

УДК 541.64 : 678.674

ПРОСТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ

В. В. Копылов

Обзор посвящен рассмотрению простых ароматических полиэфиров, получивших промышленное применение. Описаны образование, структура и свойства полифениленоксидов.

Библиография — 361 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|-----------------------------|-----|
| I. Введение и классификация | 471 |
| II. Олигофениленоксиды | 472 |
| III. Мезофениленоксиды | 477 |
| IV. Полифениленоксиды | 481 |

I. ВВЕДЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ

Ароматическое кольцо и простая эфирная связь принадлежат к числу химических группировок, обладающих высокой термической и термоокислительной стабильностью. Естественно поэтому, что простые ароматические полиэфиры (полиариленоксиды) нашли широкое применение в качестве высокотемпературных материалов. Известно также, что в фениловых эфирах бензольные кольца не копланарны, а находятся под углом друг к другу¹. Такое расположение приводит к отсутствию резонансного сопряжения между этими ядрами, вследствие чего они могут легко вращаться одно относительно другого в пределах пространственного угла 120°². Благодаря такому сочетанию прочности и подвижности ариленоксидное звено очень часто используют для придания гибкости макромолекулам термостойких полимеров. Введение таких звеньев в состав макромолекул приводит, как правило, к улучшению растворимости и эластичности полимера при сохранении его механической и термической прочности, что было экспериментально подтверждено на серии таких полимеров, как полибензимидазолы, полибензотиазолы, полибензоксазолы³, полипиромеллитимиды⁴⁻⁷, политиазолы⁸, поликарбонаты⁹⁻¹², полиамиды¹³, поли-S-триазины¹⁴, полиэфироамиды¹⁵, полихиноксалины¹⁶, полисульфоны¹⁷⁻²⁰, полисульфонамиды²¹, полибензилены^{22, 23}, полиперфторбензилены²⁴, полифенилены^{25, 26}, полифениленбораты²⁷ и т. д.

Первыми промышленными материалами этого типа можно считать известные с 30-х гг. высокотемпературные теплоносители Даутерм — эвтектические смеси дифенилового эфира с дифенилом и нафталином^{28, 29}. В дальнейшем основные разработки этого направления проводили в основном химики фирм Дау и Монсанто Кемикал Компани, а в последние годы — и Джeneral Электрик.

В природе полиариленоксиды встречаются только в виде полифениленоксидных смол с молекулярным весом до 5000, в которых эфирные связи расположены в мета-положении друг к другу. Эти смолы могут быть выделены из некоторых нефтей многократным переосаждением петролейным эфиром из тетрагидрофуранового раствора³⁰. О параизомерах таких данных пока нет. Возможность существования орто-по-

лифениленоксидов сомнительна из-за стерических препятствий, хотя в некоторых патентах они и упоминаются.

За редкими исключениями, синтезированные и исследованные к настоящему времени простые ароматические полиэферы относятся к классу производных бензола. В литературе встречается несколько различных терминов для их обозначения. В данном обзоре будет применяться название «фениленоксиды». Такой выбор объясняется тем, что все названия одинаково отражают химическую структуру рассматриваемых соединений, но только термин «фениленоксиды» соответствует принятым в химии высокомолекулярных соединений, таким, как полифениленсульфиды, -сульфоксиды, -имины и т. п.

По способам получения, свойствам и областям применения низко- и высокомолекулярные фениленоксиды существенно отличаются друг от друга и заслуживают рассмотрения порознь. Поэтому в данном обзоре все фениленоксиды подразделены на три категории: а) олигомерные фениленоксиды (ОФО), содержащие в молекуле до 10 бензольных ядер; б) мезо-фениленоксиды (МФО), содержащие в молекуле от 10 до 100 бензольных ядер; в) полифениленоксиды (ПФО), содержащие более 100 бензольных ядер и обладающие всем комплексом свойств высокополимеров.

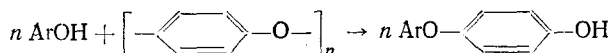
II. ОЛИГОФЕНИЛЕНОКСИДЫ

Олигофениленоксиды, в свою очередь, можно условно разделить на две группы: нейтральные ОФО, т. е. состоящие только из эфирных мостиков и бензольных ядер с алкильными или галоидными заместителями, и функциональные производные ОФО, в обрамлении которых имеются такие группы, как OH, COOH, NH₂, SO₃H и т. п.

1. Синтез нейтральных олигофениленоксидов

Основной метод синтеза состоит в поэтапном наращивании цепи конденсацией по Ульману фенолятов или феноксифенолятов щелочных металлов с арилгалогенидами, в присутствии каталитических количеств порошкообразной меди³¹⁻³³. Ранее для этого процесса предполагали механизм гетеролитического замещения, однако в последнее время были получены доказательства, что реакция идет через стадию образования свободных радикалов феноксильного типа^{34, 35}. Поиски оптимальных условий синтеза ОФО показали, что для повышения чистоты и выхода целевого продукта нужно проводить процесс в растворе или в суспензии в высокополярных органических растворителях с высокой температурой кипения, особенно в таких, которые принадлежат к числу одноэлектронных переносчиков, либо в форме сольватированных электронов (эфиры)^{36, 37}, либо в форме анион-радикалов (кетоны)^{38, 39}. В качестве катализаторов в ряде случаев вместо металлической меди используют соли меди и их комплексы. Иногда полезно активировать реакцию УФ-облучением, добавками иода или свободнорадикальных катализаторов⁴⁰.

Строение получаемых ОФО определяется строением исходных соединений; изомеризации в ходе синтеза не наблюдалось. Исходные феноксифенолы получают, как правило, также конденсацией по Ульману. Перспективным представляется путь синтеза феноксифенолов «радикальным ацидолизом» полифениленоксидов по схеме^{41, 42}:



Арилгалогениды синтезируют по обычным методикам и при необходимости подвергают изомеризации под действием $AlCl_3$ ⁴³. На реакционную способность феноксифенолов в конденсации по Ульману наибольшее влияние оказывают заместители, расположенные в *o*- и *p*-положении к ОН-группе; при этом электроноакцепторные заместители снижают реакционную способность, а электронодонорные повышают ее. Значительно большее влияние оказывают галоген в арилгалогениде и условия проведения процесса. Установлено, что порядок активности галогенов таков: $I \sim Br > Cl \gg F$ ⁴⁴, а при синтезе полиэфиров $I > Br > Cl$ и $p > o \gg m$.

Неоднократно отмечали, что синтез ОФО сопровождается рядом побочных реакций. Особенно вредно влияние кислорода, в присутствии которого образуются хиноны и дифенохиноны. Поскольку эти примеси к ОФО являются катализаторами их разложения, особую важность приобретает очистка конечного продукта. Обычные перегонка и перекристаллизация, как правило, малоэффективны. Наилучшие результаты дает обработка SiO_2 и Al_2O_3 в проточной системе (хроматография) или в растворе с последующим фильтрованием и разгонкой, зонная плавка, обработка ионообменными смолами или щелочными металлами⁴⁵⁻⁵⁰.

2. Синтез олигофениленоксидов с функциональными группами

Введение функциональных групп в ОФО осуществляют либо подбором соответствующих исходных соединений с защищенными функциональными группами, например алкоксиароматических соединений, со снятием защиты после конденсации, либо соответствующей химической обработкой нейтральных ОФО. Поскольку простая эфирная ароматическая связь обладает большой химической стабильностью, оба эти способа оказываются достаточно эффективными. Так, диоксизамещенные ОФО были получены^{10, 51} омылением диметоксизамещенных, диэпоксипроизводные⁵², сульфопроизводные — обработкой нейтральных ОФО олеумом⁵³ и т. п. Смесь моно- и диоксизамещенных ОФО образуется при действии водной щелочи на монохлордифеноксид при 250—350° в присутствии меди⁵⁴. Интересный и, по-видимому, перспективный путь к синтезу монооксизамещенных ОФО — реакция окислительного полисочетания фенолов при условии обрыва ее на начальных стадиях. Экспериментально было показано⁵⁵⁻⁵⁷, что этим путем можно получать ОФО, содержащие от 2 до 7 бензольных ядер и одну концевую ОН-группу. Разложение высокомолекулярных ПФО также может дать ОФО с одной или двумя концевыми ОН-группами^{58, 59}.

3. Физические свойства олигофениленоксидов

Практически все известные ОФО являются четко идентифицированными химическими соединениями. Серия изомеров пара-строения — твердые кристаллические вещества, мета-изомеры при комнатной температуре — вязкие жидкости. Характеристики некоторых из них приведены в табл. 1.

Рентгеноструктурный анализ серии ОФО пара-строения показал, что параметры кристаллической ячейки не зависят от длины молекулярной цепи. Все эти соединения дают одни и те же рефлексы типа $h, k, 0$, соответствующие межплоскостным расстояниям 6,79; 5,05; 4,58; 4,22; 3,94; 3,42; 3,67; 2,88; 2,71; 2,56; 2,32; 2,12; 1,89; 1,82; 1,66; 1,60; 1,50 Å, что отвечает кристаллической решетке с параметрами: $a = 9,6$ Å, $b = 6,45$ Å, $\gamma = 90^\circ$ ⁶⁰.

Все нейтральные ОФО являются отличными диэлектриками и имеют удельное объемное сопротивление порядка 10^{11} — 10^{12} ом·см. Показано,

что электропроводность серии *m*-ОФО в указанных пределах может быть объяснена конвективными потоками⁶⁷. Более интересная закономерность была обнаружена в серии *p*-ОФО, электропроводность которых при комнатной температуре убывала с ростом длины молекулярной цепи, а при повышении температуры изменялась по экспоненциальному закону с энергией активации от 5,2 до 7,2 эв, достигая вблизи точек плавления приблизительно одинакового для всех исследованных соединений значения порядка $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ⁶⁰.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика ОФО общей формулы $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{OC}_6\text{H}_4)_n-\text{H}$

| <i>n</i> | Т. пл., °С | Т. кип., °С | Ссылки на литературу |
|--|------------|-------------|----------------------|
| Пара-изомеры | | | |
| 2 | 77 | — | 2 |
| 3 | 111,0—1,5 | — | 60 |
| 4 | 153,0—3,5 | — | 60 |
| 5 | 180,0—1,0 | — | 60 |
| 6 | 211 | — | 60 |
| 7 | 222 | — | 61 |
| Мета-изомеры | | | |
| 2 | 61,5 | 220/0,18 | 33, 62 |
| 3 | — | 214—7/0,7 | 63 |
| 4 | — | 292—4/2,8 | 63 |
| 5 | — | 280—3/0,15 | 63 |
| 6 | — | 318—24/0,15 | 63 |
| <i>p</i> -($\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$) ₂ | 53,5—4,5 | 245—811,5 | 64—66 |

Вязкость ОФО уменьшается с повышением температуры, но сохраняет все же достаточно высокое значение, чтобы использовать ОФО в качестве высокотемпературных смазок. Для получения ОФО-смазок, не загустевающих при низких температурах, практикуется введение в обрамление фениленоксидной цепи атомов галоида^{68, 69} или алкильных групп^{70, 71} или включение в саму цепь сложноэфирных или карбонильных групп^{72—74}.

Диэлектрические свойства ОФО сохраняются в широком интервале частот и температуры. Так, *p*-(*p*-хлорфенокси)-дифениловый эфир имеет диэлектрическую постоянную 4,57—5,98, тангенс угла диэлектрических потерь 0,001—0,0071 и удельное объемное сопротивление от $3,1 \cdot 10^{10}$ до $3 \cdot 10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ⁷⁵.

ИК-спектры ОФО имеют все полосы поглощения, типичные для ароматических соединений данного типа замещения. Характерные полосы ароматической простой эфирной связи в случае *p*-ОФО лежат в области $1210\text{—}1230 \text{ см}^{-1}$, в случае *m*-ОФО — в области 1270 см^{-1} ^{76, 77}. Исследованы также масс-спектры некоторых ОФО⁷⁸.

Особый интерес представляет высокая радиационная стабильность ОФО. По данным различных авторов, ОФО выдерживают без заметного изменения вязкости гамма- и нейтронное облучение с суммарной дозой до 10^8 рад при температуре до 140° ^{79—81}. Добавление к ОФО 1—10% ацилатов, диалкилдитиокарбаматов, диалкилдитиофосфатов щелочноземельных металлов, меркаптобензтиазола или димеркаптанов позволяет повысить стабильность ОФО до $10^9\text{—}10^{10} \text{ рад}$ ^{81—85}.

Механические свойства ОФО рассмотрены в обзоре⁸⁶.

4. Химические свойства олигофениленоксидов

Как сказано выше, простая эфирная связь в ОФО обладает высокой химической инертностью. Она разлагается лишь под действием амидов щелочных металлов в жидком аммиаке⁸⁷ или — по анион-радикальному механизму — при взаимодействии со щелочными металлами в инертной атмосфере в апротонном растворителе^{88–90}. В первом случае образуются фенол и амин, во втором — фенол и дифенил.

Реакции замещения в бензольном кольце ОФО практически не отличаются от соответствующих реакций в ароматическом ряду. Эфирные мостики в ОФО способны образовывать комплексы с $AlBr_3$ и некоторыми другими акцепторами электронов; теплота образования комплекса зависит от строения ОФО^{91, 92}.

Особый интерес представляет высокая стойкость ОФО к действию окислителей при повышенной температуре. Окисление на воздухе начинается только выше 300°. Эта стабильность обусловила ряд специальных применений ОФО (см. ниже). Стандартная методика^{93–95} испытания ОФО на термоокислительную деструкцию состоит в барботировании воздуха или кислорода с различной скоростью через порцию расплава ОФО при постоянной температуре, преимущественно при 315°, в течение 24 и 48 час. По этой методике определяют относительную стабильность различных ОФО, стабилизирующее действие присадок, влияние контакта с различными металлами на ход процесса и на корродирующую способность ОФО в этих условиях.

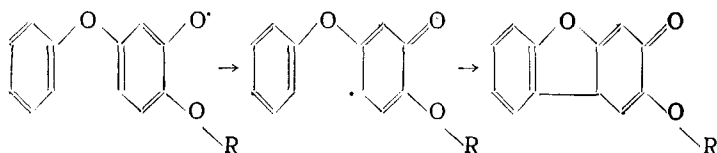
По данным разных авторов, ОФО термически стабильны до 300–450° и стойки к окислению до 200–300°. По данным Вильсона и Смита⁹⁶, которые исследовали термоокислительную деструкцию ОФО, меченных дейтерием и тритием, процесс сопровождается отщеплением атомов водорода, преимущественно из концевых звеньев, с участием фенильных и гидроксильных радикалов, возникновением в системе новых С—С-связей и, на поздних стадиях, новых С—О—С-связей, в результате чего в продуктах окислительной деструкции обнаруживаются высокомолекулярные соединения фениленоксидного строения.

