

УДК 541.64 : 547.412

РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФТОРИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева и **А. Я. Якубович***

В обзоре излагаются основные достижения в области синтеза и изучения свойств поликонденсационных фторполимеров. В ряде случаев проведено сравнение свойств фторполимеров со свойствами их нефторированных аналогов. Приводятся также краткие сведения о применении полимеров.

Библиография — 138 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1479
II. Фторсодержащие полиэферы и политиоэферы	1480
III. Фторсодержащие полимеры полиамидного типа	1487
IV. Фторсодержащие полиазолы	1494
V. Фторсодержащие полимеры полифениленового типа	1503

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование фторорганических полимеров и низкомолекулярных соединений этого класса начало развиваться сравнительно недавно — в сороковых годах нашего века. Естественно, возможности химии фторированных высокомолекулярных соединений ограничивались главным образом относительно малой степенью развития химии фторированных низкомолекулярных соединений. Это обстоятельство и определило то, что до недавнего времени (до пятидесятих годов) главным методом получения фторполимеров являлся метод полимеризации относительно доступных фторированных олефинов, приводящий к полиперфторалкиленам. Полимеризационные фторполимеры и важнейший из них политетрафторэтилен (тефлон) прочно вошли в группу современных полимерных материалов, работающих в жестких эксплуатационных условиях.

Благодаря значительному прогрессу во фторорганической химии за последние годы, многое из того, что было недоступным или труднодоступным, стало более или менее обычным. В частности, широкое развитие получили методы синтеза и исследование свойств перфтор- и полифторированных органических соединений с разнообразными функциональными группами¹.

Это способствовало тому, что стали расширяться исследования синтеза и свойств фторированных полимеров, получаемых методами поликонденсации ди- и полифункциональных мономеров. Привлечение поликонденсационного метода синтеза для фторполимеров позволило значительно разнообразить строение макромолекул и, таким образом, создать новые необходимые материалы.

Вопросам синтеза полимеризационных фторполимеров, их свойствам и применению уделено достаточное внимание; систематизация материалов по исследованию поликонденсационных фторполимеров осуществлена впервые. В изложенном ниже обзоре, охватывающем оригинальную литературу (включая патентную) до конца 1969 г., рассмотрены основные работы по синтезу и свойствам поликонденсационных фторполиме-

ров, содержащих атомы фтора в основной цепи макромолекул, а также полученных на основе дифункциональных производных 2,2-дифенилперфторпропана.

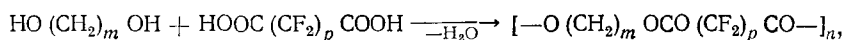
II. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭФИРЫ И ПОЛИТИОЭФИРЫ

Простые фторсодержащие полиэфиры, как известно, в основном получают полимеризацией окисей фторалкиленов. В отличие от них сложные полиэфиры синтезируют методом поликонденсации.

Впервые фторсодержащие алифатические сложные полиэфиры были описаны в 1952 г.² В настоящее время известны фторсодержащие алифатические, алкиленароматические и полностью ароматические полиэфиры. Полиэфиры, в зависимости от того, какой компонент в них содержит фтор, можно разделить на три типа: 1) полиэфиры из фторированных дикарбоновых кислот и нефторированных диолов; 2) полиэфиры из фторированных дикарбоновых кислот и фторированных диолов; 3) полиэфиры из нефторированных дикарбоновых кислот и фторированных диолов.

В табл. 1 приведены описанные в литературе фторсодержащие полиэфиры и некоторые их свойства.

Алифатические полиэфиры первого типа были получены прямой этерификацией гликолей перфторалкандикарбоновыми кислотами^{2,3}



а также взаимодействием серебряных солей этих кислот с α , ω -дйодалканами³. Полиэфиры, синтезированные по последнему способу, имеют более низкие вязкости, чем полиэфиры, полученные прямой этерификацией.

Опубликованы также сведения о синтезе фторсодержащих политииоэфиров взаимодействием α , ω -пентандитиола с диангидридом перфторглютаровой кислоты⁴, а также α , ω -гександитиола с полифторхлоргександикарбоновой кислотой⁵.

