

УДК 547.62

ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛЫ

И. И. Юкельсон и В. С. Глуховской

Приведены данные по получению полиариленалкилов реакцией поликонденсации и о их химических превращениях. Химические превращения полиариленалкилов могут приводить к синтезу материалов и продуктов, интересных в практическом и теоретическом отношении.

Библиография — 75 наименований.

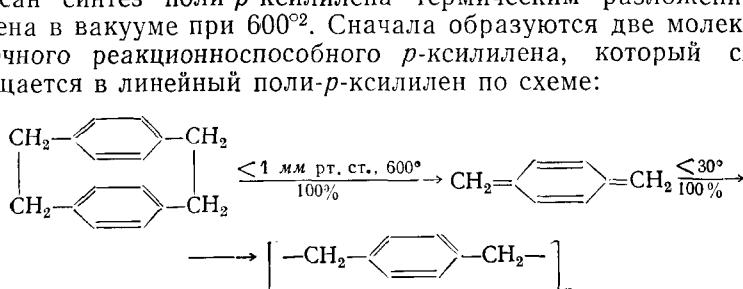
ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1	2155
2. Синтез полиариленалкилов в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса	2156	2156
3. Химические превращения полиариленалкилов	2164	2164

1. Введение

В настоящее время известно, что способ, механизм и условия синтеза определяют существенные особенности строения цепи полимера, его структуру и свойства полимерных изделий. Это положение хорошо иллюстрируется на примере полиариленалкилов — полимеров, содержащих бензольные кольца в цепи, разделенные метиленовыми группами общей формулы, где $n \geq 1$; $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7$, галоид и др. Поли-*p*-фениленэтилен, приготовленный пиролизом *p*-ксилола, оказался менее термостабилен, чем тот же полимер, полученный реакцией фениллития с *p*-бис-бромметилбензолом¹. Известно значительное число способов получения таких полимеров. Укажем лишь на некоторые из них.

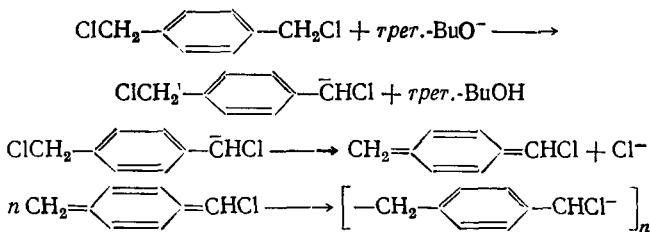
Описан синтез поли-*p*-ксилилена термическим разложением ди-*p*-ксилилена в вакууме при 600°². Сначала образуются две молекулы промежуточного реакционноспособного *p*-ксилилена, который спонтанно превращается в линейный поли-*p*-ксилилен по схеме:



Кроме ди-*p*-ксилилена в качестве исходных мономеров могут быть использованы дихлор-, дигалоген-, дициано-, диметил-, диэтил- и тетрахлорзамещенные ди-*p*-ксилилена. При этом образуются линейные высокомолекулярные труднорастворимые полимеры с хорошими физико-механическими свойствами.

ческими и диэлектрическими свойствами³. Поли-*p*-ксилилен можно получить нагреванием α, α' -дигалогензамещенного *p*-ксиола с порошкообразным Ni или Co в присутствии воды⁴.

В последнее время появилось сообщение о синтезе полимеров типа поли-*p*-ксилилена путем полимеризации галогенированных *p*-ксиолов в присутствии оснований⁵. При этом α -хлор-*p*-ксиол, взаимодействующий с *трет*-бутоксидом калия (*трет*-BuOK), дает поли- α -хлор-*p*-ксилилен по следующей схеме:



Полимеры, полученные таким способом, обладают значительной термостойкостью и хорошими физико-механическими свойствами.

Было предложено получать поли-*p*-ксилилен с помощью электролиза восстановлением α, α' -дигало-*p*-ксиолов⁶.

Ряд авторов⁷ синтезировали поли-*p*-ксилилен с высокими термостабильностью и химической стойкостью нагреванием *m*-метилбензилтриметиламмонийгалогенидов и гидроокисей металлов в среде спирта с последующим нагреванием образовавшегося продукта в углеводородах.

Наиболее простым методом получения полимеров, содержащих бензольные кольца в цепи, разделенные метиленовыми группами, является поликонденсация хлористого бензила и его производных, а также дигалогеналканов с ароматическими производными в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса. Но полиариленалкилы, полученные таким способом, сильно разветвлены и имеют сравнительно небольшой молекулярный вес и низкие физико-механические свойства, в отличие от поли-*p*-ксилиленов.

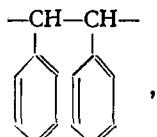
2. Синтез полиариленалкилов по реакции Фриделя — Крафтса

Получение полимеров с бензольными кольцами в цепи, разделенными метиленовыми мостиками, известно давно. Еще Перкин⁸ сообщил, что хлористый бензил реагирует с хлористым алюминием с образованием смолы и хлористого водорода. Наиболее полно изучена поликонденсация хлористого бензила не только в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса, но и сильных кислот⁹ и даже в присутствии такого инертного вещества, как стекло¹⁰.

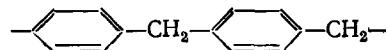
Многие авторы считали^{10, 11}, что образующийся полибензил должен иметь структуру типа $(-\text{CH}-)_n$, но никакого доказательства в пользу



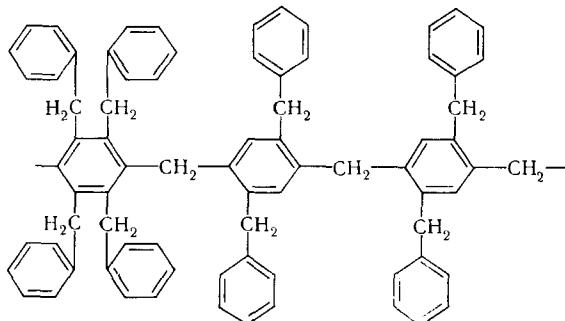
данной структуры приведено не было. Масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза полибензила показал, что они состоят из толуола, бензола и ксиола¹². Если бы полибензил имел структуру



а не

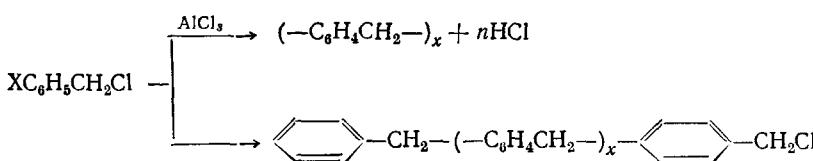


(обе структуры отвечают одной и той же эмпирической формуле $\{ -C_6H_6 - \}_n$), то одним из продуктов деструкции должен был быть стильбен. Отсутствие стильбена позволяет утверждать, что для полибензила справедлива линейная структура. О линейности структуры полибензила свидетельствует и его высокая термостабильность. В молекуле же, где фенильные группы не входят в состав основной цепи, а являются заместителями у каждого последующего атома углерода, все углерод-углеродные связи цепи должны быть ослаблены наличием третичных атомов углерода. Присутствие бензольных ядер в основной цепи полимера обуславливает его большую стабильность вследствие возможности сопряжения. Причиной высокой термостабильности полибензила может быть сильно разветвленная структура, которая была предложена исходя из рентгеноструктурного анализа и ИК спектров:



При пиролизе полибензила количество летучих составляет почти 100%, что указывает на отсутствие сшитого полимера или по крайней мере сильно сшитого.

