс следует проводить при медленном повышении температуры ( $2^\circ/\text{мин.}$ ). Поликонденсацию осуществляли в расплаве или растворе в токе азота<sup>76</sup>. В расплаве реакция начинается при  $105\text{--}110^\circ$ , однако внутримолекулярная циклизация происходит лишь при  $140\text{--}150^\circ$ . Полимеры с наибольшим молекулярным весом были получены при эквимолекулярном соотношении исходных продуктов; при молярном отношении ангидрида к амину, большем 1, выход полимера возрастает, но молекулярный вес уменьшается.

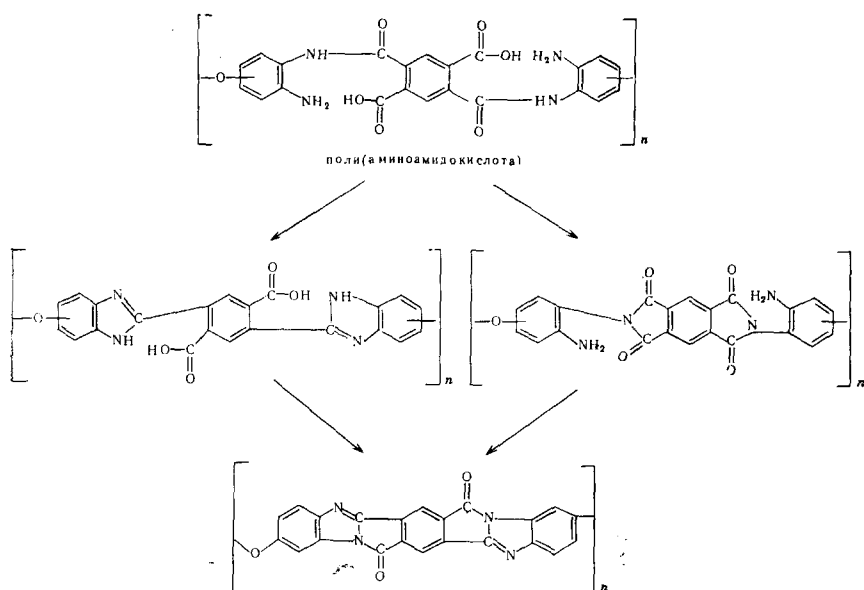
Полимер на основе 1,2,4,5-тетрааминобензола получен при постепенном нагревании смеси амина с диангидридом до  $220^\circ$ , с последующим нагреванием при  $300^\circ$  в вакууме в течение 3 часов. Выход 86%. Приведенная вязкость 0,25%-ного раствора в концентрированной серной кислоте равна 0,3. Для синтеза этого полимера можно использовать в качестве растворителя полифосфорную кислоту<sup>76</sup>, что дает возможность применять стабильный тетрагидрат тетраамина, вместо легко окисляющегося амина и, кроме того, позволяет получать полимеры с таким же выходом (86%) и высоким молекулярным весом. Характеристическая вязкость полимера на основе 1,2,4,5-тетрааминобензола, измеренная в концентрированной серной кислоте, равна 1,10.

Полимер на основе 1,4,5,8-тетрааминонафталина был получен в растворе диметилового эфира диэтиленгликоля с выходом 60%. Он имел приведенную вязкость 0,25%-ного раствора в концентрированной серной кислоте — 0,41.

Было установлено, что в растворителе реакция между тетраамином и диангидридом происходит по существу при комнатной температуре и является слабо экзотермической; при этом в качестве промежуточного продукта образуется поли(аминоамидокислота)<sup>77, 78</sup>.

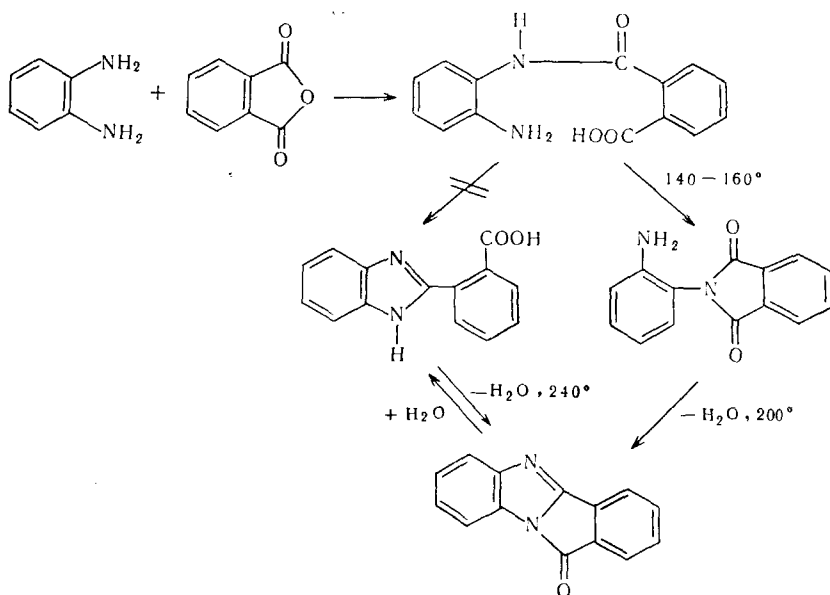
Исходя из данных ИК спектроскопии, Белл<sup>78</sup> предлагает схему 1 образования циклов при взаимодействии диангидрида пиромеллитовой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира.

Схема 1



Таким образом, согласно Беллу<sup>78</sup>, в процессе циклизации полимерной аминокислоты образуются как имидные, так и бензимидазольные циклы. Однако при изучении конденсации *o*-фенилендиамина с фталевым ангидридом при нагревании последних до 160° в течение 30 мин. Коулсон, Михель и Пауфлер<sup>79</sup> установили, что образуется только фталимидный цикл и не наблюдается образования бензимидазольного цикла (см. схему 2).

Схема 2

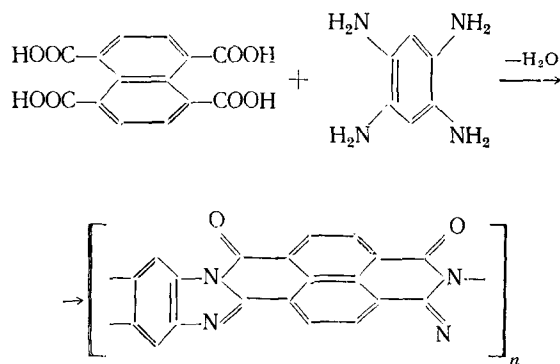


Этот вывод был подтвержден результатами, полученными с помощью ЯМР и ИК спектроскопии, а также сопоставлением температуры плавления N-(*o*-аминофенил)фталимида с литературными данными. Полученный имид при нагревании до 200—210° превращается в бензоилбензимидазол (см. схему 2). Причем этот последний продукт не может образоваться из 2-(*o*-карбоксифенил)бензимидазола ниже 240—250°, что является дополнительным доказательством схемы циклизации, приведенной Коулсоном с сотрудниками<sup>79</sup>.