Термическую и термоокислительную деструкцию нейтральных незамещенных ОФО систематически исследовали Арчер и Бозер⁹⁷. По их данным, ОФО мета-строения значительно менее стабильны, чем соответствующие пара-изомеры; последние проявляют эффект автостабилизации, по-видимому, благодаря образованию дибензофурановых структур на ранних стадиях окисления. Тетра- и пентамеры ОФО мета-строения термически стабильны до 420°; пара-изомеры за 336 час. на воздухе при 315° поглощают в 10 раз меньше кислорода, чем мета-изомеры за 150 час. в тех же условиях. Масс-спектрометрическое и хроматографическое исследование продуктов термоокислительной деструкции показало, что в их состав входят бис-феноксифениловый эфир (в случае пентамеров), бис-(фенокси)-бензол, *о*- и *р*-оксидифениловый эфир, дифеноксид, фенол, бензохинон, бензофуран, дибензофуран, 2-феноксидбензофуран, следы диоксибензолов CO_2 и H_2O . Мономерные продукты составляли от 34 до 48% суммы органических продуктов: выход CO_2 и H_2O равнялся соответственно 0,0003 и 0,0006 моля на 1 г исходного ОФО.

Авторы предположили схему окислительной деструкции олигофениленоксидов, инициируемой окислением *о*- или *р*-положения терминального бензольного ядра кислородом до гидроперекиси, с дальнейшим распадом ее на окси- и арилокси-радикалы. Окси-радикал отщепляет затем атом водорода от следующей молекулы, полученный фенильный радикал

вступает в рекомбинацию или присоединяет кислород, образующийся при этом перекисный радикал отрывает атом водорода от другой молекулы и распадается затем на ОН-радикал и новый арилокси-радикал, что приводит к разветвлению кинетической цепи. Обрыв этой цепи сочетанием фенильного и ОН-радикалов дает фенолы с терминальным гидроксилом.

При первоначальной атаке кислородом внутреннего бензольного кольца в ОФО по несколько иной схеме получается та же конечная картина: исходный эфир превращается в набор феноксильных радикалов и замещенных фенолов. Таким образом, роль кислорода в этом процессе сводится к образованию фенокси-радикалов. Дальнейший ход деструкции, по мнению авторов, определяется только ими. В случае пара-изомеров этот ход может быть двояким: если первоначальная атака происходила в орто-положение к эфирной связи, то молекула претерпевает хиноидную перегруппировку, а затем образуется дибензофурановая структура, стабилизирующая систему, по схеме:



В случае первоначальной атаки в пара-положение более вероятно отщепление пара-бензохинона с последующим развитием цепи. Кроме того, авторы допускают возможность образования *o*-бензохинона, не детализируя механизм.

Большое внимание было уделено проблеме повышения термоокислительной стабильности ОФО введением в них различных химических добавок или специальной обработкой. Как отмечалось выше, существенное влияние на стабильность ОФО оказывает их чистота. Дополнительная обработка ОФО щелочными⁹⁸ или щелочноземельными металлами⁹⁹, их окислами или гидроокисями^{100, 101} удлиняет срок службы ОФО при 300—350°. Положительный эффект оказывает добавление к ОФО ариловогалогенидов, трифторацетатов или тиоцианатов^{102—109}, арилгалоплюмбанов и ацилатов свинца^{110, 111}, трифенилфосфиноксида и три-*p*-хлорфенилфосфиноксида^{112, 113}. Из органических соединений наилучшими стабилизаторами ОФО оказались соединения, содержащие в молекуле по крайней мере один атом серы или галогена¹¹⁴, в том числе галофенолы^{115, 116}, а также фталимид, антрахинон, фенилбензоат, дифенилфталат, бензанилид, аценафт-[1, 2-*a*]-аценафтилен или шиффовы основания из 3-аминородамина^{117—123}. Более эффективными, однако, оказались органические соли и комплексы металлов, такие, как бензоаты и нафтенаты^{112, 124}, дитиокарбаматы¹²⁵, ацетилацетонаты^{108, 126, 127}, *бис*-[2- (N-фенилформимидоил)-5-нитрофеноляты] никеля и кобальта¹²⁸ *трис*-(трифенилфосфинил)-трикарбонилжелезо¹²⁹, арилферроцены или титаноцены^{130, 131}. Стандартная смесь ОФО для испытания стабилизирующего действия добавок состояла из 65% мета-мета-мета, 30% мета-мета-пара и 5% пара-мета-пара-пентафенилентетроксидов. Эта же смесь наиболее широко применяется в промышленности при использовании ОФО в качестве гидравлических жидкостей, теплоносителей, охладителей в атомных реакторах, высокотемпературных смазок и т. п.

5. Применение олигофениленоксидов

Кроме указанных выше областей, ОФО в чистом виде или в сочетании с различными добавками применяются в целом ряде других. Использование ОФО с 4—6 бензольными кольцами в молекуле позволяет осуществлять процесс теплопереноса при прямом контакте газовой струи с теплоносителем¹³². Результаты изучения зависимости процесса теплопереноса от состава ОФО, характера поверхности, свойств потока и др. опубликованы в работе¹³³.

В диффузионных насосах № 102 мета-пентамер ОФО обеспечивает получение вакуума до 10^{-9} торр^{134, 135}.

В качестве функциональной жидкости в гидравлических системах ОФО могут быть использованы при температуре 400° до 600 час. и 480°—80 мин.^{136, 137}, выдерживая нагрузку до 30 кбар¹³⁸. Это позволило использовать ОФО в качестве огнестойких гидравлических жидкостей для подводных лодок¹³⁹.

Эластодинамические пленочные смазки, смазки для газовых турбин и другие смазки на основе ОФО способны работать более 100 час. при 315°. Частичное фторирование ОФО или добавка полифениленов или перфторхлорацетатов тяжелых металлов повышают огнестойкость и окислительную стабильность этих смазок, а также улучшают их свойства при высоких давлениях^{140—148}.

Консистентные смазки на основе ОФО, пригодные для работы при скоростях до 20 000 об/мин и температуре до 300°, получают введением в ОФО 5—40% ацилатов щелочных и щелочноземельных металлов^{149, 150}, 1—2% полиметакрилата с алкильными группами C_{22} — C_{24} ¹⁵¹, смеси 30% силикагеля с 0,5% асбеста^{152, 153}, 25—50% эфиров полиолов с высшими жирными кислотами¹⁵⁴ или смеси олигомерных полифениленсульфидов¹⁵⁵.

ОФО применяют как технологические смазки при обработке тонких листов и фольги из алюминия при 350—450°¹⁵⁶. В некоторых случаях применение ОФО обусловлено их специфическими химическими свойствами. Ранее было отмечено, что сульфокислоты на основе ОФО являются поверхностно-активными агентами⁵³. Оксипроизводные ОФО используются как сильные антисептики и гербициды¹⁵⁷, тиоалкил производные — как пестициды¹⁵⁸. В сочетании с замещенными фенолами и соединениями металлов IVA группы ОФО стабилизируют полипропилен к действию УФ-облучения¹⁵⁹. Известно использование ОФО в качестве сокатализатора полимеризации олефинов по Циглеру¹⁶⁰. Функциональные производные ОФО были использованы для получения полимеров с повышенной термостабильностью¹⁶¹.

III. МЕЗОФЕНИЛЕНОКСИДЫ

Самостоятельного значения мезофениленоксиды в технике почти не получили. Однако в ходе работ по изучению их синтеза и свойств был накоплен значительный опыт, позволивший в дальнейшем успешно осуществить синтезы полифениленоксидов.

1. Синтезы из галогенфенолов

Первым человеком, державшим в руках синтетический мезофениленоксид, был, по-видимому, Бенедикт, который в 1879 г., исследуя разложение 2, 4, 6-трибромфенилброма при 130° получил аморфный порошок, состав которого соответствовал формуле $C_6H_2Br_2O$ ¹⁵². Как позже

показал Хантер, это был, несомненно, полимерный продукт с недостаточно высоким молекулярным весом. Подобного результата достиг и Каствль¹⁶³.

Позже поликонденсация галогенфенолятов была исследована группой химиков под руководством Хантера¹⁶⁴. Было установлено, что при нагревании суспензий 2, 4, 6-трибром-3-метокси-, 2, 4, 6-трихлор-, -трибром- и триодфенолятов и других галофенолятов серебра в бензоле или в иодистом этиле при 60° или в виде сухих порошков образуются хрупкие аморфные полимеры. При этом показано, что 2, 4, 6-трибромфенолят серебра взаимодействует с иодистым этилом с образованием темно-голубого раствора, окраска которого постепенно переходит в коричневатую-желтую, а затем выпадает осадок бромистого серебра, и из раствора спиртом высаживается аморфный продукт с молекулярным весом 6600 и эмпирической формулой $C_6H_2Br_2O$. Систематическое изучение процесса выявило следующие закономерности: а) в случае тригалогенидов реакция протекает преимущественно в пара-положение; а) активность галогенов убывает в ряду иод — бром — хлор; в) в исследованных условиях реагируют лишь те атомы галогенов, которые непосредственно связаны с окси-замещенным бензольным ядром.

Выводы б) и в) подтверждены дегалогидированием ртутью 4-(4-хлор-2,6-диодфенокси)-2,6-дибромфенола и 4-(4-хлор-2,6-диодфенокси)-фенола; при этом от первого отщепляется лишь бром, а второй совсем не вступает в реакцию. Окраска полученных МФО связана, по-видимому, с образованием дифенохиноидных звеньев в цепи, ибо при восстановлении полимера она исчезает; дополнительные подтверждения получены с помощью ИК-спектроскопии.

Мезомерные фениленоксиды того же типа образуются также: а) при действии ртути на 2, 4, 4, 6-тетрабромциклогекса-2, 5-диенон; б) при действии иода на трихлорфенолят калия в водной или бензольной среде; в) при электролизе галогенфенолята серебра.

По модифицированной методике Хантера ряд МФО этого типа был приготовлен Голденом¹⁶⁵. Свойства продуктов приведены в табл. 2. Все они дают лишь хрупкие пленки из растворов, как и следовало ожидать для низкомолекулярных полимеров. В ходе этой работы отмечалась также возможность образования дибензодиоксана; в случае пентахлорфенола удалось направить реакцию на преимущественное получение полимера с элементарным звеном C_6Cl_4O или 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10-октахлордибензодиоксана.

ТАБЛИЦА 2

Мезофениленоксиды, синтезированные Голденом¹⁶⁵

| Исходный полимер | Использованный фенолят | Полимер | | |
|--------------------|------------------------|----------|-----------------|----------|
| | | выход, % | $T_{разм}$, °C | Мол. вес |
| 4-хлор- | калия | 4 | 356—280 | 2800 |
| 2,4-дихлор- | натрия | 45 | 270—273 | — |
| 2,4-дибром- | то же | 81 | 240—245 | — |
| 2,4,6-трихлор- | » » | 37 | 215—220 | — |
| 2,4,6-трихлор- | » » | 90 | 185—186 | 4800 |
| То же | серебра | 79 | 135—188 | 9600 |
| 2,4,6-трибром- | калия | 60 | 244—246 | 3200 |
| 2,3,4,6-тетрахлор- | натрия | 78 | 219—222 | — |
| То же | серебра | 80 | 213—235 | — |
| Пентахлор- | то же | 73 | 192—194 | 1500 |
| Пентабром- | натрия | 63 | 300—310 | — |

Рейнфорд и Ле Розен¹⁶⁶ нагреванием 2, 4, 6-трибром-3-фторфенолята натрия получили синий МФО с молекулярным весом 1800. Бленчерд с сотр.¹⁶⁷ при дальнейшем развитии работ Хантера выяснили, что 3-метокси-2, 4, 6-трибромфенол в присутствии иода в бензоле или 2, 4, 4, 6-тетрабромциклогекса-2,5-диенон в присутствии металлической ртути дают сначала зеленый полимер, который при последующем растворении в бензоле и стоянии обесцвечивался. При этом молекулярный вес полимера удваивался, по-видимому, в результате сочетания и образования диеноновых структур.

Свободно-радикальный механизм процесса конденсации галогенфенолов до мезофениленоксидов был доказан работами по окислению этих фенолов арилокси-радикалами¹⁶⁸, перекисью бензоила^{169–171}, тетраацетатом или двуокисью свинца¹⁷² или ацилатами окисной меди¹⁷³, в результате которого из трихлор-, трибром-, триод- или пентабромфенола были получены МФО с M от 2000 до 5000, т. пл. от 165 до 265° и концевыми циклогексадиеноновыми группами, а из пентафторфенолята калия в присутствии окиси меди — соответствующий МФО с $M=1700–4300$ ¹⁷⁴.

Процесс образования МФО из мета-галогенфенолов исследовали Браун с сотр.^{175–180}, установившие следующее. Поликонденсация *m*-бромфенола по Ульману успешно происходит при 150–220°, давая соответствующие МФО. Катализ процесса солями меди приводит к разветвленным продуктам. В присутствии полярных растворителей преобладают побочные реакции С—С-сочетания. Экзотермичность реакции при проведении процесса в массе приводит к получению сшитых продуктов. Оптимальные результаты получены в системе, формально аналогичной суспензионной полимеризации, при использовании в качестве реакционной среды высококипящих алифатических углеводородов. При соответствующем приготовлении и очистке катализатора (металлической меди) этим путем удастся получить МФО с M от 4000 до 10 000 в виде твердых порошков, пригодных для изготовления наполненных пластикутов, термостойких до 500°^{175, 176}.

2. Синтез мезофениленоксидов разложением диазооксидов

Второе общее направление попыток синтеза МФО — разложение пара-бензодиазооксидов. Предполагалось, что при таком разложении может образовываться промежуточный бирадикал $\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{—O}\cdot$, который, вероятно, будет полимеризоваться до полифениленоксида. Зюс и др.¹⁸¹ изучили разложение пара-бензодиазооксида под действием УФ-облучения в различных растворителях. Во всех случаях были получены продукты сочетания с молекулами растворителя. Подобные результаты получил и Ванг¹⁸². В метанольном растворе основным продуктом был параметоксифенол. В кипящем бензоле почти количественно образовывался пара-фенилфенол. При комнатной температуре из бензольного раствора наряду с фенилфенолом удалось выделить небольшое количество фенольной смолы с т. пл. 300°.

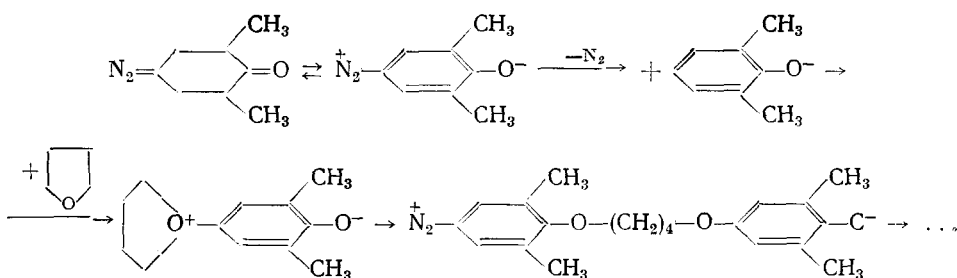
Разложением фторзамещенного диазооксида удалось получить эластомер с хорошей термостабильностью¹⁸³.