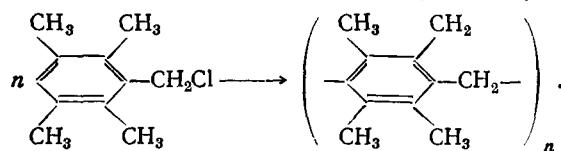
Коршак, Лебедев и Циперштейн¹³ получали полибензил поликонденсацией хлористого бензила под действием ряда катализаторов Фриделя — Крафтса. Оказалось, что в присутствии $AlCl_3$ образовывался порошкообразный продукт, лишь частично растворимый в бензole, с температурой размягчения 220—230° и молекулярным весом 2000. В присутствии $ZnCl_2$ и $SnCl_4$ образуется растворимый в бензole порошкообразный полимер. Реакция поликонденсации протекает с образованием в основном линейного полимера



Вследствие вторичного алкилирования одного и того же бензольного ядра полимер может быть разветвлен, а в случае орто-замещения возможно образование дигидроантраценовых колец.

Мооре¹⁴, используя комплекс $AlCl_3 \cdot$ нитробензол, поликонденсацией бензилхлорида и фенетилхлорида в растворе нитробензола получил полибензил и полифенетил, молекулярный вес которых не превышал 1880.

Хааз¹⁵ показал, что полимер, полученный из хлорметилдурола, высококристалличен и имеет полностью линейную структуру в отличие от сильно разветвленного и аморфного полибензила. Такое различие в свойствах полимеров объясняется тем, что в полимере на основе хлорметилдурола все положения бензольного кольца, кроме пара-, блокированы

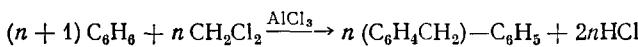


Оверхал и Кетлей¹⁶ исследовали влияние заместителей в бензольном кольце хлорметилзамещенного мономера на образование линейного полимера. Были получены сополимеры из дихлорметилдурола и ароматических соединений в растворе в присутствии катализатора TiCl_4 . Установлено, что если число метильных групп, присутствующих во втором мономере, понижается от 4 (дурол) до 2 (*p*-ксилол) и до нуля (α, α' -ди-хлор-*p*-ксилол), а число метильных групп в первом мономере остается равным 4, то образующиеся полимеры кристалличны, нерастворимы в органических растворителях и имеют низкий молекулярный вес (степень полимеризации не превышает 8). В то же время, когда ароматическое кольцо не имеет заместителя, например при сополимеризации α, α' -ди-хлор-*p*-ксилола с *p*-ксилолом, образуется аморфный продукт, нерастворимый в органических растворителях и не плавкий при температуре выше 500°. Свойства полимера свидетельствуют о том, что в процессе реакции происходит разветвление с последующей сшивкой. Полимеры, полученные из дихлорметилдурола и ароматических соединений, у которых метильные группы находятся в положениях, обеспечивающих орто- и мета-присоединение сомономера (например, сополимер дихлорметилдурола), имеют небольшое количество кристаллического нерастворимого в бензole продукта и большое количество аморфного растворимого низкотекущего продукта со степенью полимеризации 4—5. Образование полимера с низким молекулярным весом, по-видимому, является следствием стерических препятствий. Если же число блокирующих групп уменьшается настолько, что ликвидируются стерические затруднения, росту цепей препятствует сшивка. Максимальный молекулярный вес растворимого полимера достигается непосредственно перед началом сшивки. Если реакцию проводили до частичной сшивки, то молекулярный вес растворимой части падал с 3800 до 2000 и ниже. Это указывает, что более длинные цепи полимера сшиваются первыми. Попытки ингибировать сшивку в процессе поликонденсации для получения более высокомолекулярного полимера не привели к желаемому результату, так как при этом прекращается рост цепи.

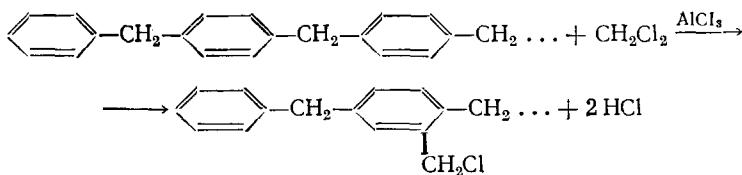
Полимер, полученный из α, α' -дихлор-*p*-ксилола и *p*-ксилола, после выделения и очистки можно формовать при 120—140°.

Синтезированы кристаллические полибензил, поли-2,5-диметилбензил и поли- α -метилбензил путем прибавления раствора AlCl_3 в этилхлориде к бензилхлориду или соответственно к 1-хлорэтилбензилу при температуре $\sim -130^\circ$ ¹⁷. Рентгенограммы полимеров доказывают их линейную структуру и высокую кристалличность. Линейное строение подтверждается анализом ИК спектра (полоса поглощения 1,4-дизамещенных ароматических колец при 805 cm^{-1}), а также спектра ЯМР, в котором имеются сигналы ароматических протонов с химическим сдвигом 7,05 δ и метиленовых протонов — 3,08 δ с относительной интенсивностью 2:1, что соответствует структуре $\text{H}—[\text{---C}_6\text{H}_4\text{CH}_2—]_n$ для полибензила.

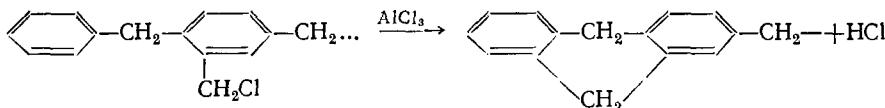
Высокоплавкие кристаллические полибензилы получены из бензил-хлорида и его производных в присутствии AlCl_3 при -100° . При низкотемпературной реакции Фриделя — Крафтса наилучшие результаты также получают с замещенными хлористого бензила. Если полибензил имеет максимальную т. пл. 142° , то поли-(2,5-диметилбензил) размягчается лишь при 190° и плавится выше 300° ¹⁸. Полимер типа полибензила — полифениленметил (ПФМ) — может быть получен и поликонденсацией бензола с хлористым метиленом в присутствии AlCl_3 ¹⁹:



В ходе поликонденсации не образуется трехмерных продуктов при любом соотношении реагирующих компонентов. Причиной остановки роста цепи является возникновение дигидроантраценовых концевых групп. Предполагается, что вначале образуются разветвленные молекулы ПФМ типа

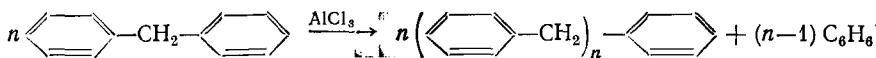


хотя не было обнаружено соединений, содержащих концевую группу $-\text{CH}_2\text{Cl}$. Взаимодействие хлорметильной группы с соседним ароматическим ядром приводит к образованию дигидроантраценового цикла



Наибольший молекулярный вес полимера 2970 был получен при отношении хлористый метилен : бензол $3,12:1$ и концентрации катализатора $4,3$ мол. %. ПФМ представляет собой вязкую жидкость и растворим в галогеналканах и ароматических углеводородах.