Лестничные полимеры этого типа, названные «пирронами»<sup>77</sup>, представляют собой окрашенные вещества, не плавящиеся ниже 400°. Они не растворимы в обычных органических растворителях, но растворяются в концентрированной серной кислоте<sup>76</sup>. Термогравиметрические испытания показали, что в инертной атмосфере (азот) «пирроны» термостойки до 450—500°. На воздухе они довольно быстро окисляются при 350—400°<sup>76</sup>, однако не воспламеняются при действии огня. Пирроны весьма устойчивы к действию радиации<sup>78</sup>.

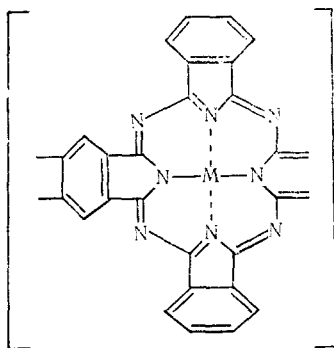
Возможность получения при синтезе «пирронов» растворимых промежуточных продуктов облегчает технологию изготовления термостойких пленок, покрытий, клеев, нитей и пластиков на их основе<sup>77, 78</sup>.

Поликонденсацией 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 1,2,4,5-тетрааминобензолом в полифосфорной кислоте при нагревании до 220° в атмосфере азота Вэн Дьюзен<sup>80</sup> получил новые термостойкие полимеры, которые по своему строению близки к «пирронам»:



Однако, в отличие от последних, имидный цикл этих полимеров является шестичленным. Они представляют собой темноокрашенные продукты, частично растворимые в серной, полифосфорной кислоте, сульфокислотах, а также в водных растворах щелочей. Полимер, полученный при температуре ~100°, имеет приведенную вязкость 0,3. Полимеры, полученные при более высоких температурах, очень плохо растворимы, но имеют аналогичные ИК спектры. Эти продукты отличаются очень высокой термостойкостью, при нагревании на воздухе потеря в весе начинается не ниже 400°, а в атмосфере азота — около 600°.

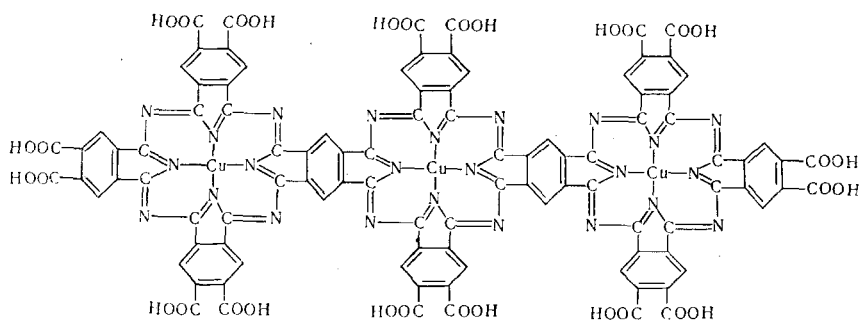
В настоящее время синтезированы фталоцианиновые полимеры, характеризующиеся наличием сложных азотсодержащих полициклических структур. Отдельные представители таких полимеров могут образовывать лестничные системы. Так, при нагревании пиромеллитовой кислоты, фталевого ангидрида, мочевины и хлорида меди до 200° Марвел<sup>81</sup> получил полимеры, которые, возможно, имеют следующее строение:



Цвет полимеров изменяется от голубовато-зеленого до зеленовато-черного. Они растворимы в диметилформамиде, устойчивы к нагреванию на воздухе до  $350^\circ$  и горят с большим трудом.

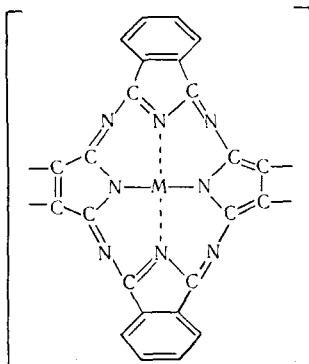
Растворимые фталоцианиновые полимеры получили Фелмайер и Вольф<sup>82</sup>, а также Берлин с сотрудниками<sup>83</sup> при поликонденсации пиромеллитовой кислоты с мочевиной и однохлористой медью. Фелмайер исследовал электрические свойства этих окрашенных в черный цвет продуктов и нашел, что энергия активации проводимости таких полимеров уменьшается с ростом числа конденсированных циклов. Полимеры, полученные Берлиным, представляли собой порошки сине-зеленого цвета, не растворимые в диметилформамиде, но растворимые в концентрированной серной кислоте, с  $M=3000-4000$ . Были исследованы магнитные и электрофизические свойства этих полимеров, а также их термостабильность. Количество парамагнитных частиц составляло  $5 \cdot 10^{21}$  на 1 г. Полимеры были устойчивы на воздухе до  $350^\circ$ .

Дринкард и Бейлар<sup>84</sup>, получившие фталоцианиновые полимеры из диангидрида пиромеллитовой кислоты, мочевины и  $\text{CuCl}_2$  при  $180^\circ$  в присутствии катализатора (молибдат аммония или  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) приписывают им следующую структуру:



Максимальный молекулярный вес полученных полимеров был равен 4000, что соответствует шести фталоцианиновым единицам.

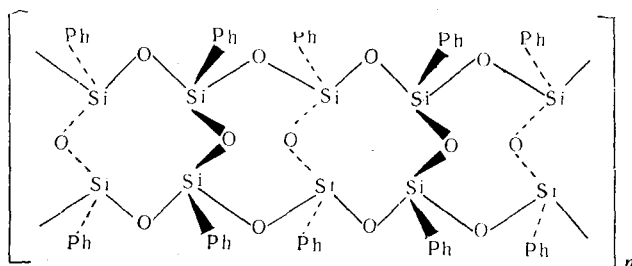
Как показал Берлин с сотрудниками<sup>85</sup>, при взаимодействии эквимолькулярной смеси ацетилацетоната меди, тетрацианэтилена и фталонитрила образуется сополимерное хелатное соединение, имеющее, вероятно, следующее строение:



### 3. Лестничные элементоорганические полимеры

В 1939 г. Котон<sup>86</sup> сообщил о кремнийорганических полимерах, полученных поликонденсацией фенил-, бензил-, а также  $\alpha$ -нафтилсилантриола. Эти полимеры рекомендовалось использовать в качестве теплостойких электроизоляционных материалов.