Термическое разложение 2, 6-дибром-1,4-бензодиазооксида в хлорбензоле исследовал Дьюар¹⁸⁴. Он надеялся, что блокировка кислорода расположенными рядом атомами брома уменьшит побочные реакции, в том числе и в орто-положение к кислороду. Этим путем удалось получить лишь низкомолекулярные полимеры с $M=1600–6500$, раствори-

мые в хлороформе, с т. разм. 200—220°. Результаты элементного анализа показали, что в полимере кроме брома присутствует и хлор, что свидетельствует об участии растворителя в реакции. Если проводить ту же реакцию в хлорбензоле, содержащем 1% метанола или воды, выход полимера уменьшается и образуется несколько производных бензола с низким молекулярным весом. Автор полагает, что эти данные подтверждают промежуточное образование бирадикала, родственного вышеуказанному.

Кунитакэ и Прайс¹⁸⁵ изучили разложение 3,5-диметилбензодиазooksида-1, 4 в ряде растворителей под действием нагревания и УФ-облучения. Соль диазония, приготовленную по обычной методике, извлекали из водного раствора органическим растворителем, в котором потом проводили разложение. Установлено, что в бензольном растворе при действии света и тепла образуется только 2, 6-диметил-4-фенилфенол. Из хлорбензольного раствора были выделены неизменившаяся соль диазония и орто- и пара-изомеры хлороксидифенила, что принято за доказательство образования и участия в реакции промежуточного бирадикала.

Нагревание или УФ-облучение бензодиазooksида в тетрагидрофуране или диоксане приводит к образованию полутвердых продуктов с $M=1400$ или порошка с т. пл. 60—70°. Соотношение площадей пиков для алифатических и ароматических протонов в спектре ЯМР этих продуктов свидетельствует о структуре, в которой соотношение тетраметиленоксидных и фениленоксидных звеньев равно примерно 1:1. Элементный анализ подтверждает это. Тот факт, что полимеры имеют постоянный состав, независимо от условий этой реакции, а также то, что часть полимеров кристаллична по данным дифракции рентгеновских лучей, свидетельствует о структуре с правильным чередованием алифатических и ароматических звеньев. Предполагаемый механизм реакции описывается схемой:



Интересно отметить, что, в зависимости от растворителя, диазooksид реагирует с образованием либо бирадикального, либо ионного промежуточного соединения.

Такое же образование чередующихся сополимеров обнаружили Стиллс с сотр.¹⁸⁶ при взаимодействии бензодиазooksида с 1,4-эндоксициклогексаном или 3,3-бис-(хлорметил)-оксетаном. С пропиленоксидом сополимера получить не удалось¹⁸⁷.

В ряде опытов по разложению пара-бензодиазooksидов были также обнаружены димеризация и замыкание в циклы.

За исключением работы Уолла¹⁸³, где промежуточный бирадикал, возможно, стабилизировался благодаря электроноакцепторному действию фтора, и работ Прайса и Стиллс по сополимерам; в целом путь к полифениленоксидам через диазосоединения оказался неудачным.

3. Другие методы синтеза мезофениленоксидов

Кроме описанных выше, различными авторами был опробован еще ряд путей к синтезу МФО.

Голден¹⁶⁵ и Бринер¹⁸⁸ потерпели неудачу при попытках синтеза полифениленоксидов дегидратацией многоатомных фенолов. Паушкин с сотр.^{189, 190} провели эту реакцию при 200° в присутствии хлористого цинка, но получили лишь олигомеры с M выше 1000 и т. разм. 310—330°. Такие же результаты получены при обработке фенолов FeCl_3 ¹⁹¹. Хотя авторы приписывают продуктам реакции полифениленовую структуру, их свойства, в особенности ИК-спектры, ближе к свойствам известных МФО, а не полифениленов.

Прайс¹⁹² разложением 4-ацетоксимеркур-2,6-диметилфенола приготовил шитый порошкообразный полимер, содержащий 12% растворимой олигомерной фракции.

Интересный путь к синтезу полимера, содержащего чередующиеся элементы поли-пара-фенилена и поли-пара-фениленоксида, нашли Стилле с сотр.²⁵, которые осуществили поликонденсацию по Дильсу — Альдеру между 3,3-(окси-ди-пара-фенилен)-бис-2,4-(трифенилциклопентадиеном) и пара- и мета-диэтилбензолом в толуольном растворе при 200°.

Кокс с сотр.¹⁹³ термическим разложением галогенфенолятов щелочных металлов без катализатора синтезировали серию МФО в виде неплавких нерастворимых порошков с $M=4000-7000$ (анализ концевых групп) или растворимых смол с $M=1000-2000$.

МФО были приготовлены также радиолизом дифенилового эфира⁸¹ и поликонденсацией по Вильямсону бис-фенолов с 4-хлорметилфениловым эфиром^{23, 194, 195}. В обоих случаях строение продуктов не было доказано, а молекулярный вес не превышал 2000. МФО с M до 2300 были получены конденсацией ОФО с арилдисульфохлоридами¹⁹⁶. Некоторые МФО были синтезированы реакцией окислительного полисочетания фенолов. Поскольку эта реакция в данном обзоре рассматривается в разделе «полифениленоксиды», сведения об этих МФО приведены там.

Почти все МФО представляют собой хрупкие темноокрашенные порошки и, хотя они проявляют некоторые свойства, характерные для полимеров, практического применения они не нашли до сих пор.

IV. ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДЫ

Как было указано в предыдущем разделе, для истории синтеза высокомолекулярных ПФО характерны многолетние неудачные попытки. В ходе этих работ было выяснено, что лучшие результаты получаются в том случае, когда в условиях поликонденсации галогенфенолов возможно промежуточное образование радикалов фенокисильного типа. В соответствии с этим был пересмотрен подход к катализаторам процесса: металлическая медь была заменена на окислы и комплексные соли меди, в результате чего не только из галогенфенолов, но и из фенолов, не замещенных в *p*- или *o*-положении, удалось получить ПФО с хорошими выходами и высоким молекулярным весом.

Ранние неудачи объясняются недостаточной подвижностью галогена в этих мономерях, что подтверждается сравнительно легким получением полимеров с ариленоксидными звеньями при поликонденсации бис-фенолятов с ароматическими дигалогенидами, активированными имеющимися в ядре заместителем с сильными электроноакцепторными свойствами типа SO_2 , NO_2 или F. Так, например, полимер, приготовленный из дина-

ТАБЛИЦА 3

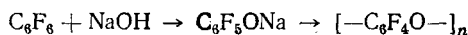
Полиариленоксиды, синтезированные нуклеофильным замещением галогена

| Дифенол | Дигалогенид | Температура стеклования, T_g , °C |
|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 2,2-Бис(4-оксифенил)-пропан | 4,4-дихлордифенилсульфон | 19 |
| 1,1-Бис(4-оксифенил)-фенилэтан | То же | 200 |
| Бис(4-оксифенил)-метан | » » | 180 |
| Гидрохинон | » » | 1 |
| 1,3-Бис(4-оксифенил)-этилциклогексан | » » | 230 |
| 1,1-Бис(4-оксифенил)-изопропилэтан | » » | 200 |
| 4,4-Дигидроксibenзофенон | » » | 205 |
| 4,4-Дигидрокситетрафенилметан | » » | 230 |
| 4,4-Дигидроксидифенилсульфон | » » | — |
| 4,4-Дигидроксидифенилоксид | » » | 180 |
| 2,2-Бис(4-оксифенил)-пропан | 4,4-дифторбензофенон | 155 |
| То же | 2,4-дихлорнитробензол | 150 |
| 2,2-Бис(4-оксифенил)-перфторпропан | 4,4-дифтордифенилсульфон | 205 |
| То же | 4,4-дифторбензофенон | 175 |

* Температура размягчения 310°.

триевой соли бис-фенола А и 4,4'-дихлордифенилсульфона, стал уже коммерчески доступным материалом^{19, 197, 198}. Эту реакцию проводят в апротонных диполярных растворителях при нагревании в течение 4—5 час. при 130—140°, в отсутствие кислорода и влаги. Некоторые полимеры этого типа приведены в табл. 3.

Аналогичный результат получается при обработке пентафторфенола едким натром в пиридине; реакция идет по схеме¹⁹⁹:



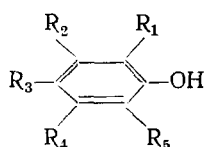
Известно, что в ароматическом ряду процессы гетеролитического нуклеофильного замещения, как правило, затруднены. По-видимому, синтез ПФО успешно протекает только при гомолитическом замещении галогена, что подтверждается как появлением окраски, отмеченным Хантером и Бленчердом, так и порядком активности галогенов, обнаруженным Хантером: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$, ибо для реакций гетеролитического замещения наблюдается обратный порядок, т. е. $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ²⁰⁰.

Неожиданного результата удалось добиться Болону с сотр.^{201, 202}, получившим нерастворимые пленки полифениленоксидов после длительного нагревания *p*-феноксифенолов на воздухе при 330°. Этот способ синтеза является примером окислительного сочетания.

В течение последних 10—15 лет, в ходе работ по окислению фенолов *p* различных условиях, в частности при синтезе этим путем дифенохинонов, отмечалось образование некоторого количества аморфного полимерного побочного продукта^{203—207}. Более тщательное изучение и развитие этого направления привело в 1959—1960 гг. почти одновременно Хей²⁰⁸ и Прайса¹⁹² к открытию нового способа синтеза высокомолекулярных ПФО с помощью реакции окислительного полисочетания фенолов и галогенфенолов. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид был синтезирован из ксиленола-2,6 под действием кислорода в присутствии меднопиридинового катализатора или межфазно из 4-бромксиленола-2,6 в системе бензол — водная щелочь в присутствии феррицианида калия. Позже по тем же и сходным методикам были получены ПФО из нескольких десятков иных фенолов. Сводка их приведена в табл. 4—6. Был запатентован²⁰⁹ эмульсионный способ синтеза ПФО. В качестве катализаторов были ис-

ТАБЛИЦА 4

Полифениленоксиды, полученные окислительным сочетанием фенолов вида



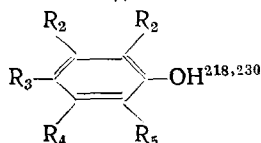
| Заместители | | | | | Выход, % | Характеристическая вязкость, дЛ/г | Мол. вес, М | Ссылки на литературу |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|-----------------------------------|-------------|----------------------|
| R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | | | | |
| Me | H | H | H | Me | 85 | 0,72 | 31000 | 213 |
| Me | H | H | H | Et | 82 | 0,40 | 25400 | 213 |
| Me | H | H | H | OMe | 60 | 0,27 | 13000 | 213 |
| Me | H | H | H | <i>i</i> -Pr | 62 | 0,24 | 15350 | 213 |
| Me | H | H | H | Ph | 60 | Масло | — | 213 |
| Ph | H | H | H | Ph | 46 | 0,05 | — | 213 |
| Et | H | H | H | Et | 81 | 0,53 | 32000 | 213 |
| Me | H | H | H | All | — | Масло | — | 213 |
| All | H | H | H | All | — | Масло | — | 213 |
| OMe | H | H | H | OMe | 30 | — | 2450 | 214 |
| Me | H | H | H | H | 22 | Масло | — | 218 |
| Me | H | H | H | H | 82 | — | 15000 | 219 |
| H | Me | H | H | H | 35 | — | 800 | 220 |
| H | Me | H | Me | H | 10 | — | 1000 | 220 |
| Me | H | Me | H | Me | 79 | — | 1800 | 221 |
| Me | Me | H (Br) | Me | Me | 0 | — | — | 192 |
| Me | H | H | H | Cl | 88 | 0,47 | 71000 | 213 |
| Me | H | H | H | Br | 18 | 0,03 | — | 213 |
| Cl | H | H | H | Cl | 70 | 0,16 | 4000 | 222 |
| Br | H | H | H | Br | — | — | 3800 | 223 |
| Cl | H | H | H | H | 30 | — | 4750 | 224 |
| Br | H | H | H | H | 60 | — | 5500 | 224 |
| Me | H | Cl | H | Me | 92 | 1,20 | 65000 | 224 |
| Me | H | Br | H | Me | 85 | 0,40 | 14000 | 225 |
| Cl | H | Cl | H | Cl | 75 | — | 13000 | 226 |
| Br | H | Cl | H | Br | — | 0,01 | — | 225 |
| Cl | H | Br | H | Cl | 90 | 0,07 | 11000 | 225 |
| Br | H | Br | H | Br | 90 | 0,02 | 2300 | 225 |
| Cl | Cl | Cl | Cl | Cl | 87 | 0,02 | — | 225 |
| Br | Br | Br | Br | Br | 0 | — | — | 192 |
| H | Cl | H | Cl | H | 20 | — | 1900 | 227 |
| OR | H | H | H | H | 34 | 0,26 | — | 228 |
| Me | H | H | H | Ph | 55 | 0,88 | — | 229 |
| Ph | H | H | H | Ph | 75 | 0,80 | — | 229 |

пользованы комплексные соединения почти всех металлов с переменной валентностью, применялся также электрохимический синтез ПФО^{210–212}. Замена пиридина его производными и введение в систему платиновой черни позволили получить ПФО из фенолов, не полимеризовавшихся в обычных условиях (табл. 5).

Достаточно подробно исследованы закономерности, присущие лишь процессам, проводимым по двум первоначальным методикам синтеза ПФО: феррицианидной и медноаминной. При многих общих чертах они имеют ряд индивидуальных особенностей, далее они будут рассмотрены порознь.

ТАБЛИЦА 5

Синтез ПХО на активированном медноаминном катализаторе из фенолов вида



| Заместители | | | | | Характеристическая вязкость, дл/г | Сокатализатор |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|--------------------------|
| R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | | |
| CH ₃ | H | H | H | H | 0,10 | 2-бензилпиридин |
| H | H | H | H | H | 0,20 | 2-метил-6-ундецилпиридин |
| CH ₃ | H | H | H | H | 0,39 | 2-(5-нонил)-пиридин |
| C ₆ H ₅ | H | H | H | H | 0,11 | 2-бензилпиридин |
| H | C ₆ H ₅ | H | H | H | 0,66 | S-коллидин |
| CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | 0,92 | Платина на угле |

ТАБЛИЦА 6

Влияние заместителей на полимеризацию 2,6-дизамещенных 4-бромфенолов (по^{235, 236})

| R ₂ | R ₆ | Характеристическая вязкость | Продукт |
|--|--|-----------------------------|------------------------------------|
| —CH ₃ | <i>n</i> -C ₃ H ₇ | 0,15 | Полимер |
| —CH ₃ | —CH ₂ CH=CH ₂ | 0,17 | Полимер |
| —CH ₂ CH=CH ₂ | —CH ₂ CH=CH ₂ | 0,15 | Полимер |
| <i>n</i> -C ₃ H ₇ | —CH ₂ CH=CH ₂ | 0,11 | Полимер |
| <i>n</i> -C ₃ H ₇ | —C ₆ H ₅ | 0,10 | Полимер |
| —CH ₂ CH=CH ₂ | —C ₆ H ₅ | 0,11 | Полимер |
| —H | —H | — | Дифенохинон и олигомеры |
| —CH ₃ | —COOCH ₃ | — | Дает полимер |
| —CH ₃ | F | — | Незначит. колич. полутв. продуктов |
| <i>трет</i> -C ₄ H ₉ | <i>трет</i> -C ₄ H ₉ | — | Полимера нет |

1. Полимеризация, инициируемая феррицианидом калия

Стаффин и Прайс¹⁹² установили, что из 2,6-диметил-4-бромфенола в присутствии окислителей типа K₃Fe(CN)₆, PbO₂ и др. образуется ПФО с $M=4000-7000$. В качестве инициаторов реакции активны УФ-облучение, иод и феноксирадикалы. ЯМР-, ИК- и УФ-спектры подтверждают правильность 1,4-структуры цепи.