Показана возможность синтеза ПФМ²⁰ переарилированием дифенилметана под действием AlCl_3 по реакции



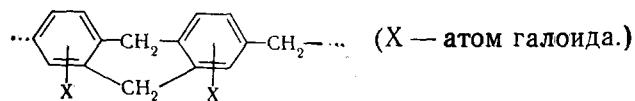
Низкомолекулярным продуктом реакции переарилирования дифенилметана является бензол.

Полимер получается с низким молекулярным весом 1350, по-видимому, из-за образования дигидроантраценовых циклов на концах растущей цепи, что приводит к остановке роста цепи.

Образование трехмерного продукта наблюдалось только при повышенной температуре реакции 170° . Увеличение концентрации катализатора хотя и приводит к увеличению выхода ПФМ, но роста молекулярного веса при этом не наблюдается.

Поликонденсацией фторбензола, хлорбензола и бромбензола с хлористым метиленом получены линейные полимеры, которые имели молекулярный вес не выше 2500²¹. Это указывает на меньшую активность галоидбензолов по сравнению с бензолом. Можно ожидать, что образование дигидроантраценовых циклов на концах растущей цепи полигалоидфе-

ниленметила приводит к обрыву цепи.

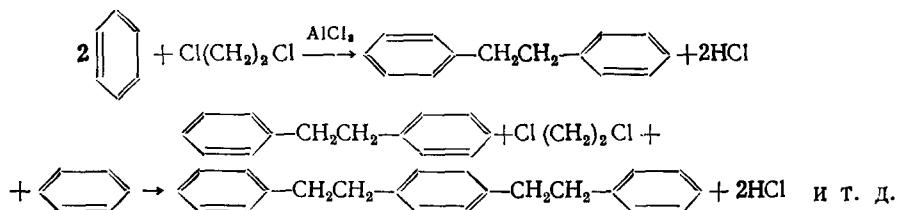


Высокомолекулярный полимер также не образуется при поликонденсации *p*-ксилилендихлорида с различными ароматическими углеводородами в присутствии SnCl_4 в нитробензоле при 60°. Получены только гелевые полимеры²².

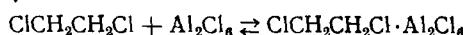
Для получения полимеров с бензольными кольцами в цепи, разделенными $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, использована реакция поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом и его производными²³⁻²⁵ в присутствии AlCl_3 .

В результате реакции поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом в присутствии AlCl_3 образуется полифениленэтил (ПФЭ).

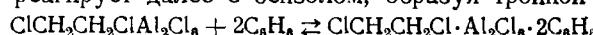
Молекулярный вес ПФЭ возрастает с уменьшением отношения бензол:дихлорэтан и достигает максимального при соотношении 1,20:1²⁶, а при 1,10:1 единственным продуктом реакции является нерастворимый ПФЭ:



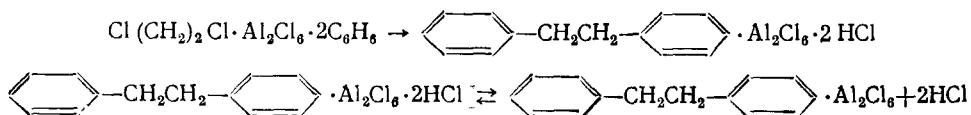
Первой стадией процесса поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом в присутствии AlCl_3 является образование комплексного соединения AlCl_3 с 1,2-дихлорэтаном²⁷:



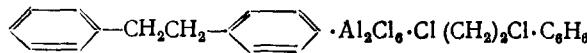
Комплекс реагирует далее с бензолом, образуя тройной комплекс



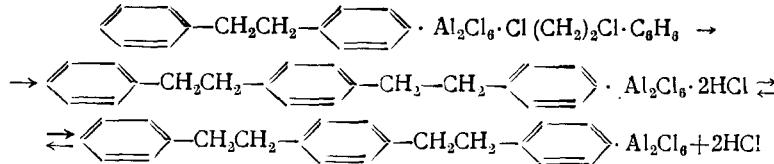
Реакция между 1,2-дихлорэтаном и бензолом происходит внутри этого комплекса и приводит к образованию тройного комплекса дифенилэтан — хлористый алюминий — хлористый водород:



Комплексное соединение дифенилэтана и AlCl_3 вновь реагирует с дихлорэтаном и бензолом с образованием

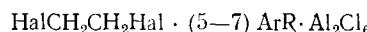


Реакция протекает в тройном комплексе и приводит к образованию полимерной цепи и выделению хлористого водорода:

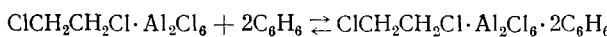


Дальнейшее увеличение цепи происходит аналогичным образом. Выводы о протекании реакции в тройном комплексе подтверждены Гармоновым, Соколовым и Юкельсоном²⁸, которые выделили и определили состав этого комплекса с помощью меченых атомов. Были взяты радиоактивные бензол, толуол, этилбензол, пропилбензол и 1,2-дибромэтан, меченные ¹⁴C.

Комплексные соединения в виде темно-красной тяжелой маслянистой жидкости выпадали из смеси исходных компонентов. Изменение активности радиоактивных образцов, меченых ¹⁴C, производилось на торцевом счетчике Гейгера. Полученные данные показывают, что тройные комплексные соединения имеют состав:



Состав комплекса мало зависит от молярного соотношения компонентов. Интересно, что с увеличением алкильной группы в бензольном кольце стабильность комплекса увеличивается. Для того чтобы равновесие сдвигалось в правую сторону



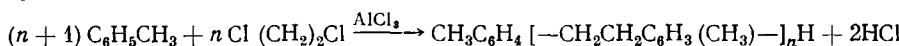
необходимо наличие достаточного избытка одного из исходных компонентов.

Поликонденсация ароматических углеводородов с дигалогеналканами в присутствии хлористого алюминия связана с их переходом из углеводородного слоя в каталитический комплекс и обратно. При этом имеет значение распределение углеводородов между каталитическим и углеводородным слоем, так же как и в случае алкилирования ароматических соединений²⁹.

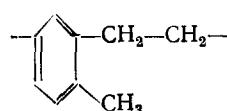
Реакционная масса представляет собой гетерофазную систему, состоящую из жидкого каталитического комплекса хлористого алюминия с ароматическими соединениями, галогеналканами и углеводородного слоя, нерастворимого в комплексе.

Полифениленэтил с высоким молекулярным весом 60 000 может быть получен путем поликонденсации дифенилэтана^{30, 31}. Для получения растворимого полимера необходимо одновременно с повышением температуры уменьшать продолжительность реакции, иначе образуется трехмерный продукт. Для достижения повышенного молекулярного веса растворимого полимера прерывают реакцию перед образованием сшитого полимера. Анализ ИК спектра ПФЭ, полученного из дibenзила и дихлорэтана, дает основание считать, что образуется сильно разветвленный продукт.

При поликонденсации толуола с 1,2-дихлорэтаном образуется политолуиленэтил (ПТЭ)³²:

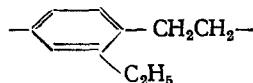


Максимальный молекулярный вес ПТЭ 4280 достигается при небольшом избытке 1,2-дихлорэтана, а трехмерный полимер образуется только при избытке последнего. Затруднение образования трехмерного полимера является следствием пространственных препятствий. Деструктивное окисление продуктов реакции дает возможность высказать предположение о строении звена ПТЭ:



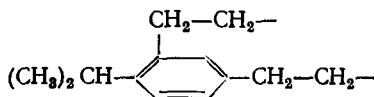
На наличие 1,3,4-замещенного ядра в ПТЭ указывает и ИК спектр полимера³³.