При равновесной щелочной поликонденсации фенилсилантриола, в толуоле, ксилоле или диметиловом эфире диэтиленгликоля Браун с сотрудниками<sup>87</sup> получил недавно лестничные полимеры, которым было приписано следующее строение:

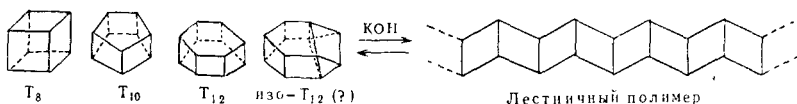


Полимер, полученный при гидролизе фенилтрихлорсилана с последующей поликонденсацией в толуоле, имел  $\bar{M}_n = 14\,000$  и  $\bar{M}_w = 26\,000$ , с «наиболее вероятным» молекулярно-весовым распределением. Между величинами  $\lg[\eta]$  и  $\lg \bar{M}_w$  фракций этого полимера существует крутая линейная зависимость ( $a=0,92$ ), что характерно для вытянутого жесткого полимера. При использовании малых количеств растворителя (например 5—30%) можно получить полимер с молекулярным весом порядка нескольких миллионов. Однако при  $\bar{M}_w > 2 \cdot 10^5$  наблюдается разветвление цепей<sup>87</sup>. Аналогичные продукты были синтезированы Спрангом и Гунтером<sup>88</sup> при основном гидролизе фенилтриэтоксисилана. Эти продукты имели несколько больший молекулярный вес и более узкое молекулярно-весовое распределение, чем полимер, синтезированный Брауном.

Браун считает<sup>89</sup>, что трифункциональный продукт образует вначале синдиотактическую цепь  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  с боковыми фенильными группами при каждом атоме кремния. Затем эта цепь реагирует с другой цепью, образуя «одномерную» лестничную структуру, приведенную выше.

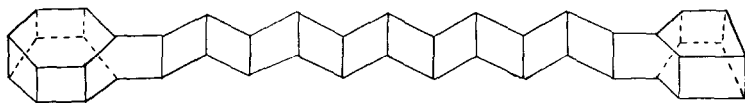
Детально изучив влияние условий равновесия на природу получающихся продуктов, Браун<sup>90</sup> при поликонденсации фенилсилантриола показал, что в разбавленных растворах (5%) образуются олигомеры клеткообразного строения, при 5—70% — низкомолекулярный линейный лестничный полимер, при 85—95% — высокомолекулярный лестничный полимер и при 100% — лестничный гель. Все эти продукты могут переходить друг в друга при изменении концентрации раствора.

В общем виде равновесие между олигомерами и полимером представляется следующим образом:



где  $T = \text{RSiO}_{1,5}$ .

В виде чистых кристаллов были выделены фенил —  $T_8$ , —  $T_{10}$  и  $T_{12}$ . В связи с тем, что у низкомолекулярного продукта отсутствуют не вступившие в реакцию силанольные группы, а спектры подтверждают наличие на концах цепей циклов, сходных с  $T_{10}$  или  $T_{12}$ , полимеру было приписано следующее строение:



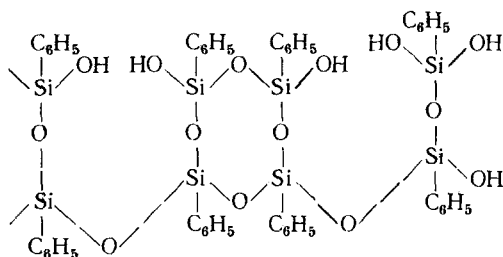
Повышение температуры равновесия приводит к возрастанию доли клеткообразных соединений. При 250° и концентрации полимера >80% в макромолекулах появляются разветвления, что сопровождается уменьшением концентрации клеткообразных соединений.

На основании результатов изучения свойств растворов, рентгенографических исследований ориентированных образцов, исследования ИК и УФ спектров и расчета углов между связями Браун<sup>87, 90</sup> пришел к выводу, что продукт поликонденсации фенилсилантриола является лестничным полимером с *цис*-синдиотактическим строением двойной цепи.

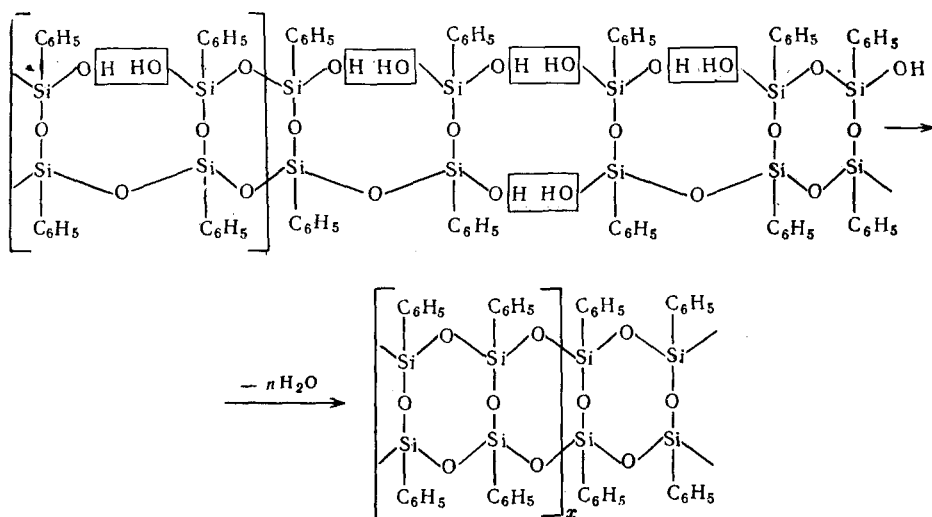
Рассмотренные выше кремнийорганические лестничные полимеры исследовали также Павлова, Пахомов и Твердохлебова<sup>91, 92</sup>. Они синтезировали лестничные полимеры, используя в качестве растворителей бензол, толуол, ксилол и динил. Все полученные полимеры, имеющие высокую температуру стеклования (~300°), были разделены на 6—10 фракций. Близкие значения температуры стеклования для всех четырех полифенилсилоксанов свидетельствуют о том, что условия получения не оказывают существенного влияния на их структуру. Мало влияют условия получения и на степень полидисперсности полифенилсилоксанов. Так, в ряду: бензол, толуол, ксилол и динил отношение  $M_w/M_n$  равняется 1,82; 2,15; 2,50 и 2,70 соответственно.

В работе<sup>91</sup> предложен следующий механизм образования лестничных полифенилсилоксанов. Вначале при гидролизе фенилтрихлорсилана образуются низкомолекулярные полимеры, у которых имеются свободные гидроксильные группы:





затем происходит дальнейшая внутренняя и межмолекулярная конденсация:



Полифенилсилсесквиоксаны получили также Андрианов с сотрудниками<sup>93</sup> путем полимеризации кристаллического октамера  $(C_6H_5SiO_{1,5})_8$  в растворителе (дифенилоксид, нитробензол и др.) в присутствии 0,05% щелочи с последующим удалением растворителя и нагреванием при 250—270°. Полимеры имеют температуру стеклования более 300°.