При инициировании полимеризации феноксирадикалами требуется избыток щелочи, иначе полимеризация замедляется^{231, 232}.

Это позволяет считать, что инициирование состоит в окислении феноксианиона до феноксирадикала. Поскольку в ходе процесса количественно выделяется Br⁻, можно считать, что рост цепи происходит вследствие замещения Br в *p*-положении, вероятно, с образованием некоего промежуточного состояния, т. е. что в целом процесс является классическим случаем реакции окислительного сочетания. В инертной атмосфере вскоре после введения катализатора полимеризация приостанавливается, новая порция катализатора оживляет «застывший» процесс; молекулярный вес ПФО не превышает 10 000²³³. На воздухе полимеризация идет до полного превращения мономера, молекулярный вес доходит до

40 000—50 000. В обоих случаях не обнаружено прямой зависимости между молекулярным весом и конверсией. Поэтому авторы считают этот процесс сходным со свободнорадикальной полимеризацией винильных мономеров. Механизм действия кислорода состоит в передаче цепи посредством HO_2 -радикала.

Анализ концевых групп в сопоставлении с осмометрией показал, что на макромолекулу приходится 0,1 фенольной ОН-группы и 4 атома Br. Это объяснено либо образованием хиноловых эфиров, подобных полученным Димротом²³⁴, либо разветвлением полимерной цепи за счет атаки феноксильным макрорадикалом середины соседней цепи.

Существенное внимание было уделено влиянию заместителей в фенолах. По мнению Стаффина и Прайса¹⁹², 4-бромдуренол и пентабромфенол не полимеризуются из-за стерических препятствий подходу феноксильного радикала к атому брома. ПФО из 2,6-дизамещенных 4-бромфенолов приведены в табл. 6 (по данным^{235, 236}).

Как видно из табл. 6, при введении в о-положение фенильной, аллильной или *n*-пропильной групп получаются ПФО с низким молекулярным весом; при этом аллильная двойная связь лассивна по отношению к растущему радикалу и катализатору; такая большая подверженность феноксильного ОН окислению по сравнению с $\text{C}=\text{C}$ -связью отмечалась и раньше²³⁷. Попытка заполимеризовать этим способом 4-бром-2-винилфенол привела к получению аморфного порошка с содержанием брома 80—90% от расчетного для мономера, по-видимому, в результате сложной реакции роста с участием двойной связи.

В случае громоздких заместителей типа *трет.*-бутила или сильных электроноакцепторных, как SO_2OCH_3 или F, полимеризация не идет.

Полимер с реакционноспособными группами в обрамлении интересен как основа для ряда полимераналогичных преобразований. Сами аллилзамещенные фенолы полимеризуются плохо, но с ксиленолом дают сополимеры различного состава с \bar{M} до 50 000^{238—241}.

2. Полимеризация, инициируемая комплексами солей меди с аминами

Хотя метод межфазной поликонденсации галогенфенолов и позволяет получать сополимеры, низкий молекулярный вес ПФО, сложное технологическое оформление и использование дорогих мономеров ограничивают его применение. Гомогенное окислительное сочетание фенолов избавлено от этих недостатков и позволяет тонко регулировать активность катализатора (см. табл. 5). При использовании медноаминного катализатора для синтеза ПФО из 4-галогенфенолов в бескислородных условиях выяснилась необходимость в применении стехиометрического или даже большего количества катализатора по отношению к мономеру²¹⁹, что согласуется с данными о каталитической активности только основных солей меди^{242, 243}. По этому методу 2,6-динитро- и 2,6-дихлор-4-бромфенол не дали полимера, а из 2-метил-6-арил-4-бромфенола получилось лишь масло с низким молекулярным весом.

Уже в ранних работах группы Хей²¹³ отмечалось побочное образование дифенохинонов (ДФХ) при синтезе ПФО. Дальнейшие исследования

ТАБЛИЦА 7
Образование дифенохинонов

| R_2 | R_6 | Выход ДФХ, % | Т. пл., °C |
|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|---------------|
| $-\text{CH}_3$ | <i>трет.</i> - C_4H_9 | 45 | 217 |
| <i>трет.</i> - C_4H_9 | <i>трет.</i> - C_4H_9 | 97 | 246 |
| <i>n</i> - C_3H_7 | <i>n</i> - C_3H_7 | 53 | 255 |
| $-\text{OCH}_3$ | $-\text{OCH}_3$ | 74 | >300 |

позволяли установить, что полимеризация (С—О-сочетание) и образование ДФХ (С—С-сочетание) являются конкурирующими реакциями, зависящими от вида заместителей и соотношения амин: медь (N/Cu). Чем больше размер заместителя, тем легче образуется ДФХ (см. табл. 7). Интересные данные были получены при окислении ксиленола-2,6. Наибольшая скорость поглощения кислорода реакционной смесью наблюдалась при соотношении N/Cu ≈ 100 , а образование ДФХ отмечалось только при N/Cu $< 10^{244}$. Удельные скорости С—О- и С—С-сочетания были вычислены по следующим уравнениям:

$$R_{C-O} = f_P \cdot R; \quad R_{C-C} = f_Q \cdot \frac{R}{2}$$

где f_P и f_Q — выходы ПФО и ДФХ соответственно, а R — фактическая скорость поглощения кислорода (см. табл. 8).

Как видно из табл. 8, с ростом N/Cu увеличиваются и R_{C-O} и R_{C-C} , причем увеличение R_{C-O} происходит быстрее, что приводит к преобладанию процесса полимеризации.

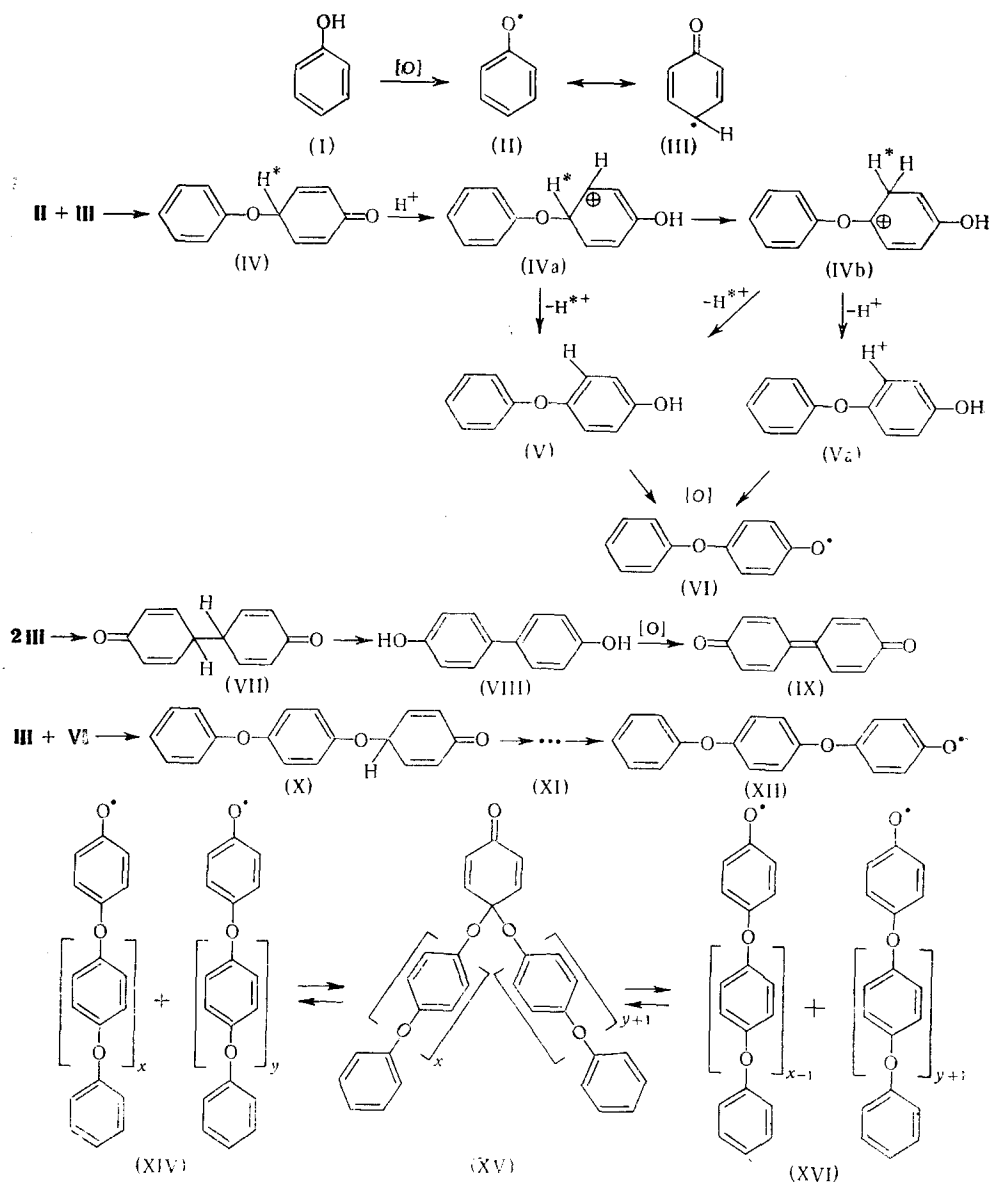
Позже Бленчерд и др.^{245, 246} показали, что образование ПФО и ДФХ происходит на катализаторах разного строения, сосуществующих в реакционной системе.

При изучении взаимосвязи конверсии (по поглощению кислорода) и молекулярного веса ПФО установлено²⁴⁴, что при поглощении кислорода до 80—90% от теоретического молекулярный вес невысок, а по мере

ТАБЛИЦА 8
Удельные скорости С—С- и
С—О-сочетания 2,6-диметилфенола под
действием кислорода на
медно-пиридиновом катализаторе

| N/Cu | $10^3 \cdot R_{C-O}$ | $10^3 \cdot R_{C-C}$ |
|------|----------------------|----------------------|
| 0,67 | 0,0065 | 0,0256 |
| 1,0 | 0,0338 | 0,0505 |
| 2,0 | 0,267 | 0,112 |
| 3,0 | 0,639 | 0,162 |
| 10,0 | 3,90 | 0,270 |

приближения к стехиометрическому количеству — резко возрастает. На этом основании сначала считали, что это процесс поэтапного возрастания молекулярного веса, родственной реакции поликонденсации, что косвенно подтверждалось способностью димеров и тримеров давать полимер, тождественный полученному из мономера. Учитывая, что нейтральные ОФО являются инертными растворителями для проведения процесса^{247, 248}, была предложена схема механизма процесса, по которой после окисления олигомерно-го фенокси-аниона в фенокси-радикал неспаренный электрон мигрирует вдоль полимерной цепи из ее «хвоста» в «голову», благодаря чему «голова» вновь становится анионной, а «хвост» — ион-радикальным. Присоединение радикальной «головы» мономера или олигомера к такому «хвосту» делает число электронов в системе четным, после чего процесс повторяется²⁴⁹. Альтернативный механизм был предложен Купером, который при полимеризации димеров оборвал реакцию на ранней стадии триметилхлорсиланом и обнаружил среди продуктов значительные количества мономера и тримера⁵⁵⁻⁵⁷. Эти данные послужили основой для создания новой схемы — хинолэфирного равновесного диспропорционирования. Методом меченых атомов^{250, 251} был обнаружен обмен протонов в мета- и пара-положении, происходящий в ходе полимеризации, для объяснения которого была предложена новая схема, с участием фенонииевого промежуточного соединения (схема 2). При этом предполагалось, что механизмы синтеза ПФО по феррицианидной и медноаминной методикам различны. Однако оказалось, что димер 4-(2,6-диметил-4-бромфенокси)-2,6-диметилфенол одинаково полимеризуется и в тех и в других условиях²⁵², что объяснимо лишь при условии,

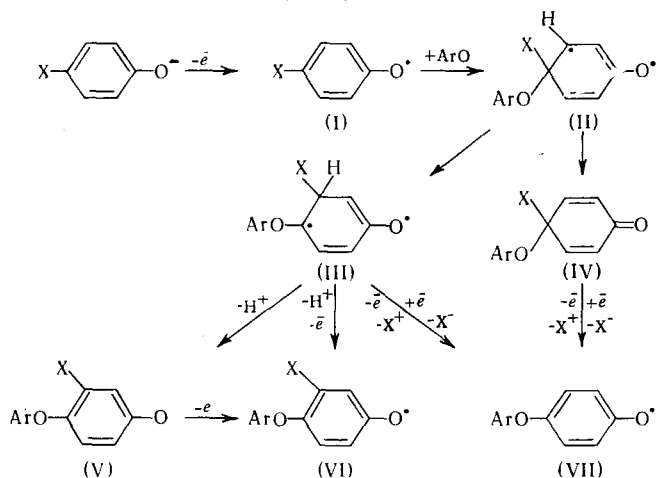
СХЕМА 1²⁶⁸

что механизм этих реакций один и тот же — хинолаэфирное равновесное диспропорционирование.

Учитывая этот факт, Макнелис²⁶⁸, обобщив собственные и опубликованные в литературе экспериментальные данные, предложил существенно иную общую схему процесса окислительного полисочетания фенолов до ПФО иДФХ (см. схему 1). Анализ этой схемы обнаруживает в ней ряд недочетов, а именно:

1. Образование бис-фенолов (VIII) и дифенохинонов (IX) никак не связано с составом и структурой катализатора.

СХЕМА 3



и далее по XIV–XV–XVI схемы 1. (где X = H, D, T галоид и др.)

Первая группа факторов поддается количественному учету, исходя из распределения электронной плотности в феноксильном радикале, которую можно оценить по критическим потенциалам окисления, pK фенолов или с помощью констант Гамметта.

Для второй группы факторов могут быть выведены лишь некоторые эмпирические закономерности. В качестве катализаторов синтеза ПФО использовались различные соли и комплексные соединения серебра^{268, 278}, окисной и закисной меди^{252–267}, свинца^{208, 214–216}, окислы, хелаты и галогениды кобальта и марганца^{279–285}, двуокись марганца^{217, 221}, перманганат калия²⁸⁶, перекись никеля^{287, 288}, комплексы железа¹⁹², персульфаты²⁸⁹, органические и неорганические перекиси^{169–171}, соединения ртути²⁹⁰, хрома, иода, множество соединений элементов IV–VI групп^{291, 292} и три-трет.-бутилфеноксильные радикалы²⁹³. Кроме того, было показано, что ПФО образуются при окислении p -феноксифенолов кислородом воздуха без катализаторов²⁰¹, хлором в присутствии солей меди²⁹⁴ и при электролитическом окислении фенолов²¹¹.