Юкельсон с сотр.³⁴ получили полиэтилфениленэтил (ПЭФЭ) поликонденсацией этилбензола с 1,2-дихлорэтаном в присутствии $AlCl_3$. Наибольший молекулярный вес ПЭФЭ получен при отношении этилбензол:дихлорэтан, близком к 1. Анализ ИК спектра полимера показывает, что бензольное кольцо имеет преимущественно 1, 2, 4-замещение:



Взаимодействие кумола с дихлорэтаном под действием $AlCl_3$ дает поликумиленэтил (ПКЭ) с низким молекулярным весом даже при молярном соотношении кумол:дихлорэтан³⁵.

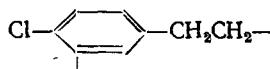
Анализ ИК спектра ПКЭ показывает, что основным типом замещения бензольного кольца должно быть 1, 2, 4-замещение:



При поликонденсации изопропильная группа полностью сохраняется и не происходит образования *n*-пропилбензола под действием $AlCl_3$. Об этом свидетельствует анализ спектра ЯМР.

Шеголев³⁶ показал, что поликонденсация ксилола с 1,2-дихлорэтаном идет гладко и с хорошим выходом полидиметилфениленэтила (ПДМФЭ), а при поликонденсации дизопропилбензола с дихлорэтаном из-за большого размера алкильных заместителей процесс останавливается на стадии димера. Однако конденсация триалкилбензола, содержащего алкил с 1—3 атомами углерода, и алкилдигалогенида с 2—4 атомами углерода в алкилене в присутствии $AlCl_3$ приводит к получению полимера, имеющего молекулярный вес 8000—9000³⁷. При взаимодействии хлорбензола с 1,2-дихлорэтаном получен полихлорфениленэтил (ПХФЭ)³⁸. Наибольшее увеличение молекулярного веса до 4250 наблюдается при приближении соотношения реагирующих веществ к эквимолекулярному, а образование трехмерных продуктов — при эквимолекулярном соотношении. Избыток хлорбензола в 1% дает смесь линейного и трехмерного продуктов.

Изучение структуры ПХФЭ методом деструктивного окисления и анализ ИК спектра³⁹ дают основания считать, что бензольное ядро цепи имеет преимущественно 1, 2, 4-замещение по схеме

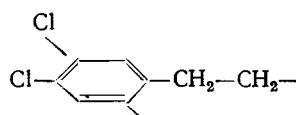


Аналогично идет образование полифторфениленэтила (ПФФЭ)⁴⁰, с той лишь разницей, что при избытке фторбензола в 5 мол. % образуется исключительно трехмерный неплавкий и нерастворимый полимер. Молекулярный вес полимера достигает максимума при концентрации катализатора 6 мол. % от фторбензола и при отношении фторбензол:дихлорэтан, равном 1:1,19.

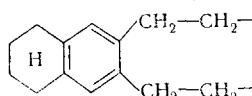
Элементарное звено ПФФЭ имеет такое же строение, как и у ПХФЭ.

Коршак и Колесников⁴¹ показали, что увеличение заместителей в бензольном ядре еще больше затрудняет образование трехмерного продукта. Так, при поликонденсации 1,2-дихлорэтана с *o*-дихлорбензолом в присутствии $AlCl_3$ (до 6 мол. %) нерастворимые продукты не образуются

даже при значительном избытке дихлорэтана. Полидихлорфениленэтил (ПДХФЭ) наибольшего молекулярного веса (~ 3920) образуется при эквимолекулярном отношении реагирующих веществ. Полимер представляет собой твердое вещество с низкой температурой плавления (50°). Одновременно с процессом поликонденсации протекает процесс перераспределения галоида, приводящий к снижению содержания хлора в продукте реакции. ПДХФЭ состоит главным образом из элементарных звеньев строения:



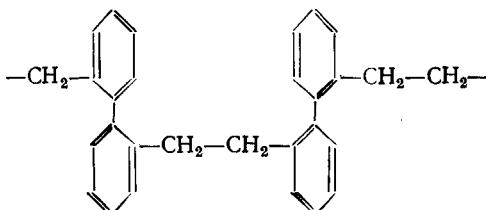
Нерастворимые продукты не образуются и при поликонденсации тетралина с 1,2-дихлорэтаном даже при избытке дихлорэтана⁴². Тетралин, так же как и *o*-дихлорбензол, можно считать диалкильным производным бензола, в котором заместители находятся в орто-положении. Экспериментальные данные показывают, что молекулярный вес политетралиленэтила (ПТТЭ), представляющего собой твердое вещество, возрастает и достигает максимума (6400) при соотношении дихлорэтан:тетралин равном 1:1,10. Предполагается, что в ПТТЭ тетралиновые остатки соединены между собой группами $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, занимающими оба β -положения в ароматическом цикле тетралина:



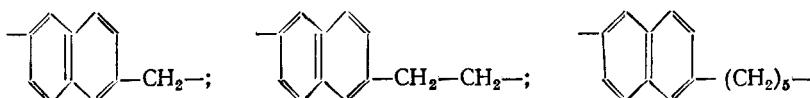
Интересно отметить, что молекулярный вес ПТТЭ в интервале концентраций катализатора 3—12 мол. % от тетралина остается постоянным.

В результате взаимодействия дифенила с дихлорэтаном в присутствии AlCl_3 получен полидифениленэтил (ПДЭ)^{43, 44}.

Полимер с молекулярным весом 5120 образуется при молярном отношении дихлорэтан:дифенил-1 и концентрации катализатора 10 мол. % от дифенила. При молярном отношении дихлорэтан:дифенил > 1 и концентрации катализатора 23 мол. % образуется нерастворимый ПДЭ. На основании анализа ИК спектра ПДЭ сделан вывод о строении полимера:



В тех же условиях получены и полимеры, содержащие нафтилиновые кольца в цепи:



Колесников, Коршак и Супрун⁴⁵ синтезировали сополимеры на системах дихлорэтан—бензол—фторбензол и дихлорэтан—хлор—бензол—фторбензол. Соотношение звеньев ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2-$) : ($-\text{C}_6\text{H}_3\text{Hal}-$)

CH_2CH_2 —) в полимере, полученном совместной поликонденсацией дихлорэтана с бензолом и фторбензолом, ниже, чем в сополимере, полученном поликонденсацией системы дихлорэтан — хлорбензол — фторбензол. Это указывает на то, что относительная активность фторбензола ниже относительной активности хлорбензола. Наивысший молекулярный вес сополимера дихлорэтана с бензолом и фторбензолом 2610, а сополимера дихлорэтан — бензол — фторбензол 2120. Скорость процесса поликонденсации системы дихлорэтан — фторбензол — хлорбензол значительно выше, чем системы дихлорэтан — бензол — хлорбензол. Возможность синтеза тройного сополимера дихлорэтана с кумолом и дibenзилом поликонденсацией в присутствии AlCl_3 показана Колесниковым, Чучиным и Бовым⁴⁶. Как и следовало ожидать, с увеличением дibenзила в соотношении дibenзил : кумол молекулярный вес сополимера возрастает.

Турбидиметрическим титрованием было установлено, что продукт поликонденсации является сополимером, а не смесью гомополимеров. ИК спектр продукта совместной поликонденсации кумола и дibenзила с дихлорэтаном имеет тот же характер, что и у ПКЭ.