В работе<sup>92</sup> изучали свойства разбавленных бензольных растворов полифенилсилсесквиоксанов и показали, что при  $M$ , равном от 10 000 до 50 000, полифенилсилсесквиоксаны представляют собой в растворе короткие палочки, а начиная с 50 000 и до 2 700 000 — клубки. Зависимость между характеристической вязкостью и молекулярным весом полимеров имеет следующий вид:

$$[\eta] = 1,305 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,29} \quad (M = 10\,000 \div 50\,000);$$

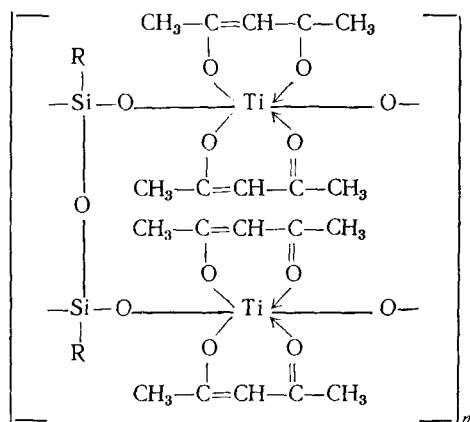
$$[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,634} \quad (M = 50\,000 \div 2\,700\,000).$$

Были рассчитаны также среднеквадратичные расстояния между концами цепей макромолекул и гибкость цепей.

Лестничные полифенилсилсесквиоксаны представляют собой неплавкие продукты, способные, однако, растворяться в бензоле, тетрагидрофуране, хлороформе и метилхлориде<sup>87, 89</sup>. Из растворов можно получать пленки, которые можно ориентировать в набухшем состоянии. Полимеры более устойчивы к гидролизу, чем обычные силиконы, и имеют большую прочность на разрыв, чем у силиконов неупорядоченного строения (281—422 кгс/см<sup>2</sup>). Они обладают очень хорошими диэлектрическими

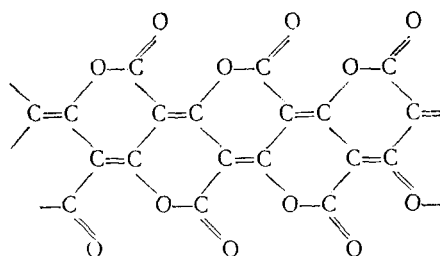
свойствами и высокой термостойкостью. Потери в весе наблюдаются при температурах  $>525^\circ$ . Кратковременно (1—2 минуты) полимер выдерживает нагревание при  $650^\circ$  и в течение месяцев — при  $300^\circ$ <sup>90</sup>.

Путем совместного гидролиза соединений типа  $\text{RSiCl}_3$  с дихлоридом бисацетилацетоната титана<sup>94</sup> были получены лестничные полимеры, содержащие в циклах атомы титана:

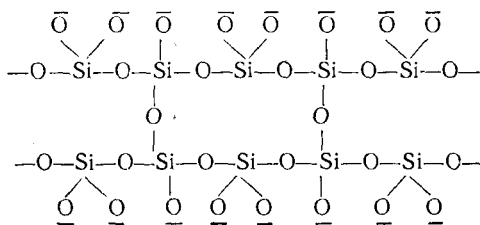


#### 4. Лестничные неорганические полимеры

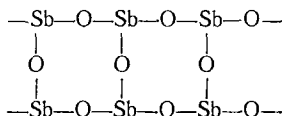
Смит и сотрудники<sup>95</sup> получили полимеры недоокиси углерода  $\text{C}_3\text{O}_2$ , представляющие собой продукты, окрашенные в разные цвета — от желтого до фиолетового. Низкомолекулярные полимеры растворяются в воде и водной щелочи, образуя красные растворы, высокомолекулярные продукты не растворимы. Полимеры разлагаются при  $>300^\circ$ , а при  $500^\circ$  превращаются в уголь. По мнению Смита, эти продукты имеют следующее строение:



В природе довольно часто встречаются неорганические полимеры, имеющие лестничную структуру молекул. Так, например, минерал тремолит, разновидностью которого является асбест, содержит амфиболовые цепи<sup>96</sup>:



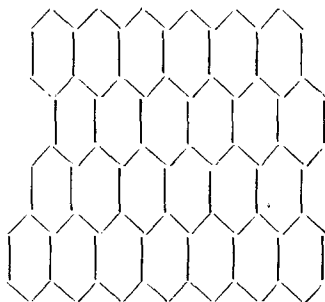
Одна из форм окиси сурьмы, валентинит, также имеет лестничную структуру<sup>97</sup>:



Аналогично построены  $\text{As}_2\text{O}_3$ <sup>98</sup> и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ <sup>99</sup>.

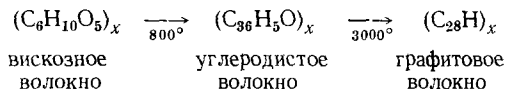
## II. ПАРКЕТНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Типичным представителем полимеров со структурой паркетного типа является графит. Он состоит из конденсированных шестичленных углеродных циклов, атомы углерода в которых находятся на расстоянии 1,42 Å друг от друга, что близко к соответствующему параметру в молекуле бензола<sup>100, 101</sup>:



Плоские сетки атомов углерода образуют параллельные слои, удаленные друг от друга на 3,38 Å. В природе графит образуется при восстановительных процессах в условиях действия высоких температур<sup>102</sup>. Слои графита легко отделяются друг от друга, благодаря чему этот полимер используется для изготовления карандашей и антифрикционных материалов. Тугоплавкость и способность проводить электрический ток дают возможность применять графит для изготовления тиглей, электродов и в литейном деле<sup>103</sup>.

Графит можно получить искусственным путем. Так, гибкие волокна и ткани, содержащие до 99,9% графита<sup>104, 105</sup>, были получены при термообработке вискозного волокна, протекающей по следующей схеме:



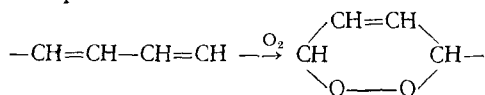
Сначала образуется карбонизированное волокно, содержащее 90—91% углерода, затем при дальнейшем нагревании — углеродистое волокно (91—98% углерода) и при температуре ~3000° — графитовое волокно (более 98% углерода). Карбонизация и графитизация являются сложными процессами, происходящими при постепенном нагревании без доступа воздуха (до 3000°) различных углеродсодержащих материалов. Практически любой текстильный материал можно превратить в графит.