При этом было обнаружено, что фенолы с низким pK дают полимер только при использовании катализаторов с большим окислительным потенциалом, и наоборот. Кроме того, установлена четкая возможность регулировать активность катализатора изменением координированных лигандов. Так, высокомолекулярные ПФО получают поликонденсацией p -галогенфенолятов натрия в присутствии комплексов одноклористой меди с органическими соединениями, содержащими третичный атом азота. Выход и молекулярный вес ПФО изменяется в зависимости от лиганда^{295, 296}. Аналогичная закономерность была отмечена при окислительном сочетании аминов до азополимеров²⁹⁷.

3. Побочные процессы

Кроме образования ДФХ, реакция окислительного полисочетания фенолов до ПФО осложняется рядом других побочных процессов, прежде всего — окислением обрамления. Во многих работах отмечается, что полученный полимер окрашен в желтоватый или красноватый цвет, причем окраска не удаляется и не ослабевает при многократном переосаждении

или очистке в экстракторе Сокслета. Наличие в ИК-спектрах таких полимеров полосы поглощения в области 1660 см^{-1} и ослабление окраски под действием восстановителей позволяют считать, что она вызвана хиноидными группами, входящими в полимерную цепь²⁹⁸. Отмечалось^{192, 299–301}, что в ПФО вероятно присутствие перекисных и гидроперекисных групп. В полимере были обнаружены карбоксильные группы, до 1 на 20 звеньев цепи^{219, 298}, образование которых объясняется присутствием в реакционной системе перекисей. В ряде случаев в процессе синтеза ПФО образовывались сшитые нерастворимые или термореактивные полимеры, что можно объяснить именно возникновением и взаимодействием функциональных групп в обрамлении полимерной цепи. Возникновение таких «дефектов» связано с заменой катализатора — галогенидов меди на ацилаты — или с повышением температуры проведения синтеза выше некоторого критического значения.

При проведении реакции полимеризации ксиленола-2,6 в смеси хлорбензола с метанолом молекулярный вес получаемого ПФО изменяется обратно пропорционально мольной доле метанола, что связано с выпадением полимера в осадок по достижении им определенного молекулярного веса³⁰².

4. Свойства полифениленоксидов

Литературные данные о свойствах ПФО многочисленны и разнообразны: от рекламных сообщений до специальных обзоров и упоминаний в учебниках и монографиях^{303–310}. В этом разделе будут рассмотрены лишь общие технологические и эксплуатационные свойства; вопросы же, связанные с механизмом синтеза и термической деструкцией, обсуждаются в других главах.

В промышленном масштабе в настоящее время выпускается только поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО-2,6), изготавливаемый фирмами Джeneral Электрик в США, АКУ в Голландии и Ходжсон-Томсон во Франции. Он представляет собой термопластичный некристаллический линейный полиэфир. Материал можно сваривать с помощью ультразвука и склеивать органическими растворителями; переработка на стандартном оборудовании методами литья под давлением и экструзии проводится при $288–343^\circ$, продолжительность литьевого цикла 15–30 сек., применяемое давление 850–1400 атм. Для лучшего заполнения форма должна быть предварительно нагрета до $120–150^\circ$; разгрузку производят при 190° . Чтобы сократить продолжительность литьевого цикла, рекомендуется проводить предварительную пластикацию на червячных машинах. Этим способом изготавливают трубы, профилированные изделия, прутки, покрытия для проводов, детали для механических и электротехнических устройств, шурупы и т. п. Теплостойкость, влагуостойчивость и высокая химическая стабильность позволяют ПФО-2,6 конкурировать с легированной сталью и фторопластами при работе в агрессивных средах при высоких температурах. Благодаря высокой дугостойкости и низкому значению тангенса угла диэлектрических потерь ПФО-2,6 успешно применяется для изготовления деталей электронного оборудования. Хорошие диэлектрические свойства позволяют использовать этот полимер для электроизоляции высоковольтных линий.

В промышленном масштабе выпускаются две марки ПФО-2,6 — полимер в чистом виде, зарегистрированная марка С-1001, и модифицированный, марка Noryl. Кроме того, известно получение пенопластов из С-1001^{311, 312}.

ТАБЛИЦА 9

Общие характеристики полифениленоксидов

| Свойство | Ед. изм. | C-1001 | Noryl |
|--|----------------------|------------------|---------------|
| Предел прочности на растяжение при 23° | кг/см ² | 750 | 675 |
| То же при 125° | То же | 420 | — |
| Модуль эластичности, 23° | » » | 26000 | 24500 |
| То же при 125° | » » | 23000 | — |
| Относительное удлинение в момент разрыва при 23° | % | 80 | 20 |
| Остаточное удлинение при 23° | % | 9 | 8 |
| Хладотекучесть после 300 час. под нагрузкой 200 кг при 23° | % | 0,75 | — |
| Предел прочности на изгиб, 23° | кг/см ² | 1000 | — |
| Ударопрочность | кгсм/см ² | 750—970 | — |
| Твердость по Роквеллу | — | 118 | 119 |
| Истирание | г/1000 оборотов | 0,017 | — |
| Коэффициент трения вращения по материалу | — | 0,18—0,23 | — |
| Цвет | — | беж | черный |
| Плотность | г/см ³ | 1,06 | — |
| Оптические свойства | — | опаловый | непрозрач. |
| Запах | — | нет | нет |
| Водопоглощение за 7 дней, 23° | % | 0,1 | — |
| То же, 100° | % | 0,3 | — |
| Коэффициент линейного расширения | 10 ⁻⁵ /°C | 5,2 | 6,7 |
| Усадка при формовании | % | 0,8 | 0,5—0,7 |
| Температура деформации под нагрузкой 19 кг/см ² | °C | 191 | — |
| Скорость горения | — | — | самозатухание |
| Температура потери гибкости | °C | —170 | — |
| Напряжение пробоя | в/мм | 16000—20000 | — |
| Удельное объемное сопротивление | ом·см | 10 ¹⁷ | — |
| Диэлектрическая проницаемость при 60 гц | — | 2,58 | — |
| Фактор рассеивания при 60 гц | — | 0,00035 | — |
| То же при 10 ⁶ гц | — | 0,00090 | — |

Основные характеристики этих материалов приведены в табл. 9. Изделия из C-1001 выдерживают без изменения внешнего вида и механических свойств 200-кратную обработку в стерилизационном автоклаве. Полимер стоек к действию минеральных кислот и щелочей, солевых растворов, органических кислот, алифатических углеводородов и спиртов, слегка набухает в кетонах и растворяется в ароматических углеводородах, галоидуглеводородах и некоторых циклических эфирах. Хотя обычно ПФО-2,6 аморфен, он кристаллизуется при длительном нагревании α -пиненового раствора³¹³. Параметры образующейся кристаллической ячейки: $a=8,45$ Å, $b=6,02$ Å, $\gamma=91^\circ 1'$. Диэлектрические характеристики полимера изменяются не более чем на 20% в интервале температуры от -80 до $+160^\circ$ и частот от 10 до 10^8 гц³¹⁴. Зависимость некоторых свойств ПФО-2,6 от молекулярного веса дана в табл. 10.

Такое, почти уникальное, сочетание свойств ПФО-2,6 с простотой получения и переработки обеспечивает ему широкое поле практического применения: от высокочастотной изоляции до деталей химического оборудования, от хирургического инструментария до элементов конструкции спутников. Имеются сведения об изготовлении из него пленочных материалов и волокон прядением из растворов и расплавов^{315–317}.

Что касается ПФО, полученных иными методами или имеющих иное строение, чем ПФО-2,6, их характеристики можно вкратце свести к следующему: 1) все полифениленоксиды обладают высокой термостабильностью (подробнее об этом см. в следующем разделе); 2) все полифениленоксиды обладают хорошей гидролитической и химической стойкостью и хорошими физико-электрическими свойствами, 3) на основе ПФО ме-

ТАБЛИЦА 10

Свойства поли-2,6-диметилфениленоксида с различным молекулярным весом

| Параметр | Ед. изм. | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 |
|--|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| Характеристическая вязкость, $[\eta]$ | дл/г | 0,635 | 0,780 | 0,920 |
| Фактор рассеивания, $\lg \delta$ | — | 0,00245 | 0,00200 | 0,00146 |
| Диэлектрическая константа, ϵ | — | 2,54 | 2,2—2,4 | 2,50 |
| Удельное объемное сопротивление, $\rho_v \cdot 10^{-16}$ | ом | 7,41 | 2,8—3,8 | — |
| Прочность на разрыв, σ | кг/см ² | — | 775,4 | 705 |
| Относительное удлинение, ϵ | % | — | 8,3 | 8,7 |
| Термостойкость по Вика, °С | — | 225 | 222 | — |
| Твердость по Виккерсу | — | 18,9 | 17,2 | — |
| Ударостойкость по Динстату | — | — | 7,7 | — |

тодами полимераналогичных преобразований могут быть синтезированы разнообразные полимеры со специфическими свойствами.

Эпоксидирование сополимеров ксиленола-2,6 и 2-аллил-6-метилфенола позволило получить основу для высокотемпературных адгезивов²⁴⁰.

Серия работ посвящена получению ионообменных смол на ПФО-матрице. Диметиламинированием хлорметилированного ПФО-2,6 был приготовлен анионит^{318—325}. Обработка ПФО-2,6 или хлорированного ПФО-2,6 хлорсульфоновой кислотой, олеумом, триалкилфосфитами, KCN и другими реактивами с последующим гидролизом или с последующим восстановлением дает катиониты и аниониты на ПФО-основе с обменной емкостью до 4,0 мэкв/г^{322—339}. Большинство этих ионообменников растворимо в органических растворителях, дают из раствора прочные эластичные пленки с электросопротивлением до 4 ом·см и выше, пригодные для использования в качестве мембран для топливных элементов и других целей. Удельная электропроводность этих мембран определяется степенью сульфирования, зависящей от условий реакций³³⁵. Имеются данные о получении электронообменных смол и полупроводников на ПФО-основе³²⁴. Ионообменные смолы на ПФО-основе применяют для коагуляций фотоэмульсий³³⁹, для получения антистатических покрытий^{329, 331} и т. д. Действие N-бромсукцинимиды на ПФО-2,6 в присутствии перекиси бензоила приводит к бромированию метильных групп. Подбором различных катализаторов удастся направлять реакцию хлорирования ПФО-2,6 на замещение в бензольном кольце или в метильных группах^{319, 321}. Как аналоги бензилгалогенидов продукты обладают высокой реакционной способностью, легко гидролизуются, образуют с аминами четвертичные аммониевые соли^{318, 329}, могут быть восстановлены до исходного полимера³⁴⁰.

Поли-2,6-диаллилфениленоксид в мягких условиях окисляется в соответствующую карбоновую кислоту, с попутной деструкцией полимерной цепи и уменьшением молекулярного веса в несколько раз²³⁵.

ИК-спектры поли-2,6-диметилфениленоксида исследованы достаточно подробно. Все авторы согласны в отнесении полос поглощения при 835 и 855 см⁻¹ к тетразамещению бензольного кольца; 1180—1190 см⁻¹ —

к простой эфирной связи; 1232 см^{-1} — к 1,4-замещенному бензольному кольцу; 1300 и 1380 см^{-1} — алифатическим C—H-связям; 1490 и 1600 см^{-1} — к C=C-связям в бензольном кольце. Некоторое расхождение вызывает отнесение полос при $3400\text{—}3500\text{ см}^{-1}$, в области колебаний OH-группы. Хей считает²¹³, что эта полоса вызвана присутствием следов воды; Эндрес²⁴⁴ объясняет ее происхождение концевыми фенольными OH-группами; расчет показывает наличие до 1,5 таких групп на макромолекулу. Лабори Гарде²²³ также приписывает эту полосу OH-группам полимера, не уточняя их положение. Копылов и Праведников считают, что эта полоса вызвана присутствием в полимере COOH-групп²⁹⁸. Наиболее спорны полосы при 1660 , 1690 и 1720 см^{-1} , которые относили к остаткам катализатора²¹³, обертонам внеплоскостных колебаний C—H²¹³, C=O-группе неопределенного положения¹³⁵, тетразамещению бензольного кольца²²⁴ и C=O-карбокисильной группы и хинона^{219, 220, 298}.

Довольно сложным оказался также вопрос о молекулярном весе ПФО, так как обнаружили большие расхождения данных в зависимости от метода определения. Прайс¹⁹² на основании анализа концевых групп вывел для ПФО-2,6 уравнение, связывающее характеристическую вязкость в бензоле при 30° с молекулярным весом:

$$[\eta] = 8,7 \cdot 10^{-5} M^{0,875}$$

Тсоу²³⁷, сопоставляя данные вискозиметрии и осмометрии в бензоле при 25° , предложил уравнение:

$$[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-7} M^{1,44}$$

Хей с сотр.^{341, 342} определяли молекулярный вес ряда ПФО с помощью осмометрии и светорассеяния и получили значения, приведенные в табл. 11. Систематическое исследование вязкости, осмотического давления и светорассеяния разбавленных растворов фракционированного осаждением ПФО-2,6 провели Пеппер с сотр.^{343, 344}, установившие при 25° следующие формулы:

$$\text{в толуоле} \quad [\eta] = 2,85 \cdot 10^{-4} M^{0,68 \pm 0,02}$$

$$\text{в хлорбензоле} \quad [\eta] = 3,78 \cdot 10^{-4} M^{0,66 \pm 0,02}$$

$$\text{в хлороформе} \quad [\eta] = 4,83 \cdot 10^{-4} M^{0,64 \pm 0,02}$$

Размер невозмущенного клубка молекулы в этих же растворителях был вычислен равным 883 ± 10 , 830 ± 5 и $845 \pm 20 \cdot 10^{-11}\text{ см} \cdot \text{моль}^{0,5} \cdot 2^{-0,5}$ соответственно.

ТАБЛИЦА 11

Вязкость и молекулярный вес некоторых полифениленоксидов, полученных окислительным полисочетанием фенолов

| Мономер | [η] в CHCl ₃ (25°), ол/г | Молекулярный вес ПФО | |
|--------------|---|----------------------|-------------------|
| | | осмометрия | по светорассеянию |
| Фенол | 0,070 | 18500 | 66000 |
| | 0,085 | 28000 | — |
| | 0,095 | 41000 | 710000 |
| | 0,115 | 58000 | — |
| | 0,200 | 80000 | 6100000 |
| о-Крезол | 0,190 | 44000 | 382000 |
| | 0,450 | 63000 | 2150000 |
| Ксиленол-2,6 | 0,185 | 16500 | 114000 |
| | 2,140 | 165000 | 6780000 |
| о-Фенилфенол | 0,150 | 47700 | 1220000 |
| о-Хлорфенол | 0,240 | 82000 | 5400000 |

5. Термические свойства полифениленоксидов

При рассмотрении термической деструкции ароматических полиэфиров следует различать две стороны вопроса. Деструкция собственно фениленоксидной цепи достаточно подробно изучена на примере ОФО. В высокомолекулярных ПФО этот случай практически не встречается, так как под влиянием концевых групп, дефектов цепи и функциональных групп в обрамлении эти полиэфиры начинают разрушаться при более низких температурах. Собственно фениленоксидная цепь стабильна в инертной атмосфере и на воздухе по меньшей мере до 500°, как было показано, например, Стилле с сотр.²⁵ для поли-*p*-(пентафенилен)-оксида, приготовленного конденсацией по Дильсу-Альдеру. В то же время было показано, что термостойкость полимеров, содержащих ароматические углеводородные или гетероциклические кольца, связанные CO-, SO₂- и (или) O-мостиками, равна или превосходит термостойкость полифениленов³⁴⁵. В случае поли-*p*-фениленэтилен-*p*-фениленоксида было установлено, что его потери в весе на воздухе за 2 часа начинаются при 375°, достигая 50% к 425° и 80% при 450°, причем процесс этот идет с энергией активации 40 ккал/моль. Исследованный образец полимера имел $M=5000$, $T_{разм}=150^\circ$ и был растворим в хлороформе. Изучением механизма деструкции и состава продуктов авторы не занимались.