Алифатические полиэфиры второго типа могут быть получены действием на α , ω -тетрагидроперфторалкандиолы как перфторалкандикарбоновых кислот в присутствии катализатора — хлористого цинка^{6,7}, так и диангидридов кислот⁸; однако эти полиэфиры имеют низкий молекулярный вес. Полиэфиры большего молекулярного веса удается получить при использовании дихлорангидридов кислот^{6,7}, так как фторированные диолы являются соединениями кислого характера и этерифицируются с трудом.

Следует отметить, что полиэфиры из перфторалкандикарбоновых кислот гидролизуются значительно быстрее, чем их нефторированные аналоги^{3,8}, и поэтому они не нашли практического применения⁷. Повышенная чувствительность карбоксильного атома углерода в них к нуклеофильной атаке молекулами воды, несомненно, связана с сильным электроноакцепторным влиянием перфторметиленовой цепочки.

Введение метиленовых групп между карбоксильным атомом углерода и перфторалкиленовой цепочкой кислотного компонента делает полиэфиры гидролитически стабильными⁷.

Недавно в патенте⁹ были описаны смешанные полиэфиры из перфторглютаровой кислоты и гексафторпентадианола, содержащих 2—5 мол.% нефторированных дикислот или таких диолов, как этиленгликоль или 1,2-бис-(оксиметил)карборан. Эти полимеры представляют собой вязкие жидкости, которые после вулканизации предлагается применять в качестве химически стойких эластомеров.

ТАБЛИЦА 1

Фторсодержащие полиэфиры и политиоэфиры

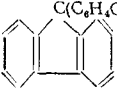
Исходные компоненты		Некоторые свойства полимеров*	Ссылки на литературу
гликоли, нодиды и тиогликоли	кислоты и их производные		
$(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{COOH})_2$	Воскообразное вещество, $T_{\text{пл.}} 122-133^\circ$; нераств. в углеводородах и обычных органических растворителях	2
$(\text{CH}_2)_3(\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{COOH})_2$	Вязкое масло	3
$(\text{CH}_2)_3\text{I}_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{COOAc})_2$	То же	3
$(\text{CH}_2)_3\text{I}_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{COOAc})_2$	» »	3
$(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{F}_4(\text{COOCH}_2\text{-}p)_2$		35
$(\text{CH}_2)_3(\text{SH})_2$	$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CO})_2\text{O}$	Воскообразное вещество, раств. в обычных органических растворителях	4
$(\text{CH}_2)_3(\text{SH})_2$	$(\text{CF}_2\text{CFCl})_4(\text{COOH})_2$	Твердое вещество, нераств. в бензотрифториде	5
$\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}p)_2$	$\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl-}p)_2$	$\eta_{\text{пр.}} 0,4^8$; $T_{\text{разм.}} 290^\circ$; полимер растворим во многих органических растворителях; образует из растворов прочные пленки	27, 28
 $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}p)_2$	$\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl-}p)_2$	$\eta_{\text{пр.}} 0,66$, $T_{\text{разм.}} 340^\circ$; полимер растворим во многих органических растворителях; образует из растворов прочные пленки	27, 28
$\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}p)_2$	$i\text{-C}_6\text{F}_4(\text{COCl})_2$	$\eta_{\text{пр.}} \sim 0,1$	36
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{COOH})_2$	$M \sim 8000-9000$, $T_{\text{дестр.}} 380^\circ$	6,7
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{COCl})_2$		7, 18
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CO})_2\text{O}$		8
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{COOH})_2$	Вязкая жидкость, медленно кристаллизующаяся	6,7
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_4(\text{COCl})_2$	$M 6570$, $T_{\text{хр.}} -55^\circ$, $T_{\text{пл.}} 35^\circ$	6,7
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CF}(\text{CF}_2\text{COCl})_2$	$M 9920$	7
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}(\text{CH}_2\text{COCl})_2$	Вязкая жидкость, $M 7200$, $T_{\text{хр.}} -25 \div -30^\circ$	6,7
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{S}[\text{CH}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{CH}_2\text{COCl}]_2$	$M 7480$	7
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COCl})_2$	$M 5360$	7
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl-}m)_2$	$T_{\text{с}} 16^\circ$, $T_{\text{разм.}} 20^\circ$, $T_{\text{пл.}} 147^\circ$	33
$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl-}m)_2$	$T_{\text{с}} 16^\circ$, $T_{\text{разм.}} 20^\circ$, $T_{\text{пл.}} 125^\circ$	33
$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{COOH})_2$		6,7
$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{COCl})_2$	$M 8800-9900$	7
$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CO})_2\text{O}$		8
$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_4(\text{COCl})_2$	Воскообразное вещество, $M 5260$, $T_{\text{пл.}} 65-70^\circ$	6,7
$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CF}(\text{CF}_2\text{COCl})_2$	$M 10400$	7
$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}(\text{CH}_2\text{COCl})_2$	$M 9940$	7
$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$\text{S}[\text{CH}(\text{C}_3\text{F}_7)\text{CH}_2\text{COCl}]_2$	$M 7400$	7
$(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COCl})_2$	$M 6850$	7
$(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-}m)_2$	$(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl-}m)_2$	$T_{\text{с}} 46^\circ$	33