Графитизированные волокна используют для армирования термостойких пластмасс, для изготовления устойчивого к коррозии оборудования и тепловой изоляции. Фенольные пластики, армированные графитовой тканью и тканью из двуокиси кремния, пригодны для изготовления сопел ракет<sup>104, 106</sup>.

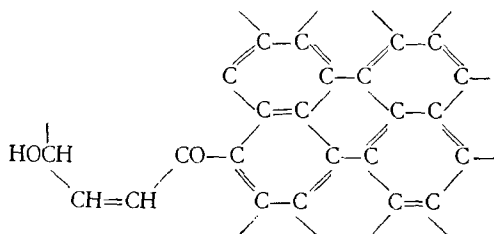
Уинслоу с сотрудниками<sup>107</sup> исследовал пиролиз сополимера дивинилбензола (48%) с этилвинилбензолом. При нагревании до 960° выход

углеродистого продукта составлял всего 6% от веса исходного сополимера. Однако предварительное окисление (до содержания в полимере 18% кислорода) приводит к резкому возрастанию выхода углеродистого продукта (47% в расчете на окисленный сополимер). При пиролизе хлорированного сополимера (45% хлора) до 1000° выход углеродистого остатка равен 55%. По мнению Уинслоу, в результате термических превращений сополимера в конечном итоге образуются графитообразные структуры.

При окислении сопряженных полиенов Берлин с сотрудниками<sup>108, 109</sup> получил полимерные перекиси:

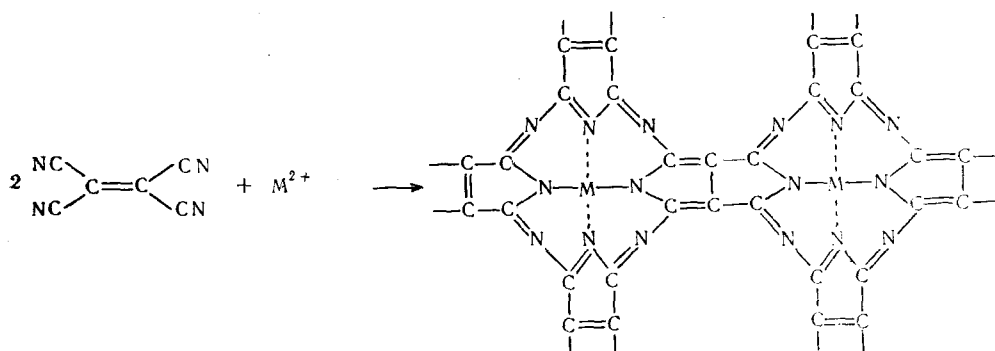


термообработка которых в диапазоне 200—300° сопровождается сложными химическими реакциями, приводящими к отщеплению воды, CO<sub>2</sub>, спиртов, кетонов, непредельных углеводородов, бензола и получению конденсированных ароматических систем, содержащих до 15% кислорода:



Этот полимерный продукт обладал парамагнитными и полупроводниковыми свойствами.

Паркетный полимер был получен Берлиным с сотрудниками<sup>85</sup> при реакции ацетилацетоната меди с 2 молекулами тетрацианэтилена в вакууме при температурах от 160 до 300°:

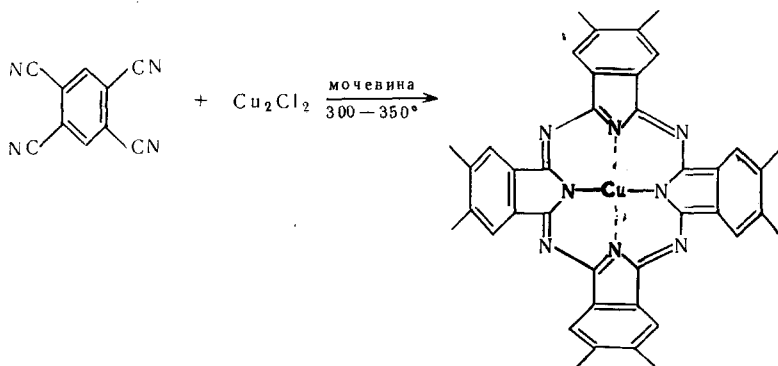


Полимер представлял собой черный неплавкий продукт, нерастворимый в органических растворителях, щелочах и разбавленных кислотах. Полимерные хелатные комплексы тетрацианэтилена кристаллически, хемотройки, не горят и выдерживают без деструкции длительное нагревание при 500°<sup>110, 111</sup>. Эти продукты обладают свойствами полупроводниковых материалов. Аналогичные полимерные соединения получены при использовании железа или магния<sup>112</sup>.

Берлин и Матвеева<sup>113</sup> синтезировали также полимеры тетрацианэтилена в отсутствие металлов или их солей. По их мнению, строение этих

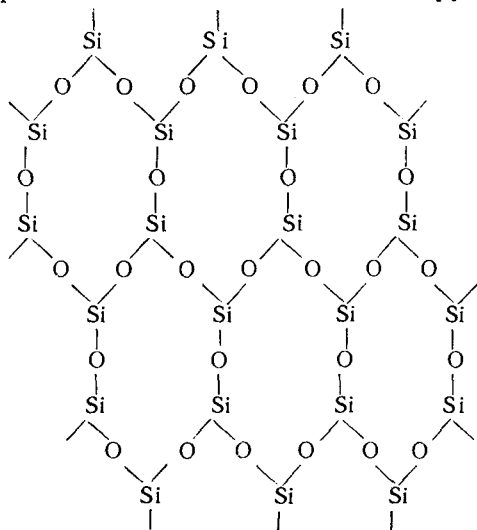
продуктов близко к строению полимерных комплексов металлов (азо-порфириновые циклы). При термообработке в вакууме (1—2 мм) в течение 200 часов при 200° полимер, по-видимому, стабилизируется, и при повышении температуры до 350° потери в весе достигают всего лишь 9,6%. Дальнейший рост температуры вызывает заметную деструкцию. Электрофизические свойства политетрацианэтиленов и полихелатов тетрацианэтилена — аналогичны.

Эпштейн и Уилди<sup>114</sup> исследовали электрические свойства полимера фталоцианина меди, полученного нагреванием тетранитрила пиромеллитовой кислоты с полухлористой медью и мочевиной:



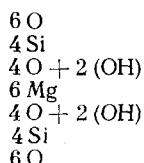
Полимер представляет собой черно-пурпурный порошок. При нагревании его в течение 18 часов при 410° в вакууме (0,25 мм) потеря веса составляет 10,8%.