Кокс, Райт и Райт¹⁹³ провели кинетическое изучение термодеструкции большого числа полиариленоксидов, приготовленных поликонденсацией галогенфенолов и содержавших от 3 до 70 элементарных звеньев в полимерной цепи. Строение этих звеньев и свойства некоторых полимеров приведены в табл. 12.

Авторы установили следующие закономерности.

Процесс деструкции большинства исследованных полиариленоксидов состоит из двух стадий. На первой стадии полимеры сильно теряют в весе. Затем весовые потери резко уменьшаются вследствие стабилиза-

ТАБЛИЦА 12

Свойства некоторых полифениленоксидов, полученных поликонденсацией¹⁹³

| Полимер | Мол. вес | Раствори- мость | $T_{разм}$ | $T_{50\%}^*$ |
|--|----------|--------------------|------------|--------------|
| Поли- <i>m</i> -фениленоксид | 1800/А | — | 465 | 610 (40%) |
| Поли-2-хлор- <i>p</i> -фениленоксид | — | + | 270 | 590 |
| Поли- <i>p</i> -фениленоксид (I) | 7700/А | — | 315 | 515 (31%) |
| Поли-4-бром- <i>o</i> -фениленоксид- <i>p</i> -фениленоксид | 4000 | — | 500 | 550 |
| Поли-2,6-дихлор- <i>p</i> -фениленоксид | 9600/Б | + | 190 | 480 |
| Поли- <i>p</i> -фениленоксид (II) | 2800/Б | + | 285 | 480 |
| Поли-2-бром- <i>p</i> -фениленоксид | — | + | 240 | 510 |
| Поли-6-бром- <i>o</i> -4-хлор- <i>p</i> -фенил-фениленоксид | — | + | 310 | 470 |
| Поли-2,6-дибром- <i>p</i> -фениленоксид | 3150/Б | + | 240 | 445 |
| Поли- <i>p,p'</i> -дифениленоксид | 2000 | + | 155 | 470 (48%) |
| Поли-4-фтор- <i>o</i> -фениленоксид- <i>p</i> -фениленоксид | 4200 | + | 210 | 445 |
| Поли-2,3,6-трихлор- <i>p</i> -фениленоксид | — | + | 210 | 425 |
| Поли-6-бром-4-фенил- <i>o</i> -фениленоксид | 1400/Б | + | 265 | 445 |
| Поли-2,6-дибром- <i>p</i> -фениленоксид-4,6-дибром- <i>o</i> -фениленоксид | 2800/Б | + | 210 | 425 |
| Поли-2,3,5,6-тетрабром- <i>p</i> -фениленоксид | — | + | 300 | 380 |
| Поли-2,3,5,6-тетрахлор- <i>p</i> -фениленоксид | 1450/Б | + | 195 | 370 |
| Поли-2,5-дихлор- <i>p</i> -фениленоксид | — | + | 215 | 435 |

Примечания: А — анализ концевых групп; Б — криоскопия; растворимость в органических растворителях на холоду и при нагревании; * Температура, при которой 50% весовых потерь достигается за 2 часа; во второй графе знак минус — нерастворим, знак плюс — растворим.

ции полимера, которая, по-видимому, связана с образованием системы конденсированных ароматических колец после отщепления заместителей. Рентгеноструктурный анализ показал, что нелетучий остаток при температуре пиролиза 400° почти не отличается от исходного полимера. При температуре пиролиза 600° расположение ядер в остатке носит случайный характер, а после 1000° остаток содержит структуры из 3—4 конденсированных колец. Элементный состав остатка после деструкции при 400° близок к составу исходного полимера, а при более высоких температурах в остатке увеличивается содержание С и уменьшается Н.

Относительная стабильность исследованных полимеров была выражена температурой, при которой двухчасовое нагревание полимера приводит к разложению наполовину (весовые потери 50%). Эти данные также включены в табл. 12. При увеличении числа заместителей в ароматическом кольце термостабильность уменьшается. Аномалия, обнаруженная в случае поли-2,5-дихлорфениленоксида, по-видимому, обусловлена присутствием в образце или образованием в ходе деструкции 2,3,7,8-тетрахлордибенз-*p*-диоксановых структур. За исключением тетразамещенных ПФО, хлорзамещенные более стабильны, чем бромзамещенные. Наименее стабильными оказываются ПФО, у которых затруднено вращение относительно атома кислорода. ПФО, имеющие одинаковое строение, но полученные разными методами, имеют разную термостабильность. Константы скорости начальной стадии деструкции могут быть выражены для поли-2,3,6-трихлор-1,4-фениленоксида уравнением $k = 10^{12} \cdot \exp(-52000/RT)$ и для поли-2,3,5,6-тетрабром-1,4-фениленоксида $k = 10^{10} \cdot \exp(-43000/RT)$.

Основная часть продуктов деструкции ПФО представляла собой соединения, летучие при температуре пиролиза, но не летучие при комнатной температуре. Соединений, летучих при комнатной температуре, было не более 4% от общей суммы продуктов. Попытка масс-спектрального анализа состава продуктов термодеструкции оказалась неудачной из-за сложности масс-спектров, ввиду чего авторы отказались высказать какие-либо предположения о механизме процесса деструкции.

По данным термогравиметрии деструкция ПФО-2,6 с $M \approx 10\,000$ в атмосфере азота начинается при 350°, идет с максимальной скоростью около 400°, достигая глубины 65%, затем резко замедляется, и к 900° весовые потери составляют 70%²⁴⁰. По другим данным, весовые потери составляют 1% при 320°, 13% при 370° и 69% к 420°¹⁹². После деструкции при 320 и 370° не обнаружено продуктов, конденсирующихся в ловушке с жидким азотом, а после деструкции при 420° большая часть продуктов конденсируется при комнатной температуре.

Нагревание ПФО-2,6 с эквимолекулярным количеством фенола при 150—250° в присутствии катализаторов свободнорадикального типа приводит к образованию 4-арилокси-2,6-диметилфенола и соответствующих тримеров⁴². При электролитическом окислении ПФО-2 с $M = 20\,000$ при потенциале до 1,6 в лишь часть полимера превращается в 2,6-диметилбензохинон и 3,3',5,5'-тетраметилдифенохинон; неокисляемый остаток не исследовался³⁴⁶.

При исследовании термических свойств ПФО-2,6 с $M \approx 40\,000$ на дифференциальном адиабатическом калориметре установлено³⁴⁷, что $T_{пл} = 267^\circ\text{C} = 540^\circ\text{K}$ и $T_g = 221^\circ\text{C} = 498^\circ\text{K}$, а удельная теплота плавления — 16,4 дж/г. Аномально высокое отношение $T_g/T_{пл}$ авторы связывают с остаточной энтропией аморфного полимера. Деструкция полимера в атмосфере азота начиналась около 460° с сильного экзотермического процесса. Расхождение данных о температуре начала деструкции с другими

работами авторы объясняют разными молекулярными весами и способами приготовления полимера.

Иное значение T_g дает Петрис, определявший ее термомеханическим способом³⁴⁸. Для поли-1,4-фениленоксида найдено $T_g=600^\circ\text{K}$, для поли-2,6-диметилфениленоксида $T_g=480^\circ\text{K}$ и для поли-(дифениленпропан)-(дифениленсульфон)-оксида $T_g=400^\circ\text{K}$.

Термоокислительную деструкцию ПФО-2,6 с $M=40\,000$ и поли-2-метил-6-изо-пропилфениленоксида с $M=10\,000$ при температурах до 500° исследовали Конлей и Альвино³⁴⁹. Термогравиметрия дала такие же результаты в инертной атмосфере, как у других исследователей, на воздухе, потери веса начинались у диметильного полимера при 150° , затем наблюдался некоторый привес около 250° и далее — быстрая деструкция до 100% к 400° . Метилизопропильный полимер вел себя в аргоне так же, как и диметильный, но не изменял этого поведения и на воздухе. ДТА показал для диметильного полимера сильную экзотерму при 210° , перекрываемую еще более сильной эндотермой в области $250\text{—}270^\circ$. ИК-спектроскопия свидетельствовала о появлении и возрастании интенсивности полос поглощения в области $1660\text{—}1720\text{ см}^{-1}$, относимых авторами к COOH -группе и хиноидным структурам. Масс-спектры летучих продуктов деструкции были признаны слишком сложными для расшифровки; отмечено, что у диметильного полимера масс-спектры почти идентичны при проведении деструкции в инертной и окислительной атмосфере. Хроматография в обоих этих случаях показала присутствие 16 продуктов, три из которых, составлявшие до 40% от общего количества, удалось идентифицировать как замещенные фенолы и хиноны. У изопропильного полимера основными продуктами были вода и ацетон. Вискозиметрия остатков не дала результатов из-за гелеобразования.

Предложенная схема деструкции изопропильного полимера включает атаку третичного атома водорода кислородом с последующим распадом по типу гидроперекиси кумола на ацетон и фенол и дальнейшую сшивку полимера по эфирному, диоксановому или бифенильному типу.

При окислении метильной группы предполагается последовательное образование $-\text{CH}_2\text{OON}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHO}$ и $-\text{COOH}$ -групп с декарбоксилированием последней и параллельные процессы сшивки полимера при взаимодействии этих групп. Указано, что расщепление полимерной цепи в обоих случаях, вероятно, связано с атакой ее арилоксирадикалами, но механизм не детализирован. Термо- и фотоиницируемую окислительную деструкцию поли-2,6-диметилфениленоксида при 100 и 125° изучали Келлехер с сотр.^{299–301}. Испытания проводили на 0,025- и 0,15-миллиметровых пленках полимера с характеристической вязкостью 0,32. Пленки нагревали на воздухе в темноте или при УФ-облучении в течение до 10 000 часов. Элементный анализ исходного полимера указывал избыток кислорода: 13,51% против расчетного для формулы $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ — 13,32%, и следы N — 0,14%, что, по мнению авторов, свидетельствовало о некотором окислении полимера уже в ходе получения и о примеси катализатора. Однако этому факту можно дать иное толкование. Эксперимент проводили на промышленных образцах поли-2,6-диметилфениленоксида, тщательно очищенных перед испытанием. Следовательно, сохранение в полимере остатков катализатора сомнительно. С другой стороны, известно, что пикриновая кислота — хороший инициатор реакции синтеза этого полимера³⁴¹. Расчет молекулярного веса полимера по формуле, выведенной Пеппером³⁴³, дает значение 55 000. Допуская бимолекулярный механизм обрыва при полимеризации, т. е. считая, что в макромолекуле полимера две концевых группы $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{O}-$, получаем расчетное содержание O 13,67% и N 0,153%.

По мере старения образцов полимера в вышеописанных условиях содержание кислорода в них повышалось с 13,51 до 17,95%. Одновременно росла интенсивность поглощения в области ОН-группы и при 1695 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы) и появлялась слабая полоса поглощения при 1660 см^{-1} . Масс-спектр летучих продуктов деструкции показывает образование CO_2 и следов H_2 . Термогравиметрия дает весовые потери до 2% в течение первых 200—500 час. и привес до 4% к 10 000 час. Отмечено образование до 10% гель-фракции при УФ-облучении и до 80% в темноте. Характеристическая вязкость растворимой фракции снижалась до 0,49 против 0,52 у исходного. Авторы расценивают это как неизменность молекулярного веса полимера, что вряд ли правомочно, ибо появление большого количества функциональных групп в обрамлении должно привести к изменению жесткости макромолекулы и снижению вязкости раствора. Сохранение вязкости в этом случае свидетельствует об увеличении молекулярного веса полимера, т. е. о первой стадии сшивки. Пленка 0,15 мм после 2 мин. УФ-облучения на воздухе дает сигнал ЭПР с фактором $g=2,0065$, обусловленный, вероятно, радикалами феноксильного типа; при облучении в вакууме интенсивность сигнала удваивается.

Предложенная схема механизма исследуемого процесса основана на том, что на первой стадии в полимере образуются фенокси-радикалы. Источников таких радикалов три: распад гидроперекисей, присутствовавших в исходном полимере; фотолиз $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ag}$ -связи или распад гидроперекисей, образовавшихся в ходе испытания. Развитие радикальной цепи связано с атакой метильных групп арилоксирадикалом, образованием фенола и бензильного радикала, последующего присоединения O_2 и т. д. по разветвленной кинетической цепи, с ее обрывом благодаря сшивке полимера или образованию оксиметильных, оксометильных, COOH и других групп в обрамлении.

Систематическое изучение процесса термической деструкции серии ПФО, проведенное Копыловым и Праведниковым^{350, 311}, позволило установить следующие закономерности:

1. При $175-300^\circ$ в полимере происходит диссоциация хинолэфирных групп по реакции первого порядка с $E_{\text{акт}}=22-23\text{ ккал/моль}$, приводящая к образованию концевых радикалов феноксильного типа.

2. Эти радикалы при $350-450^\circ$ инициируют деструкцию полимерной цепи, распадающейся под их влиянием статистически на смесь фрагментов, в основном гексамеров фениленоксидного строения, содержащих окси- и оксогруппы.

3. Увеличение молекулярного веса ПФО и блокировка концевых групп способствуют повышению термостойкости ПФО и увеличению $E_{\text{акт}}$ процесса деструкции с 15—20 до 30—40 ккал/моль.

Авторы предложили общую схему процесса термической деструкции алкилзамещенных ПФО с участием радикалов фенильного, феноксильного и бензильного типа и хиномегидов. Выводы, сделанные в этой работе, подтверждаются эффективностью стабилизации ПФО посредством блокировки их концевых групп арилированием, алкилированием, алкоксилированием, ацилированием, действием изоцианатов или меркаптосоединений³⁵²⁻³⁵⁹ или фосфитов и боратов^{360, 361}.