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Исходные компоненты		Некоторые свойства полимеров*	Ссылки на литературу
гликоли, иодиды и тиогликоли	кислоты и их производные		
$C(CF_3)_2(C_6H_4OH-p)_2$	$(CF_2)_4(COCl)_2$	$\eta_{\text{лог.}} 0,30$, $T_{\text{разм.}} 120^\circ$, раств. в тетрахлорэтано, аморф.	26
$C(CF_3)_2(C_6H_4OH-p)_2$	$(CF_2)_6(COCl)_2$	$\eta_{\text{лог.}} 0,40$, $T_{\text{разм.}} 80^\circ$, раств. в тетрахлорэтано	26
$C(CF_3)_2(C_6H_4OH-p)_2$	$C(CF_3)_2(C_6H_4COCl-p)_2$	$\eta_{\text{пр.}} 0,5$, $T_{\text{разм.}} \sim 280^\circ$. Полимер раств. во мно- гих органических раст- ворителях, образует из растворов прочные плен- ки	27, 28
$C_6H_5C(CF_3)(C_6H_4OH-p)_2$	$C(CF_3)_2(C_6H_4COCl-p)_2$	$\eta_{\text{пр.}} 0,72$, $T_{\text{разм.}} 300^\circ$, об- разует из растворов прочные пленки	27, 28
$(C_6F_4OH-p)_2$	$i-C_6F_4(COCl)_2$	$T_{\text{разм.}} 300^\circ$, $T_{\text{пл.}} > 400^\circ$	34
$(C_6F_4OH-p)_2$	$p-C_6F_4(COCl)_2$		34
$(C_6F_4OH-p)_2$	$i-C_6F_4(OCOC l)_2$		36
$C_6F_4(OH-m)_2$	$i-C_6F_4(OCOC l)_2$	$\eta_{\text{пр.}} 0,04-0,1$	36
$C_6F_4(OH-m)_2$	$CO(OC_6H_5)_2$		36
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$(CH_2)_3(COCl)_2$	Воскообразное вещество, $M 6020-7930$, $T_{\text{хр.}} -50^\circ$ -55° , $T_{\text{пл.}} 40^\circ$	6, 10
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$(CH_2)_4(COOH)_2$	Вязкая жидкость, медлен- но кристаллизующаяся, $M 9000$	6
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$(CH_2)_4(COCl)_2$	Каучукоподобное веществ- во, медленно кристалли- зующееся, $M \sim 20000-25\ 000$, $T_{\text{хр.}} -65^\circ$, T_c 57° , $T_{\text{пл.}} 30^\circ$, $T_{\text{разл.}}$ 380° (гелий)	6, 10, 12 14, 16, 18
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$(CH_2)_4(COCl)_2$	$M 7480$, $T_{\text{хр.}} -75^\circ$, $T_{\text{пл.}}$ $20-26^\circ$	10
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$(CH_2)_7(COCl)_2$	$M 12\ 000$, $T_{\text{пл.}} 30^\circ$, $T_{\text{хр.}}$ $-48 \div -65^\circ$	10
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$(CH_2)_6(COCl)_2$	$M 11\ 000$, $T_{\text{пл.}} 30^\circ$, $T_{\text{хр.}} <$ -65°	10
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$(CH_2SCH_2COOH)_2$	Каучукоподобное веществ- во, $T_{\text{хр.}} -40^\circ$	6
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$(CH_2SCH_2COOC_2H_5)_2$		10
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$CH_2(SCH_2COOH)_2$	Воскообразное вещество, $T_{\text{пл.}} 55^\circ$	6
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$p-C_6H_4(COCl)_2$	Твердое вещество, раств. в ацетоне, этилацетате, метиленхлориде, $T_{\text{пл.}}$ 107°	13, 18
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$i-C_6H_4(COCl)_2$	Твердое, прозрачное, свет- ло-коричневое вещество, образует из расплава пленки и волокна; $\eta_{\text{пр.}}$ $0,16$, $T_c 22^\circ$, $T_{\text{разл.}} 460-$ 480° (азот, гелий)	12, 18
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	$1,3,5-(COOH)_2(1-C_6H_4O)C_6H_3$	Темное твердое вещество, частично раств. в ДМФА	20