Таким образом, из всего сказанного можно сделать следующие выводы:

1. При поликонденсации как хлористого бензила, так и ароматических углеводородов с галоидалканами в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса образуются низкомолекулярные полимеры.

2. Наибольший молекулярный вес полиариленалкилов достигается при приближении к эквимолекулярному соотношению дигалогеналкил: ароматическое соединение, что согласуется с теорией поликонденсации.

3. В связи с тем, что катализаторы Фриделя — Крафтса не стереоспецифичны, полученные полиариленалкилы разветвлены и представляют собой смесь полимерных цепей, в которых бензольные кольца имеют различное замещение.

3. Химические превращения полиариленалкилов

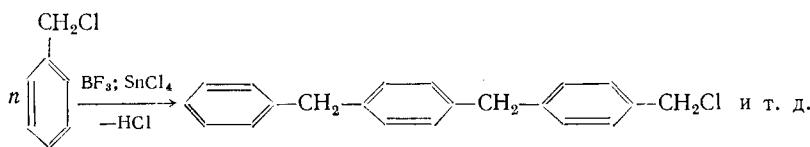
В результате реакции поликонденсации образуются полимеры с низким молекулярным весом и плохими механическими свойствами. Полимеры представляют собой либо вязкие жидкости, либо твердые вещества, трудно поддающиеся переработке. В полиариленалкилах отсутствуют и функциональные группы, с помощью которых их можно было бы подвергать химическим превращениям. В то же время такие полиариленалкилы, как ПФМ, являются термически стойкими продуктами и выдерживают нагревание в отсутствие воздуха до 380—400°, не подвергаясь заметным изменениям¹².

Полиариленалкилы обладают также повышенной радиационной стойкостью⁴⁷. Так, вязкость смазочных масел из полимеров, полученных поликонденсацией ароматических углеводородов $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{R}_n$ (R = алкил C_1 — C_5 , $n = 1$ — 5) с алкилендигалоидом C_1 — C_4 (например, ClCH_2Cl или $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$) в присутствии AlCl_3 , ZnCl_2 или BF_3 , после воздействия дозы β -радиации 2,10⁹ рад возрасала на 150%, тогда как для обычного минерального масла такой же исходной вязкости наблюдалось повышение вязкости на 500%.

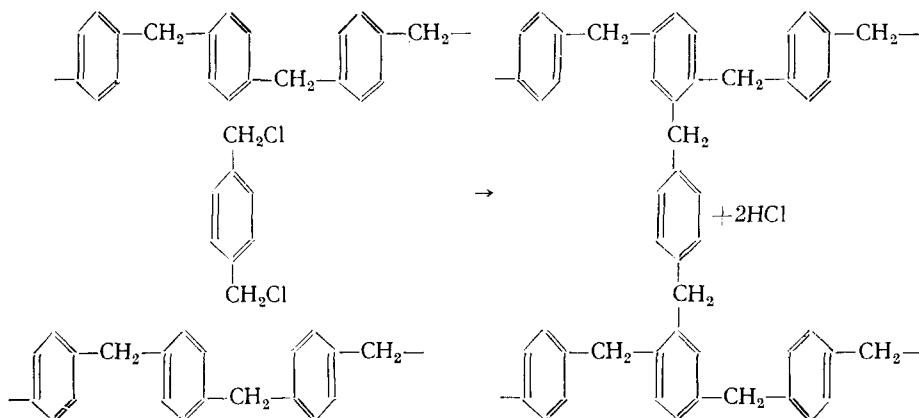
В настоящее время проводится поиск путей химической модификации полиариленалкилов с целью получения на их основе технически пригодных продуктов.

Филлипс⁴⁸ осуществил сшивание дibenзила с помощью реакции Фриделя — Крафтса. Вначале была осуществлена поликонденсация хло-

ристого бензила в присутствии мягких каталитических агентов (BF_3 или SnCl_4) и получен плавкий и растворимый полибензил:



При взаимодействии такого полимера с *p*-дихлорксилолом в присутствии мягкого катализатора происходит сшивание:



Полученные продукты были названы полимерами Фриделя — Крафтса.

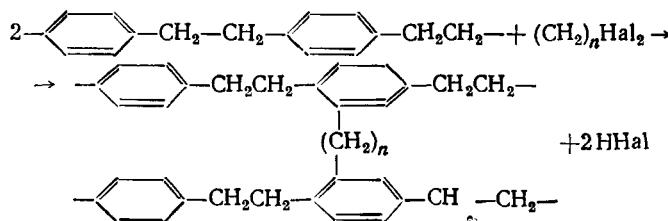
Такой метод сшивки, предложенный для отверждения полибензила и терфенила, может быть использован и для других полимеров, содержащих ароматические или гетероциклические циклы.

Полимерами Фриделя — Крафтса легко пропитываются стекловолокно, органические и кремнийорганические волокна. Процесс отверждения этих пластиков более длителен, чем, например, фенольных смол, но устойчивость таких полимеров к воздействию химических реагентов достаточно высока. Так, они не имеют свойственного фенольным смолам недостатка — нестойкости к щелочам, поскольку не содержат гидроксильных групп, расположенных рядом с метиленовыми мостиками. Они также устойчивы к действию излучения.

В полимер, полученный из α , α' -дихлор-*p*-ксилола и *p*-ксилола, перед формированием добавляется небольшое количество катализатора Фриделя — Крафтса и в процессе формования при 120—140° образуется термопротивный материал, который обладает высокой термостабильностью¹⁶.

Полимеры, содержащие бензольные кольца в цепи, разделенные метиленовыми группами, можно сшивать и дигалоидалканами в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса. ПФЭ, имеющий молекулярный вес 5900, был подвергнут сшиванию дигалоидалканами: бромистым метиленом, 1,2-дibромэтаном, 1,3-хлорбромпропаном, 1,4-дibромбутаном и 1,6-дibромгексаном⁴⁹. По скорости образования трехмера дигалоидалканы располагаются в ряд: 1,4-дibромбутан > 1,3-хлорбромпропан > > 1,6-дibромгексан > бромистый метилен > 1,2-дibромэтан. Реакция сшивания протекает в два этапа. Вначале образуется сильно разветвленный полимер, растворимый до определенного этапа, а дальше разветвленные

молекулы превращаются в трехмерные и теряют способность растворяться



Чем выше молекулярный вес исходного полимера, тем меньше необходимо сшивающего агента. Вначале в реакцию сшивания вступают более длинные цепочки молекул полимера, о чем свидетельствует падение молекулярного веса растворимой части полимера.

Найден другой способ отверждения полиариленалкилов с помощью серы⁵⁰. При термическом взаимодействии полиариленалкилов с серой в интервале температур 200—250° протекает присоединение серы к полимеру, выделение сероводорода, нарастание вязкости и образование двойных связей⁵¹. Основная масса полимера при этом становится нерастворимой. Изучен процесс сульфидирования ПФЭ, ПТЭ, ПЭФЭ, ПКЭ, ПХФЭ, ПДЭ⁵².

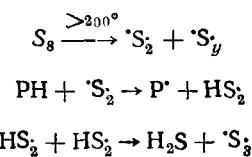
Контролирующий стадией процесса сульфидирования полиарилен-алкилов является распад неактивных частиц серы на активные.