* * *

В совокупности олиго-, мезо- и полифениленоксиды представляют собой отдельный класс органических соединений. Кроме одинаковой химической структуры, они проявляют ряд одинаковых химических свойств,

а именно: высокую стойкость и кислому и щелочному гидролизу, устойчивость к действию окислителей, способность к образованию комплексов и преимущественное протекание реакций замещения по сравнению с присоединением и разрывом. С другой стороны, все эти соединения одинаково склонны вступать во взаимодействие со свободнорадикальными частицами, что приводит к разрушению фениленоксидной цепи, за исключением редких случаев автостабилизации. С точки зрения практического применения фениленоксиды представляют наибольшую ценность как термически- и радиационностойкие материалы и как прочная основа для ряда полимераналогичных преобразований.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Katon, *J. Mol. Spectr.*, **13**, 72 (1964).
2. A. Kotera, *J. Chem. Soc., Japan*, **61**, 455, 463 (1940); **70**, 122, 213 (1949).
3. W. Wreaidlo, *J. Polymer. Sci.*, **A5**, 1513 (1967).
4. Н. П. Рудаков, *Пласт. массы*, **1967**, № 9, 26.
5. Авт. свид. СССР 188005 (1966); *С. А.*, **68**, 3658 (1968).
6. С. А. Закощиков, *Высокомол. соед.*, **B9**, 757 (1967).
7. М. М. Котон, *Вестник АН СССР*, **36**, № 8, 56 (1966).
8. L. S. Graven, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 35 (1965).
9. Пат. ФРГ 1150811 (1963); *С. А.*, **54**, 20319 (1960).
10. Ам. пат. 3148172 (1964); *С. А.*, **54**, 20319 (1960).
11. Англ. пат. 835464 (1960); *С. А.*, **54**, 20319 (1960).
12. Ам. пат. 3153008 (1964).
13. S. N. Nischizaki, *J. Polymer Sci.*, **A4**, 2337 (1966).
14. D. R. Anderson, Там же, **A4**, 1689 (1966).
15. D. F. Loncrini, Там же, **A4**, 1531 (1966).
16. J. Preston, Там же, **A4**, 551 (1966).
17. Бельг. пат. 667401 (1966); *С. А.*, **65**, 15544c (1966).
18. Голл. пат. 6515239 (1965); *С. А.*, **65**, 12373c (1966).
19. M. E. A. Gubby, *Polymer*, **1965**, 589.
20. W. F. Hab, *Polymer Preprints*, **7**, 503 (1966).
21. R. C. Evers, *J. Polymer Sci.*, **A5**, 1799 (1967).
22. *Rubb. Plast. Age*, **44**, 1354 (1963).
23. M. Tokarzewska, *Polimery*, **11**, 513 (1966).
24. V. C. R. McLoughlin, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 1557.
25. J. K. Stille, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 791 (1966); **A5**, 2721 (1967).
26. Киносита Масаэцу, *Кагаку*, **22**, 701 (1967).
27. Франц. пат. 1306012 (1962); *С. А.* **58**, 8099 (1963).
28. E. F. Holser, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 691 (1936).
29. Ам. пат. 1961784—1961788 (1934); *С. А.*, **28**, 4806 (1934).
30. R. C. Evers, G. F. L. Ehlers, *J. Polymer Sci.*, **A5**, 935 (1967).
31. F. Ullmann, *Ber.*, **38**, 2211 (1905).
32. Ам. пат. 3294846 (1966); *С. А.*, **66**, 65281 (1967).
33. Ам. пат. 3083234 (1963); *С. А.*, **59**, 8637c (1963).
34. В. В. Копылов, Тезисы X конф. молодых специалистов, НИОПИК, М., 1968.
35. В. В. Копылов, сб. Анилокрасочная промышленность (печати).
36. Голл. пат. 6414074 (1965); *С. А.*, **63**, 16116 (1965).
37. Голл. пат. 6512286 (1965); *С. А.*, **65**, 7104 (1966).
38. W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1179 (1933).
39. W. Schlenk, *Ber.*, **46**, 2480 (1913).
40. Англ. пат. 999134 (1965); *С. А.*, **63**, 118112 (1965).
41. D. White, *Polymer Preprints*, **7**, 178 (1966).
42. Уайт, *Хим. технол. полим.*, **1967**, № 1, 81.
43. Англ. пат. 917950 (1963); *С. А.*, **59**, 5078 (1963).
44. H. Weingarten, *J. Org. Chem.*, **29**, 977 (1964).
45. R. H. Nealey, *J. Chromatogr.*, **14**, 120 (1964).
46. R. H. Nealey, *Gas. Chromatogr. Intern. Symp.*, **3**, 163 (1961).
47. Пат. ФРГ 1235939 (1967); *С. А.*, **63**, 11799 (1965).
48. Пат. ФРГ 1247325 (1967); англ. пат. 1065831 (1967); *С. А.*, **62**, 10619 (1965).
49. Бельг. пат. 650773 (1965); *С. А.*, **63**, 11799 (1965).
50. Голл. пат. 6402494 (1964); *С. А.*, **62**, 10619a (1965).
51. Ам. пат. 3287421 (1966); *С. А.*, **54**, 20319 (1960).
52. R. C. Nevill, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 2029 (1967).

53. Ам. пат. 3247245 (1966); С. А., **65**, 2174 (1966).
54. Ам. пат. 3159684 (1964); С. А., **62**, 6433e (1965).
55. G. H. Cooreg, *Polymer Preprints*, **7**, 166 (1966).
56. G. H. Cooreg, *Хим. технол. полим.*, **1967**, 75.
57. G. H. Cooreg, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3996 (1965).
58. Ам. пат. 3318959 (1967); С. А., **63**, 18304 (1965).
59. Англ. пат. 1053486 (1961); С. А., **63**, 18304 (1965).
60. В. М. Возженников, В. В. Копылов, *Высокомолекуляр. соед.*, **11Б**, 525 (1969).
61. З. С. Акшурин, *Уч. зап. Каз. ун-в.*, **101**, 61 (1941).
62. F. Ullmann, *Ann.*, **350**, 96.
63. Англ. пат. 932424 (1963); С. А., **60**, 2836 (1964).
64. Англ. пат. 1062262 (1967); С. А., **67**, 11338a (1967).
65. Англ. пат. 1062261 (1967); С. А., **67**, 11335x (1967).
66. Голл. пат. 6410934 (1964); С. А., **63**, 82636 (1965).
67. C. W. Reed, *Nat. Res. Council, Publ.*, **1356**, 59 (1965).
68. C. S. Armstrong, *SAA Accession*, NA66-12256 (1965).
69. Ам. пат. 3265741 (1966); С. А., **65**, 13610v (1966).
70. D. Schulze, *Freiberger Forschung*, **A296**, 219 (1963).
71. Ам. пат. 3203997 (1965); С. А., **63**, 13156 (1965).
72. Англ. пат. 1052369 (1966); С. А., **66**, 552227 (1967).
73. Франц. пат. 1394558 (1965); С. А., **63**, 14771 (1965).
74. Франц. пат. 1394559 (1965); С. А., **63**, 17984e (1965).
75. Ам. пат. 3155888 (1964); С. А., **62**, 4769a (1965).
76. J. M. Hume, *Canad. Spectr.*, **11**, 79 (1966).
77. J. M. Hume, *Coll. Spectr. Int.*, **12**, Exeter, Engl, **1965**, 545.
78. J. A. Coulson, *Nuovo Cimento Suppl.*, **1966**, № 1, 207.
79. K. L. McHugh, *ASLE Trans.*, **9**, 13 (1966).
80. Англ. пат. 920509 (1963); С. А., **58**, 11154 (1963).
81. Ам. пат. 3123534 (1964); С. А., **61**, 1796 (1964).
82. Ам. пат. 3155618 (1964); С. А., **61**, 15917 (1964).
83. Ам. пат. 3115462 (1963); С. А., **60**, 6685 (1964).
84. Ам. пат. 3115467 (1963); С. А., **60**, 6686 (1954).
85. S. L. Cosgrove, *US Dept. Comm.*, A. D. 261278 (1961); С. А., **60**, 9073e (1964).
86. D. R. Wilson, *Ind. Eng. Chem.*, **6**, № 2, 81 (1967).
87. E. J. Strojny, *J. Org. Chem.*, **31**, 1162 (1966).
88. Н. В. Елисеева, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, *ЖОрХ*, **3**, 776 (1967).
89. Н. В. Елисеева, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, *ЖФХ* (в печати).
90. D. H. Eargle, *J. Org. Chem.*, **32**, 2227 (1967).
91. И. Р. Ромм, Е. Н. Гурьянова, *ДАН*, **171**, 877 (1966).
92. И. Р. Ромм, В. В. Копылов, Е. Н. Гурьянова, *ЖФХ* (печати).
93. F. J. Harsacky, *Proc. USAF Conf.*, **1964**, 213.
94. В. В. Вабер, *Там же*, **1963**, 36.
95. *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 491 (1947).
96. G. R. Wilson, J. O. Smith, *NASA Doc.* 63 18353; *CA*, **60**, 5375 (1964).
97. W. L. Archer, K. B. Bozer, *Ind. Eng. Chem.*, **5**, 145 (1966).
98. Ам. пат. 3240817 (1966); С. А., **64**, 15658e (1966).
99. Ам. пат. 3267032 (1966); С. А., **65**, 20062 (1966).
100. Ам. пат. 3290249 (1966); С. А., **66**, 48128 (1967).
101. Ам. пат. 3268445 (1966); С. А., **65**, 16769 (1966).
102. Бельг. пат. 621825 (1964); С. А., **59**, 13757 (1963).
103. Ам. пат. 3245907 (1964); С. А., **65**, 5402 (1966).
104. Ам. пат. 3290247 (1966); С. А., **60**, 15909 (1964).
105. Бельг. пат. 632271 (1963); С. А., **60**, 15909 (1964).
106. Бельг. пат. 653242 (1965); С. А., **64**, 9495 (1966).
107. Ам. пат. 3244620 (1960); С. А., **64**, 19296 (1966).
108. J. O. Smith, *ASLE Trans.*, **7**, 43 (1964).
109. J. O. Smith, *US Gov. Res. Rept.*, **37**, 80 (1962).
110. Пат. ФРГ 1235938 (1967); С. А., **62**, 3870 (1965).
111. Франц. пат. 1356569 (1964); С. А., **62**, 3870 (1965).
112. Англ. пат. 851651 (1960); С. А., **55**, 11830a.
113. Пат. ФРГ 1159582 (1963); С. А., **60**, 14319 (1964).
114. J. O. Smith, *ASLE Trans.*, **6**, 295 (1963).
115. Ам. пат. 3226325 (1965); С. А., **64**, 9494 (1966).
116. Ам. пат. 3226326 (1965).
117. Ам. пат. 3328300 (1967); С. А., **67**, 66345 (1967).
118. Бельг. пат. 622139 (1963); С. А., **59**, 2574 (1963).
119. Ам. пат. 3151079 (1964); С. А., **61**, 15916 (1964).

120. Ам. пат. 3151080 (1964); РЖХим., 1966, 3П273П.
121. Ам. пат. 3151081 (1964); РЖХим., 1966, 3П274П.
122. Ам. пат. 3151082 (1964); РЖХим., 1966, 3П275П.
123. Ам. пат. 3249543 (1964); С. А., 65, 2050 (1966).
124. H. Róvner, J. Chem. Eng. Data, 8, 591 (1963).
125. Ам. пат. 3244627 (1964); С. А., 64, 19296 (1966).
126. Бельг. пат. 630197 (1963); С. А., 60, 11833 (1964).
127. Англ. пат. 1033431 (1966); С. А., 65, 12045 (1966).
128. Ам. пат. 3236776 (1966); С. А., 64, 14008 (1966).
129. Ам. пат. 3173873 (1965); РЖХим., 1966, 8П255П.
130. Бельг. пат. 657880 (1965); С. А., 64, 15663 (1966).
131. Ам. пат. 324081 (1966); С. А., 64, 17333 (1966).
132. Ам. пат. 3258063 (1966); С. А., 64, 8390 (1966).
133. J. Szentgyorgyi, Rev. Phys. Acad. RPR, 6, 309 (1961).
134. В. И. Власов, ПТЭ, 11, 155 (1966).
135. М. Л. Алашкевич, Там же, 11, 157 (1966).
136. Ind. Eng. Chem., 2, 71 (1963).
137. Ам. пат. 3080321 (1963); С. А., 59, 7431 (1963).
138. D. I. Norris, Brit. J. Appl. Phys., 16, 709 (1965).
139. E. S. Blake, AD—432366; С. А., 62, 2649 (1965).
140. P. R. McCarthy, ASLE Trans., 6, 102 (1963).
141. Ам. пат. 3226323 (1965); С. А., 64, 9494 (1966).
142. Ам. пат. 3291732 (1966); С. А., 66, 39648 (1968).
143. G. A. Richardson, NASA Doc. № 63—17837; С. А., 60, 6678 (1964).
144. Ам. пат. 3391195 (1968); С. А., 63, 16116 (1965).
145. J. M. C. McCool, US Gov. Res. Rept., 40, 53 (1965).
146. J. M. C. McColl, AD—609437; С. А., 63, 5420 (1965).
147. Sci. Techn. Aerospace Rept., 4, 2132 (1967); С. А., 66, 106775 (1967).
148. Голл. пат. 103434 (1962); С. А., 59, 11244 (1963).
149. Ам. пат. 3213025 (1965); С. А., 63, 17774 (1965).
150. Ам. пат. 3198734 (1965); С. А., 63, 9731 (1965).
151. Англ. пат. 993297 (1965); С. А., 63, 8105 (1965).
152. Пат. ГДР 40593 (1965); С. А., 64, 4844 (1966).
153. Англ. пат. 1088368 (1967); С. А., 68, 61505 (1968).
154. Голл. пат. 6404793 (1964); С. А., 62, 12961 (1965).
155. Голл. пат. 6508386 (1965); С. А., 64, 15660 (1966).
156. Франц. пат. 1464212 (1966); С. А., 67, 66354 (1967).
157. Голл. пат. 6505959 (1965); С. А., 64, 15799 (1966).
158. Ам. пат. 3384670 (1968).
159. Ам. пат. 3168493 (1965); С. А., 62, 11976 (1965).
160. Франц. пат. 1386562 (1965); С. А., 63, 13445 (1965).
161. Ю. А. Воробьев, В. А. Сергеев, Высокомол. соед., А9, 1763 (1967).
162. R. Benedict, Ann., 199, 127 (1879).
163. J. H. Kastle, Am. Chem. J., 27, 31 (1902).
164. W. H. Hunter и др. J. Am. Chem. Soc., 33, 194 (1911); 38, 1761, 2474 (1916), 39, 2640 (1917); 43, 131, 135, 151 (1921); 54, 1167, 2956 (1932).
165. J. H. Golden, Monograph, 13, 231 (1961).
166. H. S. Rainford, Le Rosen, J. Am. Chem. Soc., 68, 397 (1946).
167. H. S. Blanchard, J. Polymer Sci., 58, 469 (1962).
168. A. Reicker, Ber., 98, 715 (1965).
169. H. Inoue, Bull. Chem. Soc., Japan, 35, 1958 (1962).
170. Ам. пат. 3257357—8 (1966); РЖХим., 1967, 18С224П.
171. Англ. пат. 1053638 (1967); С. А., 66, 55983 (1967).
172. L. Denivelle, C. r., 261, 5531 (1968).
173. W. W. Kaeding, J. Org. Chem., 28, 1063 (1963).
174. W. J. Pummer, J. Res. Natl. Bur. Std., A68, 277 (1964).
175. G. P. Brown, Polymer Preprints, 4, 39 (1963); 5, 195 (1964).
176. G. P. Brown, US At. Energy Comm., WADD—TR61—255.
177. Ам. пат. 3268478 (1966); С. А., 61, 13445 (1964).
178. Франц. пат. 1348656 (1964); С. А., 61, 13445 (1964).
179. Ам. пат. 3317467 (1967).
180. Голл. пат. 6410246 (1964); С. А., 63, 8516 (1965).
181. O. Süss, Ann., 598, 23 (1956).
182. G. Wang, Proc. Chem. Soc., 1961, 309.
183. L. Wall, Rubb. World, 139, 407 (1958).
184. M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., 1958, 917.
185. T. Kunitake, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., 85, 761 (1963).
186. J. K. Stille, Там же, 85, 1318 (1963).