Значительное количество паркетных полимеров встречается среди силикатов. Как известно, в основе всех силикатов лежит тетраэдрический атом кремния, соединенный с четырьмя атомами кислорода, находящимися в вершинах тетраэдра. При сочленении таких тетраэдров может образоваться представленная ниже слоистая структура:



При каждом атоме кремния имеются атомы кислорода (не показанные на схеме), находящиеся над или под атомами кремния на линиях, проведенных перпендикулярно к плоскости схемы.

Представителем слоистых силикатов магния является тальк, состав которого соответствует формуле  $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_6(\text{OH})_4$  или  $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . Строение этого минерала схематически можно представить следующим образом:

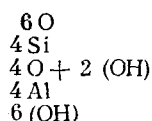


В этом полимере два слоя кремнекислородных тетраэдров связаны друг с другом посредством «бруситового» слоя, состоящего из  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и располагающегося между ними. При этом вершины тетраэдров в обоих кремнекислородных слоях направлены навстречу друг другу<sup>115</sup>. Эти три слоя прочно связываются в пакеты, между которыми действуют очень малые силы притяжения, чем и объясняются низкая твердость, легкая расщепляемость и отсутствие упругости у талька.

Тальк — плохой проводник тепла и электричества. Он не плавится ниже  $1300\text{--}1400^\circ$  и не растворяется в кислотах даже при нагревании<sup>116</sup>. Тальк широко используется при изготовлении резины (наполнитель), в парфюмерии, в красочной, керамической промышленности (изоляторы и т. п.) и в других отраслях<sup>117</sup>.

Слоистую структуру кристаллов имеет также хризотилловый асбест, образующий тонкие волокна<sup>118</sup>, достигающие иногда 160 мм в длину. Он устойчив к действию огня и щелочи, но разрушается соляной кислотой. Этот материал имеет большое практическое значение благодаря устойчивости к действию высоких температур.

Главной составной частью большинства глин является минерал каолинит  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ . Он представляет собой разновидность гидросиликатов алюминия. Кристаллы каолинита образуют двухслойные пакеты, состоящие из слоя кремнекислородных тетраэдров и «гидраргиллитового» слоя. Строение кристаллов каолинита можно представить следующим образом:



Они легко расщепляются на тонкие пластинки. Минерал устойчив к действию  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ , но при действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , особенно при нагревании, легко разлагается. Каолин применяют в керамической промышленности (для изготовления фарфора и фаянса, шамотового кирпича и т. д.), в строительном деле и других областях<sup>119</sup>.

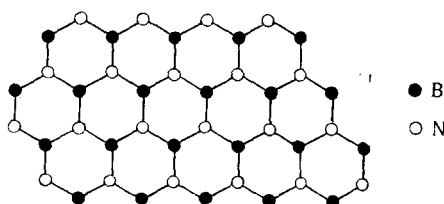
Слоистую структуру имеет также монтмориллонит. В отличие от каолинита, он образует трехслойную структуру, состоящую из двух слоев кремнекислородных тетраэдров, между которыми находится «гидраргиллитовый» слой<sup>120</sup>.

Слюды относятся к числу довольно широко распространенных в природе алюмосиликатов. Их состав можно выразить следующими формулами<sup>121</sup>:  $\text{R}^+\text{R}_3^{2+}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  или  $\text{R}^+\text{R}_2^{3+}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , где  $\text{R}^+$ ,  $\text{R}_2^{2+}$  и  $\text{R}_3^{3+}$  — одно-, двух- и трехвалентные катионы. Гидроксильные группы могут быть замещены на фтор. Слюды являются минералами с типичной слоистой структурой кристаллической решетки, в которой 25% кремнекислородных тетраэдров замещено алюмокислородными тетраэдрами.

Типичным представителем слюд является мусковит  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_2$ . Листочки кристаллов этого минерала, как у многих слюд, упруги при сгибании<sup>122</sup>. Он устойчив к действию кислот. Мусковит обладает высокими электроизоляционными свойствами и широко используется для изготовления электроизоляционных материалов.

В настоящее время организовано производство синтетической слюды<sup>123–127</sup>. Ее получают в электропечах, сплавляя при  $1370^\circ$  смесь окиси магния, окиси алюминия, двуокиси кремния, кремнефтористого калия и ортоклаза в стехиометрических количествах и затем медленно охлаждая расплавленную массу. Полученная слюда имеет то же строение, что и природная, но содержит вместо гидроксидов ионы фтора, это обеспечивает ей более высокую термостойкость ( $800^\circ$ ) по сравнению с природной слюдой ( $500–600^\circ$ ).

Слоистую структуру, подобно графиту, имеет также одна из разновидностей нитрида бора  $\text{BN}$ <sup>128–130</sup>:

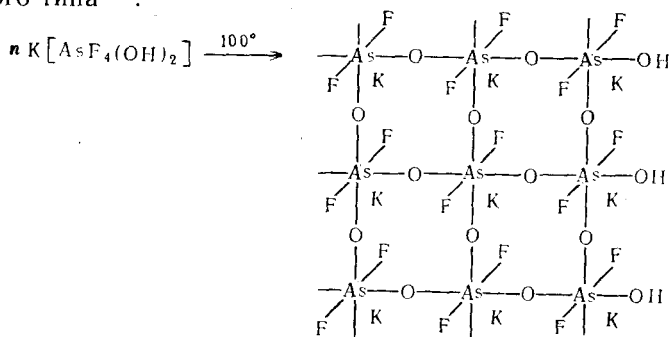


Расстояние между атомами азота и бора составляет  $1,45 \text{ \AA}$ , а расстояние между слоями, так же как и в графите, равно  $3,35 \text{ \AA}$ .

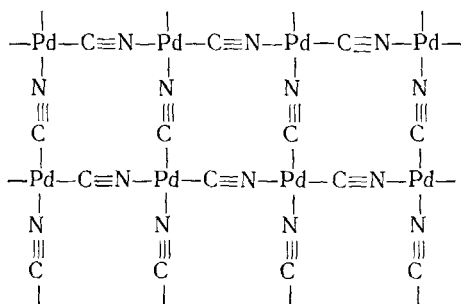
Нитрид бора можно получить нагреванием бора и азота выше  $1200^\circ$  или при нагревании бора или  $\text{B}_2\text{O}_3$  в атмосфере аммиака<sup>131</sup>. Нитрид бора представляет собой порошок, похожий на тальк, плавящийся при  $\sim 3000^\circ$  (под давлением). Он устойчив к действию кислот и щелочей.