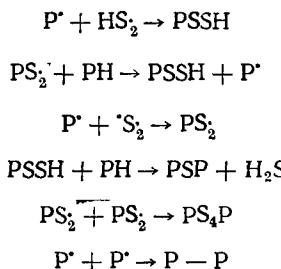
Энергия активации связи $-S-S-$ в полисульфидной цепочке серы равна 33,4 ккал/моль, а энергия расщепления $\cdot S_2$ до монорадикала составляет 63 ккал/моль⁵³. Энергия активации реакции сульфидирования полиариленалкилов лежит в интервале 37—41 ккал/моль⁵², а энергия активации термодеструкции полиариленалкилов (например, поли-*p*-фениленэтилена) имеет величину не ниже 58 ккал/моль⁵⁴. Сравнивая приведенные величины, можно предположить, что начальной активной частицей в условиях реакции является $\cdot S_2$.

За счет образования новых химических связей между молекулами полиарилена алкила происходит структурирование полимера⁵⁵. Анализ ИК спектров сульфидированных ПФЭ, ПТЭ, ПЭФЭ, ПКЭ форполимеров в областях плоских деформационных колебаний (1225 — 960 см^{-1}), не-плоских деформационных колебаний (ниже 900 см^{-1}), а также в области обертонаов и составных частот (2600 — 1650 см^{-1}) указывает на отсутствие изменений в замещении бензольного кольца цепи⁵⁶.

На основании изложенного высказано предположение, что при термическом сульфидировании полиариленалкилов происходит сшивание за счет отрыва атомов водорода от метиленовых групп мостика и алкильных заместителей. При сульфидировании полиариленалкилов вследствие дегидрирующего действия серы образуются двойные связи, сопряженные с бензольным кольцом⁵⁷. Электронные спектры сульфидированных полимеров показывают, что сульфидные мостики имеют строение $-S_x-$, где $x \geq 2$, а не типа $=S=$, как предполагается в⁵⁸.

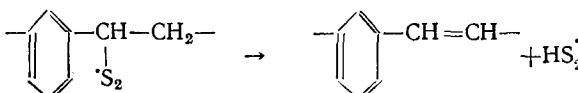
Сульфидирование протекает по радикальному механизму⁵⁷.





где PH — полиариленалкил.

Образование двойных связей, по-видимому, протекает по схеме



Появление полосы поглощения в области 970—960 cm^{-1} в ИК спектре указывает на наличие двойных связей. После бромирования сульфидированного полиариленалкила данная полоса поглощения в ИК спектре отсутствует.

Радикальный характер взаимодействия серы с полиариленалкилами подтверждается тем, что продукты термического сульфидирования, подвергнутые анализу ЭПР, обнаруживают узкую линию (~ 10 э) поглощения без признаков сверхтонкой структуры с g -фактором свободного электрона⁵⁹. Концентрация парамагнитных частиц для сульфидированных форполимеров ПФЭ, ПТЭ, ПЭФЭ, ПХФЭ, ПКЭ находится в пределах $0,12-0,5 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$. Сигнал ЭПР не изменяется после хранения продуктов в течение нескольких месяцев, но при растворении в толуоле исчезает и не возникает после удаления растворителя. Уменьшается интенсивность сигнала ЭПР и при облучении образцов рентгеновскими лучами. Наличие сигнала ЭПР в сульфидированных полиариленалкилах обусловливается образованием радикалов типа... $R_{\text{аром}}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-R_{\text{аром}}$ и $R_{\text{аром}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, возникающих согласно приведенной схеме.

Полиариленалкилы реагируют с серой с разной скоростью⁶⁰. По скорости выделения сероводорода они располагаются в ряд ПДЭ>ПКЭ>ПТЭ>ПЭФЭ>ПХФЭ, а по скорости образования трехмерного полимера образуют ряд ПЭФЭ>ПФЭ>ПТЭ>ПКЭ>ПХФЭ>ПДЭ. Такое различие в скорости выделения сероводорода и образования сшитого полимера зависит от строения исходного полиариленалкила. Активирующее действие бензольного кольца на метиленовые группы мостика обеспечивает ПДЭ высокую скорость с серой. Наличие у бензольного кольца электроотрицательного заместителя хлора понижает подвижность водородных атомов метиленовых групп, находящихся в *o*-положении к хлору. Поэтому реакция сульфидирования ПХФЭ протекает в более жестких условиях.

Высокая скорость желатинизации у ПЭФЭ обеспечивается наличием метиленовой группы у заместителя $-\text{CH}_2\text{CH}_3-$, которая должна вступать в реакцию так же, как и метиленовые группы мостика.

Сульфидированные полиариленалкилы, форполимеры, представляют собой твердые вещества, растворимые в ароматических углеводородах и галогеналканах. Последующее нагревание форполимеров при температуре не ниже 200° приводит к образованию трехмерных продуктов.

Сульфидированные полиариленалкилы можно использовать как термомреактивные лакокрасочные материалы⁵⁷. Покрытия на основе таких

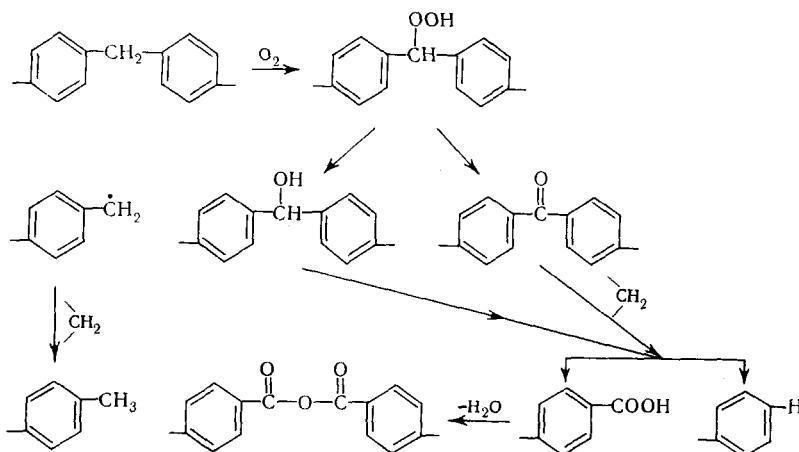
полимеров обладают хорошими диэлектрическими свойствами, высокой химической стойкостью и хорошей адгезией к металлам.

Форполимеры могут быть использованы и как связующее для пластических масс, для чего стекловолокно пропитывают форполимером, прессуют и отверждают массу при температуре не ниже 220°. Образцы обладают хорошей термостабильностью и химической стойкостью, имеют физико-механические показатели выше, чем у пластиков на основе фенол-формальдегидных смол.

Сульфидированные полиариленалкилы проявляют стабилизирующий эффект подобно низкомолекулярным антиоксидантам типа R—S—S—R⁶¹.

Для понижения температуры структурирования полиариленалкилов серой изучено сульфидирование под действием хлористого алюминия⁶². Реакция сульфидирования протекает при 80—90°. В отличие от термического сульфидирования образование новых химических связей в полимере проходит, по-видимому, по бензольному кольцу. Структурированный полимер, образующийся при катализитическом сульфидировании, представляет собой порошкообразный продукт, а сшитый полимер после термического сульфидирования — прочный материал, с трудом растирающийся в порошок.