187. J. K. Stille, *Polymer Letters*, **1**, 563 (1963).
188. E. J. Briner, *Helv. chim. acta*, **15**, 1234 (1932).
189. Я. М. Паушкин, *Высокомолекулярное соед.*, **A9**, 1293 (1967).
190. Авт. свид. СССР 190566 (1967); *РЖХим.*, **1968**, 4С226П.
191. Г. Элерс, *Хим. технол. полим.*, **1967**, № 3, 66.
192. G. D. Staffin, C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3632 (1960).
193. J. M. Cox, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 513 (1965).
194. Ам. пат. 3054773 (1962); *С. А.*, **58**, 3257 (1962).
195. Ам. пат. 3087892 (1963); *С. А.*, **59**, 4957 (1963).
196. Франц. пат. 1424877 (1966); *С. А.*, **65**, 12358 (1966).
197. Голл. пат. 6408130 (1964); *С. А.*, **63**, 1949 (1965).
198. S. M. Cohen, *J. Polymer Sci.*, **4**, 722 (1966).
199. Р. Бенкс, *Хим. технол. полим.*, **5**, 133 (1962).
200. Т. И. Темникова, *Теоретич. основы органич. химии*, ГХИ, М., 1962.
201. D. A. Bolen, *Polymer Letters*, **5**, 277 (1967).
202. Ам. пат. 3362934 (1968); *С. А.*, **68**, 50352 (1968).
203. S. Goldschmidt, *Chem. Ber.*, **90**, 19 (1957).
204. R. G. R. Vason, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1339; **1966**, 791.
205. С. Г. Хаунес, *Там же*, **1956**, 2823.
206. W. Brackmann, *Rec. trav. chim.*, **74**, 931 (1955).
207. G. W. K. Cavill, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2785.
208. A. S. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959).
209. Англ. пат. 1049963 (1966); *С. А.*, **65**, 827 (1966).
210. Голл. пат. 6510313 (1965); *С. А.*, **65**, 827 (1966).
211. Пат. СССР 207831 (1967); *Бюлл. изобр.*, **1967**, № 2.
212. Англ. пат. 871678 (1961).
213. A. S. Hay, *J. Polymer Sci.*, **58**, 581 (1962).
214. Ам. пат. 3260701 (1966); *С. А.*, **65**, 7315 (1966).
215. Голл. пат. 6503568 (1965); *С. А.*, **66**, 19062 (1967).
216. H. M. Van Dort, *J. Polymer Sci.*, **C22**, 431 (1968).
217. Ам. пат. 3220379 (1965); *С. А.*, **64**, 68437 (1966).
218. A. S. Hay, *Polymer Letters*, **3**, 887 (1965).
219. F. Laborie-Gardaix, *C. r.*, **263**, 1352 (1966).
220. F. Laborie-Gardaix, *C. r.*, **264**, 181 (1967).
221. E. McNelis, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1074 (1966).
222. Голл. пат. 6512458 (1965); *С. А.*, **65**, 5558 (1966).
223. F. Laborie-Gardaix, *C. r.*, **257**, 3407 (1963).
224. F. Laborie-Gardaix, *C. r.*, **262**, 974 (1966).
225. H. S. Blanchard, *J. Polymer Sci.*, **58**, 469 (1962).
226. Франц. пат. 1384255 (1965); *С. А.*, **63**, 8518 (1965).
227. F. Laborie-Gardaix, *C. r.*, **263**, 199 (1966).
228. Бельг. пат. 665025 (1965); Ам. пат. 3330806 (1967); *С. А.*, **64**, 19828 (1966).
229. Ам. пат. 3390125, 3392147 (1968).
230. Франц. пат. 1234336 (1960).
231. C. D. Cook, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4159 (1956).
232. E. Miller, *Chem. Ber.*, **91**, 2682 (1958).
233. C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **61**, 131 (1967).
234. D. Dimroth, *Chem. Ber.*, **100**, 132 (1967).
235. C. C. Price, *J. Polymer Sci.*, **49**, 267 (1961).
236. K. Toyokuni, *J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan*, **22**, 755 (1964).
237. A. B. Sen, *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 355 (1953).
238. K. C. Tsou и др., *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1633 (1964).
239. K. C. Tsou и др., *J. Polymer Sci.*, **2**, 4425 (1964).
240. K. C. Tsou и др., *Там же*, **3**, 2009 (1965).
241. Ам. пат. 3281393 (1966); *С. А.*, **66**, 19194 (1967).
242. Ам. пат. 3306874 (1967); *С. А.*, **62**, 2846 (1965).
243. Ам. пат. 3306875 (1967); *С. А.*, **66**, 708 (1965).
244. G. F. Endres, *J. Polymer Sci.*, **58**, 593 (1962).
245. Ам. пат. 3219625 (1965); *С. А.*, **64**, 8094 (1966).
246. Ам. пат. 3219626 (1965).
247. Ам. пат. 3234183 (1966); *С. А.*, **63**, 8518 (1965).
248. Ам. пат. 3234184 (1966).
249. H. L. Finkbeiner, *Polymer Preprints*, **2**, 340 (1961).
250. W. A. Butte, *Makromolek. Synth.*, **1**, 76 (1963).
251. W. A. Butte, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3567 (1962).
252. A. S. Hay, *Fort. Hochpolym. Forsch.*, **4**, 497 (1967).
253. G. F. Endres, *Polymer Preprints*, **2**, 325 (1961).
254. T. Yonezawa, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 447 (1968).

255. B. Vollmert, *Angew. Makromol. Chem.*, **1968**, 114.
256. H. S. Blanchard, *Polymer Preprints*, **2**, 331 (1961).
257. Англ. пат. 982471 (1965); *C. A.*, **62**, 2846 (1965).
258. Бельг. пат. 635350 (1964); *C. A.*, **62**, 708 (1965).
259. Бельг. пат. 639078 (1964); *C. A.*, **62**, 11934 (1965).
260. Голл. пат. 295748 (1964); *C. A.*, **64**, 9843 (1966).
261. Голл. пат. 6504925 (1965); *C. A.*, **66**, 46779 (1967).
262. Голл. пат. 6509470 (1965); *C. A.*, **65**, 13884 (1966).
263. Голл. пат. 6610270 (1966); *C. A.*, **67**, 109175 (1967).
264. Ам. пат. 3256243 (1966); *C. A.*, **65**, 17076 (1966).
265. Ам. пат. 3257358 (1966); *C. A.*, **66**, 344 (1967).
266. Ам. пат. 3313776 (1967); *C. A.*, **67**, 11993 (1967).
267. Франц. пат. 1322152 (1963); *C. A.*, **60**, 685 (1964).
268. E. McNelis, *J. Org. Chem.*, **31**, 1255 (1966).
269. Ам. пат. 3324451 (1967); *C. A.*, **67**, 64893 (1967).
270. Пат. СССР, 215840 (1968).
271. Голл. пат. 6610017 (1967); *C. A.*, **66**, 116152 (1967).
272. Р. И. Милютинская, *ЖФХ*, **31**, 1019 (1957).
273. L. de Tar, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4742 (1958).
274. R. Grashen, *Chem. Ber.*, **92**, 2641 (1959).
275. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, *Высокомол. соед.*, **10Б**, 254 (1968).
276. W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1967**, B, 1163.
277. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, *Высокомол. соед.*, **10А**, 1170 (1968).
278. B. O. Lindgren, *Acta chem. scand.*, **14**, 2089 (1960).
279. Голл. пат. 6403374—5 (1964); *C. A.*, **64**, 9836 (1966).
280. Голл. пат. 6507455 (1965); *C. A.*, **66**, 86145 (1967).
281. Голл. пат. 6609843 (1967); *C. A.*, **67**, 54605 (1967).
282. Ам. пат. 3337501 (1967); *C. A.*, **64**, 9836 (1966).
283. Пат. СССР 209329 (1968).
284. T. Shono, *Macromol. Chem.*, **105**, 277 (1967).
285. T. Shono, *J. Chem. Soc. Japan*, **70**, 2062 (1967).
286. Японск. пат. 3195 (1967); *C. A.*, **67**, 11992 (1967).
287. D. Sugita, *J. Chem. Soc. Japan*, **87**, 603, 1082 (1966).
288. Японск. пат. 27068 (1967).
289. Ам. пат. 3236807 (1966); *C. A.*, **64**, 14386 (1966).
290. Ам. пат. 3332910 (1967); *C. A.*, **67**, 74005 (1967).
291. Англ. пат. 959283 (1964); *C. A.*, **61**, 9644 (1964).
292. Голл. пат. 6516934 (1966); *C. A.*, **67**, 82564 (1967).
293. R. G. Hall, *J. Polymer Sci.*, **B4**, 463 (1966).
294. Ам. пат. 3344116 (1967); *C. A.*, **67**, 109177 (1967).
295. Ам. пат. 3228910 (1966); *C. A.*, **64**, 17745 (1966).
296. Ам. пат. 3229910 (1966); *C. A.*, **64**, 12838 (1966).
297. B. Buch, *Polymer Preprints*, **8**, 610 (1967).
298. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, *Пласт. массы*, **1969**, № 2, 14.
299. P. G. Kelleher, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 843 (1966).
300. P. G. Kelleher, Там же, **11**, 137 (1967).
301. P. G. Kelleher, *Org. Coat. Plast. Chem.*, **26**, 108 (1966).
302. J. Bialy, *Polimery*, **12**, 213 (1967).
303. Аноним. *Chem. Eng. News*, **42**, № 49, 57 (1962).
304. Аноним. *Science News Letter*, **86**, № 24, 378 (1964).
305. M. Preti, *Poliplasti*, **13**, № 89, 5 (1965).
306. R. T. Steinbuch, *British Plastics*, **38**, 666 (1965); **39**, 262, 378, 441 (1961).
307. A. G. Gowan, *Hydrocarbon Process*, **45**, № 11, 180 (1966).
308. J. A. Bridson, *Plastics Material Life Books*, London, 1966.
309. H. Lee, *New linear polymers*, McGraw Hill Books, N. Y., 1968.
310. Б. И. Юдкин, *Пласт. массы*, **1967**, № 6, 75.
311. Англ. пат. 1056399 (1967).
312. Бельг. пат. 671201 (1966); *C. A.*, **66**, 86259 (1967).
313. W. A. Butte, *J. Polymer Sci.*, **61**, 28 (1962).
314. J. Bialy, *Polimery*, **12**, № 1, 1; № 2, 49 (1967).
315. Голл. пат. 6602607 (1966); *C. A.*, **67**, 118008 (1967).
316. Голл. пат. 6602743 (1966); *C. A.*, **68**, 3845 (1968).
317. Голл. пат. 6511263 (1966); *C. A.*, **67**, 33787 (1967).
318. Ам. пат. 3219698 (1965); *C. A.*, **64**, 5228 (1966).
319. Ам. пат. 3334069 (1967); *C. A.*, **67**, 91260 (1967).
320. Голл. пат. 293622 (1964); *C. A.*, **63**, 10145 (1965).
321. Англ. пат. 1038181 (1966); *C. A.*, **65**, 12360 (1966).
322. Франц. пат. 1361067 (1964); *C. A.*, **61**, 13495 (1964).

323. Англ. пат. 1039443 (1966); С. А., 65, 13902 (1966).
324. Ам. пат. 3346444 (1967); С. А., 65, 7382 (1966).
325. Франц. пат. 1361068 (1964); С. А., 62, 1308 (1965).
326. Англ. пат. 1041024 (1966); С. А., 65, 12360 (1966).
327. Англ. пат. 1048372 (1966); С. А., 64, 9910 (1966).
328. Ам. пат. 3226361 (1965); С. А., 64, 9910 (1966).
329. Англ. пат. 1071768 (1967); С. А., 63, 18480 (1965).
330. Англ. пат. 1053053 (1966); С. А., 66, 56009 (1967).
331. Голл. пат. 6411681 (1965); С. А., 63, 18480 (1965).
332. Англ. пат. 1048274 (1966); С. А., 65, 12360 (1966).
333. Голл. пат. 293623 (1964); С. А., 63, 13511 (1965).
334. Голл. пат., 293624 (1964); С. А., 63, 16566 (1965).
335. А. В. Ушаков, В. В. Копылов, А. Н. Праведников, ЖПХ (в печати).
336. Ам. пат. 3262892 (1966); С. А., 65, 12360 (1966).
337. Ам. пат. 3262911 (1966); С. А., 65, 12360 (1966).
338. Ам. пат. 3259592 (1966); С. А., 65, 13902 (1966).
339. Пат. ФРГ 1147481 (1963); С. А., 59, 4721 (1963).
340. F. Laborie-Gardais, Bull. soc. chim. France, 1967, 3821.
341. Англ. пат. 930993 (1963); С. А., 60, 8156 (1964).
342. Голл. пат. 293621 (1964); С. А., 60, 8156 (1964).
343. D. C. Pepper, J. Polymer Sci., B4, 939 (1966).
344. D. C. Pepper, Europ. Polymer J., 535 (1967).
345. J. M. Lanckaster, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1955 (1965).
346. B. Miller, Polymer Letters, 5, 11 (1967).
347. F. E. Karasz, J. Polymer Sci., A2, 6, 4141 (1968).
348. S. D. Petris, Chim. Industria, 49, 878 (1967).
349. R. T. Conley, J. Makromol. Sci., A1, 81 (1967).
350. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомогл. соедин., 10А, 1794 (1968).
351. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Там же, 10А, 2479 (1968).
352. Японск. пат. 22070 (1967); С. А., 68, 40581 (1968).
353. Японск. пат. 4276 (1967); С. А., 67, 33148 (1967).
354. Японск. пат. 4277 (1967); С. А., 67, 332278 (1967).
355. Голл. пат. 6507599 (1965); С. А., 67, 3421 (1967).
356. R. A. Jerussi, J. Polymer Sci., A6, 3167 (1968).
357. Ам. пат. 3392146 (1968).
358. Ам. пат. 3402143 (1968).
359. Ам. пат. 3375228 (1968); С. А., 68, 115390 (1968).
360. Голл. пат. 6600144 (1967); С. А., 65, 20302 (1966).
361. Голл. пат. 6606803 (1967); С. А., 68, 50637 (1968).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова, Москва