Кристаллы минерала молибдита  $\text{MoS}_2$  имеют гексагональную структуру слоистого типа<sup>132, 133</sup>, в которой вокруг атома молибдена, образуя тригональную призму, расположены 6 атомов серы. В ячейке кристалла находятся три сетки атомов молибдена. Между двумя такими сетками расположены два слоя атомов серы. Подобно графиту  $\text{MoS}_2$  легко расслаивается и в связи с этим применяется в качестве смазки<sup>134</sup>. При быстром нагревании в инертной атмосфере дисульфид молибдена плавится с разложением при  $1700–1800^\circ$ . Термическая диссоциация полимера при атмосферном давлении начинается выше  $1300^\circ$ . На воздухе  $\text{MoS}_2$  устойчив до  $300–350^\circ$ , практически нерастворим в воде, разбавленной серной или соляной кислоте, но растворяется в царской водке и горячей концентрированной азотной или серной кислоте<sup>133</sup>.

При термообработке фтоарсенатов могут быть получены полимеры паркетного типа<sup>135</sup>:



По мнению Паулинга<sup>136</sup>, комплексные цианиды палладия имеют следующее строение:



#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger, H. Bruson, Ann., **447**, 97 (1926).
2. K. Alder, G. Stein, Ann., **485**, 223 (1931).
3. K. Alder, G. Stein, Ann., **496**, 204 (1932).
4. K. Alder, G. Stein, Ber., **67**, 613 (1934).
5. G. J. van Veersen, Rec. trav. chim., **69**, 1365 (1950).
6. G. J. van Veersen, Rev. gen. caoutchouc, **28**, 33 (1951).
7. C. D. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und Künstlichen Kautschukarten, 1919.
8. F. Kirchhof, Koll. Ztschr., **30**, 176 (1922).
9. H. Staudinger, Ztschr. angew. Chem., **38**, 226 (1925).
10. H. L. Fisher, Ind. Eng. Chem., **19**, 1325 (1929).
11. H. A. Bruson, L. B. Sebrell, W. C. Calvert, Там же, **19**, 1033 (1927).
12. H. P. Stevens, C. J. Miller, Rubber Chem. Techn., **12**, 556 (1939).
13. H. Staudinger, E. Geiger, Helv. chim. acta, **9**, 545 (1927).
14. H. Staudinger, W. Widmer, Там же, **9**, 529 (1926).
15. Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, ДАН, **123**, 685 (1958).
16. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгопоск, В. Ф. Оттен, К. Голодова, ЖОХ, **29**, 1853 (1959).
17. H. E. Adams, R. S. Stearns, W. A. Smith, J. L. Binder, Ind. Eng. Chem., **50**, 1507 (1958).
18. W. M. Saltman, W. E. Gibbs, J. Lal, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5615 (1958).
19. N. G. Gaylord, T. K. Kwei, H. F. Mark, J. Polymer Sci., **42**, 417 (1960).
20. И. И. Болдырева, Б. А. Долгопоск, Е. Н. Кропачева, К. В. Нельсон, ДАН, **131**, 830 (1960).
21. B. A. Dolgoplosk, G. P. Belonovskaia, I. I. Boldyreva, E. N. Kropacheva, K. V. Nelson, J. M. Rosinoer, J. D. Chernova, J. Polymer Sci., **53**, 209 (1961).
22. B. A. Dolgoplosk, B. L. Frussalimskii, E. N. Kropatsheva, E. I. Tipyakova, Там же, **58**, 1333 (1962).
23. I. Kössler, M. Stolka, K. Mach, Там же, **C4**, 977 (1963).
24. N. G. Gaylord, I. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal, J. Am. Chem. Soc., **85**, 641 (1963).
25. N. G. Gaylord, I. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal, J. Polymer Sci., **A2**, 3969 (1964).
26. M. Stolka, J. Vodehnal, I. Kössler, Там же, **A2**, 3987 (1964).
27. I. Kössler, J. Vodehnal, M. Stolka, Там же, **A3**, 2081 (1965).
28. J. R. Shelton, L. H. Lee, Rubber Chem. Techn., **31**, 415 (1958).
29. F. T. Wallenberger, Monatsh., **93**, 74 (1962).
30. G. J. van Veersen, B. B. S. T. Boonstra, Rev. gen. caoutchouc, **28**, 35 (1951).
31. G. Salomon, G. J. van Amerongen, G. J. van Veersen, G. Schuur, H. C. J. de Decker, Ind. Eng. Chem., **43**, 315 (1951).
32. J. D. D'Ianni, F. J. Naples, J. W. Marsh, J. L. Zarney, Там же, **38**, 1171 (1946).



33. F. Bohlmann, E. Inhoffen, *Chem. Ber.*, **89**, 1276 (1956).
34. F. Bohlmann, *Angew. Chem.*, **69**, 82 (1957).
35. S. M. Lee, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 1431 (1965).
36. C. Marschall, *Bull. soc. chim. France*, **9**, 400 (1942).
37. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2085 (1962).
38. W. J. Bailey, *J. Economy*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1133 (1955).
39. W. J. Bailey, *J. Economy*, W. H. Hermes, *J. Org. Chem.*, **28**, 3295 (1962).
40. J. Redtenbacher, *Ann.*, **47**, 113 (1843).
41. R. C. Schulz, *Kunststoffe*, **47**, 303 (1957).
42. R. C. Schulz, W. Kern, *Makromol. Chem.*, **18/19**, 4 (1956).
43. И. А. Андреева, М. М. Котон, *Высокомол. соед.*, **4**, 1537 (1962).
44. R. Schulz, W. Passmann, *Makromol. Chem.*, **60**, 139 (1963).
45. И. А. Андреева, М. М. Котон, К. А. Ковалева, *Высокомол. соед.*, **4**, 528 (1962).
46. Ullmans *Encyclopädie der Technischen Chemie*, 3-rd ed., vol. 8, Urban und schwarzenberg, München, 1957, стр. 249.
47. R. E. Kirk, D. E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 7, Interscience, N. Y., 1951, стр. 246.
48. S. Okamura, K. Hayashi, K. Mori, Read at 10-th Annual Meeting of Soc. High Polymer Japan, Tokyo, May, 1961.
49. R. C. Houtz, *Text. Res. J.*, **20**, 786 (1950).
50. W. J. Burlant, J. L. Parsons, *J. Polymer Sci.*, **22**, 249 (1956).
51. А. В. Топчиев, М. А. Гейдрих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, *ДАН*, **128**, 312 (1959).
52. *Органические полупроводники*. Под ред. А. В. Топчиева, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 280.
53. W. G. Vosburgh, *Text. Res. J.*, **30**, 882 (1960).
54. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, *ДАН*, **154**, 197 (1964).
55. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенка, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, *ДАН*, **148**, 605 (1963).
56. E. M. La Combe, *J. Polymer Sci.*, **24**, 152 (1957).
57. C. G. Overberger, E. M. Pearce, N. Mayes, Там же, **34**, 109 (1959).
58. Н. А. Липатников, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1964.
59. N. Grassie, I. C. McNeill, *J. Polymer Sci.*, **27**, 207 (1958).
60. N. Grassie, I. C. McNeill, Там же, **30**, 37 (1958).
61. N. Grassie, I. C. McNeill, Там же, **39**, 211 (1959).
62. N. Grassie, J. N. Hay, Там же, **56**, 189 (1962).
63. J. P. Kennedy, C. M. Fontana, Там же, **39**, 501 (1959).
64. С. А. Низова, И. И. Паталах, Я. М. Паушкин, *ДАН*, **153**, 144 (1963).
65. T. Völker, *Angew. Chem.*, **72**, № 11, 379 (1960). *Химия и технол. полимеров*, **1961**, № 2, 18.
66. V. V. Korshak, S. L. Sosin, A. M. Sladkov, *J. Polymer Sci.*, **1C**, 1315 (1963).
67. С. Л. Сосин, Докт. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1965.
68. С. Л. Сосин, В. В. Коршак, В. А. Васнев, Е. Л. Баранов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1962**, 1644.
69. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. А. Васнев, *ДАН*, **152**, 872 (1963).
70. L. L. Bircumshaw, F. M. Tayler, D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 931.
71. Б. Э. Давыдов, Э. М. Раскина, Б. А. Кренцель, *Высокомол. соед.*, **4**, 1604 (1962).
72. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, А. Ф. Лунин, И. И. Паталах, *ДАН*, **164**, 1065 (1965).
73. J. K. Stille, E. Mainen, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 39 (1966).
74. C. G. Overberger, S. Ozaki, H. Mukamal, Там же, **B2**, 627 (1964).
75. W. De Winter, C. S. Marvel, Там же, **A2**, 5123 (1964).
76. F. Dawans, C. S. Marvel, Там же, **A3**, 3549 (1965).
77. *Chem. Eng.*, **72**, № 15, 32 (1965).
78. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 977 (1965).
79. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Pauffler, Там же, **4A—1**, 59 (1966).
80. R. L. van Deusen, Там же, **B4**, 211 (1966).
81. C. S. Marvel, J. H. Rassweiler, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1197 (1958).
82. W. Felmayer, I. Wolf, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 141 (1958).
83. А. Н. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов, *Высокомол. соед.*, **4**, 376 (1962).
84. W. C. Drinkard, J. C. Baylar, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4795 (1959).
85. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 2261.
86. М. М. Котон, *ЖПХ*, **12**, 1435 (1939).