Конли⁶³ изучил термическое окисление полибензила в воздухе и в кислороде в интервале температур 140—220° и предложил механизм реакции окисления:



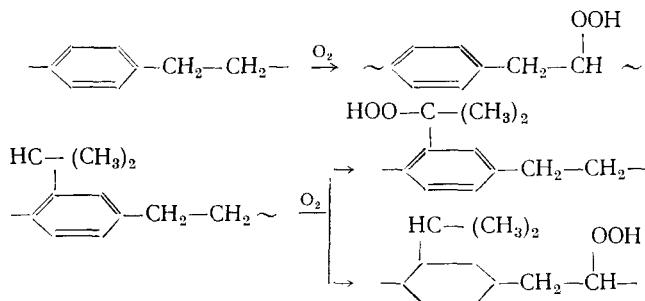
Окисление, так же как и сульфидирование, протекает по метиленовым мостикам с образованием кетонных и карбонильных групп. На основании данных по скорости возникновения карбонильных соединений определена начальная энергия активации окислительного процесса, равная 14,5±3,5 ккал. Парофазный хроматографический анализ летучих продуктов реакции указывает, что главными продуктами окисления являются бензойная кислота и бензофенон, кроме того, в малых количествах образуются бензол, толуол, вода и CO₂. Вторичные реакции распада, которые приводят к распаду цепей, рассматриваются как дальнейшее окисление бензидрильных и бензофенонных связей.

Изучен термоокислительный распад ряда полимеров, содержащих бензольные кольца в цепи, разделенные двумя метиленовыми группами. Установлено, что в отличие от полибензила и поли-(*p*, *p'*-дифенилметиlena) существенный распад большинства полимеров, содержащих связь —CH₂—CH₂—, в кислороде наблюдается в интервале температур 340—410°¹. По термоокислительной устойчивости такие полимеры рас-

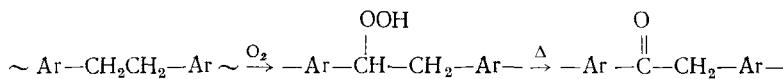
полагаются в ряд: поли-(2,6-нафтиленэтилен) > поли(*p*-фениленэтилен) > поли-(9, 10-антриленэтилен).

Приведенный механизм окисления полибензила, по-видимому, справедлив и в случае термического распада указанных полимеров.

Колесников и Чучин^{64, 65} осуществили окисление ряда полиариленалкилов как в расплаве, так и в растворе. Окисление до гидроперекисей протекает по схеме:



Анализ ИК спектров показал, что окисление полиариленалкилов в расплаве идет глубже, чем в растворе. Спектр поликумиленэтила, окисленного в расплаве, дал полосы поглощения, характерные для ароматических кислот (1270 cm^{-1}), альдегидов (1715 cm^{-1}) и других кислородсодержащих групп. При окислении полиариленалкилов в кумоле продукты распада гидроперекисей не содержат третичноспиртовых групп. Гидроперекись полифениленэтила при термическом распаде дает те же продукты, что и гидроперекись поликумиленэтила, полученная окислением в кумоле. Судя по ИК спектрам, гидроперекиси имеют одинаковое строение, т. е. окисление идет по метиленовым группам, так же как и при термическом окислении полибензила⁶³ и термической деструкции поли-*p*-ксилилена⁶⁶. Разложение происходит по следующей реакции:



Изучено окисление ПФЭ в растворах кумола и тетралина и установлено, что окисление в кумоле идет с большей скоростью, чем в тетралине⁶⁷. Анализ ИК спектров показал, что окисление ПФЭ кислородом воздуха при повышенных температурах (100 – 110°) идет так же, как и при окислении кислородом при 80° , в основном до гидроперекиси.

Поликумиленэтил ($M=1100$) при окислении кислородом в присутствии перекиси бензоила дал полимерную гидроперекись, содержащую 2,4% гидроперекисных групп.

Реакция распада гидроперекисей является реакцией первого порядка с величиной энергии активации 3,5 ккал/моль⁶⁸.

Проведено окисление продукта совместной поликонденсации кумола и дibenзила с дихлорэтаном⁶⁹. Установлено, что с увеличением доли кумола в этой реакционной смеси содержание перекисных групп в окисленном полиариленэтиле возрастает, достигая максимального значения в ПКЭ. Обратная картина наблюдалась при окислении полиариленалкилов в растворе кумола, когда максимальное содержание гидроперекисных групп наблюдалось при окислении ПФЭ. Авторы⁶⁹ объясняют такое различие наличием алкильного заместителя в бензольном кольце, который ослабляет индукционный эффект, в связи с чем уменьшается подвижность Н-атома метиленовой группы. Поэтому

при совместном присутствии в бензольном кольце метиленовых групп и групп с α -углеродными третичными атомами наблюдается понижение скорости автоокисления диалкилбензола и уменьшение максимальной концентрации гидроперекиси. Этим же, очевидно, объясняется увеличение концентрации гидроперекисных групп в полиариленэтиле с уменьшением содержания изопропильных групп в полимерной цепи.

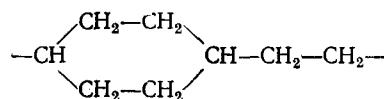
Синтезированные полимерные гидроперекиси были использованы для получения ионитов.

Были получены крупноячеистые сульфокатиониты на основе пространственных привитых сополимеров, прививкой стирола к полимерной гидроперекиси⁷⁰. В качестве переносчика цепи и полимерного инициатора были использованы соответственно полиариленалкил (продукт совместной полимеризации кумола и дibenзила с дихлорэтаном) и его гидроперекись; в качестве сшивющего агента — дивинилбензол.

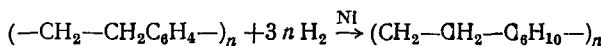
Емкость ионитов, определяемая степенью сульфирования образцов, увеличивается с увеличением содержания полиариленалкила в исходной смеси и гидроперекисных групп в полимерной гидроперекиси.

Полученные сульфокатиониты способны сорбировать крупные органические ионы⁷¹.

Полиариленалкилы были подвергнуты гидрированию⁷², в результате чего получены полициклоалкиленалкилы общей формулы:

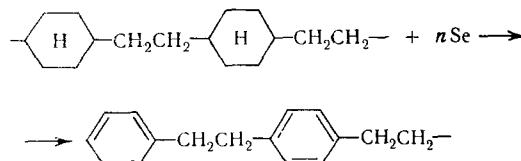


Гидрирование проводили в присутствии растворителей и в расплаве на никеле Ренея согласно схеме:

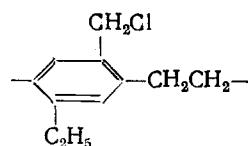


Продукты гидрирования полиариленалкилов сохраняют свой первоначальный внешний вид, но окраска их значительно слабее окраски исходных полимеров. Молекулярный вес гидрированных полиариленалкилов практически не меняется по сравнению с исходными полимерами.

Дегидрирование селеном продукта гидрирования ПФЭ привело к получению исходного полифенилэтила:



Полиариленалкилы легко хлорметилируются. В результате хлорметилирования ПЭФЭ^{71, 73} получен полимер



с содержанием хлора до 19%.

Таким же методом получены водорастворимые полизелектролиты. Для этой цели вначале ПФЭ хлорметилируется с последующим аминирова-

нием, или сульфированием, или фосфорилированием и дальнейшим омылением и окислением⁷⁴.

Юкельсон с сотр.⁷⁵ провели нитрование полиариленалкилов и получили нитропродукты с количеством связанного азота до 6%. Применение нитрополимеров в качестве мягкителя и противостарителя в резиновых смесях на основе каучуков СКС-30 АРКМ повышает прочностные свойства вулканизатов.

Таким образом, в настоящее время можно сделать следующие выводы.

1. Для улучшения физико-механических свойств полиариленалкилов, получаемых реакцией поликонденсации, найден ряд способов их отверждения.

2. Низкая температура плавления и хорошая растворимость полимеров, выделенных на промежуточных стадиях процесса, позволяет достаточно просто проводить переработку этих полимеров.

3. Введение функциональных групп в полиариленалкилы открывает пути их использования в практических целях.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Lancaster, W. W. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 1641 (1967).
2. G. E. William, *J. Polymer Sci.*, **4**, 3027 (1966).
3. *Chem. Eng.*, **72**, 5, 17 (1965).
4. РЖХим., **1966**, 9c 2561н.
5. H. G. Gilch, *J. Polymer Sci.*, **4**, 1337 (1966).
6. H. G. Gilch, *Там же*, **4**, 1337 (1966).
7. Японск. пат. 14585 (1965); РЖХим., **1967**, 13C311н.
8. W. H. Perkin, W. R. Hadkinson, *J. Chem. Soc.*, **1880**, 721.
9. В. Ф. Паврушин, К. И. Андрианова, *ДАН*, **97**, 939 (1954).
10. C. K. Ingold, E. H. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 3249.
11. A. K. Неппе, Н. М. Лестер, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 864 (1938).
12. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», М., 1967.
13. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн, *ЖОХ*, **19**, 864 (1949).
14. J. E. Moore, *Am. Chem. Soc. Polymer Prep.*, **5**, 203 (1964).
15. H. C. Haas, D. J. Livingston, M. Saunders, *J. Polymer Sci.*, **15**, 503 (1955).
16. W. C. Overhults, A. D. Ketley, *Makromol. Chem.*, **95**, 143 (1966).
17. J. P. Kennedy, R. B. Isaacson, *Am. Chem. Soc. Polymer Prep.*, **7**, 419 (1966).
18. Mortillaro Luigi, *Mater. plast. ed elast.*, **4**, 26 (1968).
19. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 375.
20. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, *Там же*, **1958**, 767.
21. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, *Там же*, **1957**, 1478.
22. K. Hirose, N. Tadashi, J. Kajitiro, *J. Chem. Soc. Japan; Ind. Chem. Sect.*, **68**, 1292 (1965).
23. А. Л. Клебанский, Г. А. Мирошниченко, *ЖПХ*, **14**, 618 (1941).
24. K. Shishido, S. Kato, *J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. bind.*, **43**, 232 (1940).
25. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, *ДАН*, **56**, 169 (1947).
26. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1955**, 172.
27. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, *Там же*, **1951**, 596.
28. В. И. Гармонов, В. Н. Соколов, И. И. Юкельсон, *ДАН* **171**, 867 (1966).
29. Н. Н. Лебедев, М. М. Орешкин, *Нефтехимия*, **7**, 26 (1967).
30. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 85.
31. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, *Изв. вузов, Химия и хим. техн.*, **11**, 900 (1968).
32. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. А. Соболева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1955**, 1095.
33. Е. Ф. Козырева, Ю. А. Нуждина, *Высокомол. соед.*, **9A**, 883 (1967).
34. И. И. Юкельсон, Е. Ф. Козырева, В. И. Гармонов, В. С. Глуховской, *ЖПХ*, **38**, 1165 (1965).

35. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Высокомол. соед., **7**, 2096 (1965).
36. Н. В. Щеголев, Кандид. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1954.
37. Японск. пат. 20744 (1963); РЖХим., **1965**, 22С170П.
38. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 359.
39. Ю. А. Нуждина, Е. Ф. Козырева, Изв. вузов, Физика, **1965**, № 5, 33.
40. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 353.
41. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Там же, **1955**, 1100.
42. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, М. А. Андреева и А. И. Китайгородский, Там же, **1956**, 114.
43. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Там же, **1958**, 85.
44. И. И. Юкельсон, В. И. Гармонов, А. Б. Назарова, О. Г. Колесникова, Высокомол. соед., **8**, 481, (1966).
45. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, А. П. Супрун, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 763.
46. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. А. Боев, Высокомол. соед., **8**, 153 (1966).
47. Англ. пат. 916999 (1963); РЖХим., **1964**, ЗП267п.
48. L. Phillips, Plast. Inst. Trans. and J., **32**, 298 (1964).
49. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 365.
50. И. И. Юкельсон, Г. С. Колесников, В. С. Глуховской, Авт. свид. СССР 170685, Бюлл. изобр., **1965**, № 9, 71.
51. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, В. И. Пивнев, Изв. вузов, Химия и химич. техн., **8**, 1006 (1965).
52. В. С. Глуховской, Кандид. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966.
53. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, ИЛ, М., 1960.
54. J. Lancaster, B. Wright, W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1955 (1965).
55. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Лакокрасочн. матер. и их применение, **1964**, № 5, 8.
56. И. И. Юкельсон, Е. Ф. Козырева, В. С. Глуховской, в сб. Мономеры. Химия и техн. СК. Тр. лабор. химии высокомол. соед., вып. 3, г. Воронеж, **1964**, 156.
57. В. С. Глуховской, И. И. Юкельсон, Ю. П. Черепанов, Лакокрасочн. матер. и их применение, **1967**, № 2, 1.
58. Е. Ф. Козырева, Высокомол. соед., **8**, 1240 (1966).
59. В. С. Глуховской, Э. С. Костин, Высокомолек. соед., **11Б**, 25 (1969).
60. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Высокомол. соед., **10Б**, 19 (1968).
61. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Л. В. Федотова, А. Д. Служин, З. Н. Корбанова, О. Г. Шестакова, Каучук и резина, **1967**, № 6, 21.
62. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, в сб. Мономеры. Химия и техн. СК. Тр. лабор. химии высокомол. соед., г. Воронеж, **1966**, вып. 4, 56.
63. R. Copley, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1107 (1965).
64. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Высокомол. соед., **7**, № 753 (1965).
65. А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, Там же, **7**, 2096 (1965).
66. А. Г. Калашник, И. Е. Кардаш, Г. С. Шпилонова, А. Н. Праведников, Там же, **8**, 526 (1966).
67. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Там же, **8**, 1085 (1966).
68. А. Е. Чучин, Кандид. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1966.
69. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомол. соед., **8**, 327, (1966).
70. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Е. Чучин, И. А. Барабошкина, Пласт. массы, **1966**, № II, 6.
71. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Е. Чучин, А. П. Куликов, Авт. свид. СССР 196060 (1965); Изобр., промышл. образцы, тов. знаки, **1967**, № 6, 94.
72. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 1090.
73. И. И. Юкельсон, В. П. Леутина, Тезисы докладов на научной конф., Воронеж, 1966, стр. 25.
74. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, А. Г. Джалилов, А. Е. Чучин, А. С. Гусарова, В. А. Юшманова, И. Т. Страховская, Авт. свид. СССР 198639 (1966), Изобр., промышл. образцы, тов. знаки, **1967**, № 14, 95.
75. И. И. Юкельсон, А. Д. Служин, В. С. Сухов, З. Н. Корбанова, Л. В. Федотова, О. Г. Шестакова, Каучук и резина, **1965**, № 9, 6.