87. J. F. Brown, L. H. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6194 (1960).
88. M. M. Sprung F. O., Guenther, J. Polymer, Sci., **28**, 17 (1958).
89. Chem. Eng. News, **38**, № 51, 47 (1960).
90. J. F. Brown, мл., J. Polymer Sci., **С**, 83 (1963); Химия и технол. полимеров, **1964**, № 5, 3.
91. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомол. соед., **6**, 1275 (1964).
92. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Там же, **6**, 1281 (1964).
93. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Там же, **7**, 1477 (1965).
94. C. R. Thomas, Brit. Plast., **38**, 36 (1965).
95. R. N. Smith, D. A. Joung, E. N. Smith, C. C. Carter, Inorg. Chem., **2**, 829 (1963).
96. B. E. Warren, W. L. Bragg, Ztschr. Kristallogr., **69**, 168 (1928); **76**, 201 (1930).
97. M. J. Buerger, S. B. Hendricks, Там же, **98**, 1 (1937).
98. J. H. Schulman, W. C. Schumb, J. Am. Chem. Soc., **65**, 878 (1943).
99. W. C. Schumb, E. S. Rittner, Там же, **65**, 1055 (1943).
100. F. Debye, P. Scherer, Physik. Ztschr., **17**, 277 (1916).
101. O. Hassel, H. Mark, Там же, **25**, 317 (1924).
102. А. Г. Бетехтин, Курс минералогии, Госгеолтехиздат, М., 1961, стр. 142.
103. А. Г. Бетехтин, Там же, стр. 143.
104. Р. М. Асеева, Химия и технол. полимеров, **1963**, № 8, 98.
105. Chem. Engng, **66**, № 9, 70 (1959).
106. D. L. Schmidt, W. C. Jones, Chem. Eng. Progr., **58**, № 10, 42 (1962).
107. F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pare, W. Matreyek, J. Polymer Sci., **16**, 101 (1955).
108. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Каляев, Е. Л. Франкевич, ДАН, **144**, 1042 (1962).
109. А. А. Берлин, Хим. пром., **1962**, № 12, 23.
110. А. А. Берлин, Л. И. Богуславский, Р. Х. Бурштейн, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. А. Шурмовская, ДАН, **136**, 1127 (1961).
111. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, **1960**, № 7—8, 139.
112. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И., Шерле, Н. Д. Кострова, Высокомол. соед., **4**, 860 (1962).
113. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, ДАН, **140**, 368 (1961).
114. A. Epstein, B. S. Wildi, J. Chem. Phys., **32**, 324 (1960).
115. А. Г. Бетехтин, см.<sup>102</sup>, стр. 416.
116. А. Г. Бетехтин, см.<sup>102</sup>, стр. 418.
117. А. Г. Бетехтин, см.<sup>102</sup>, стр. 419.
118. А. Г. Бетехтин, см.<sup>102</sup>, стр. 439.
119. А. Г. Бетехтин, см.<sup>102</sup>, стр. 442.
120. А. Г. Бетехтин, см.<sup>102</sup>, стр. 450.
121. А. Г. Бетехтин, см.<sup>102</sup>, стр. 420.
122. А. Г. Бетехтин, см.<sup>102</sup>, стр. 425.
123. Chem. Engng, **62**, № 12, 124, 126 (1956).
124. Г. И. Верес, Т. Б. Меренкова, И. А. Островский, ДАН, **101**, 147 (1955).
125. И. А. Островский, ДАН, **108**, 1164 (1956).
126. И. И. Ямзин, В. А. Тимофеева, Т. И. Шашкина, Е. Н. Белова, Н. В. Глики, Зап. Всес. минералог. о-ва, **84**, 415 (1955).
127. P. Ehrlich, H. Görtz, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **288**, 148 (1956).
128. V. W. Goldschmidt, O. Hassel, Norsk. geol. Tidsskr., **9**, 266 (1926).
129. А. К. Брегер, Г. С. Жданов, ДАН, **28**, 629 (1940).
130. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ, Гос. изд-во технико-теорет. лит., М.—Л., 1950, стр. 570.
131. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, М., 1955, стр. 543.
132. Б. Ф. Ормонт, см.<sup>130</sup>, стр. 140.
133. Краткая химическая энциклопедия, Изд-во «Сов. энциклопедия», М., 1964, т. 3, стр. 308.
134. K. G. Dickinson, L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1466 (1923).
135. L. Kolditz, Mitt. Chem. Ges. DDR, **5**, № 10, 145 (1958).
136. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., **1947**, стр. 125