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

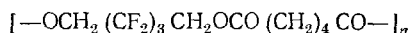
Исходные компоненты		Некоторые свойства полимеров*	Ссылки на литературу
гликоли, иодиды и тиогликоли	кислоты и их производные		
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	1,3,5-(COCl) $_2$ (<i>n</i> -C ₆ H ₁₁ O)C ₆ H ₅	Темное каучукоподобное вещество, раств. в ДМФА. $\eta_{пр.}$ 0,18, $T_{разл.}$ 440°, T_c -30°	20
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	1,3,5-(COOC ₂ H ₅) $_2$ (<i>n</i> -C ₆ H ₁₁ O)C ₆ H ₅	$\eta_{пр.}$ 0,28, $T_{разл.}$ 445° (азот)	20
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	1,3,4-(COOCH ₃) $_2$ (<i>n</i> -C ₆ H ₁₁ O)C ₆ H ₅	Темное каучукоподобное вещество, $\eta_{пр.}$ 0,25, $T_{разл.}$ 410°, T_c 9°	20
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	1,3,2-(COOCH ₃) $_2$ (<i>n</i> -C ₆ H ₁₁ O)C ₆ H ₅	Темное каучукоподобное вещество, $\eta_{пр.}$ 0,12, $T_{разл.}$ 400°, T_c 17°	20
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (COCl) $_2$	$T_{разл.}$ 480° (гелий), образует из расплава пленки и волокна	12, 18
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (COCl) $_2$	$T_{разл.}$ 480° (гелий)	18
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	(C ₆ H ₄ COCl- <i>o</i>) $_2$	T_c 45°, $T_{разм.}$ 50°, $T_{пл.}$ 145°	33
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	O(C ₆ H ₄ COCl- <i>p</i>) $_2$	$T_{разл.}$ 500—520° (гелий), образует из расплава пленки	18
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	O(C ₆ H ₄ COCl- <i>m</i>) $_2$	T_c 20°, $T_{разм.}$ 28°, $T_{пл.}$ 115°	33
$(CF_2)_3(CH_2OH)_2$	(CH ₂) $_3$ (OC ₆ H ₄ COCl) $_2$	$T_{разл.}$ 480° (гелий)	18
$(CF_2)_4(CH_2OH)_2$	(CH ₂) $_3$ (COCl) $_2$	Воскообразное вещество, M 6600—8950, $T_{хр.}$ —50÷—55°, $T_{пл.}$ 40°	6, 10
$(CF_2)_4(CH_2OH)_2$	(CH ₂) $_4$ (COCl) $_2$	Воскообразное вещество, M 18 300—24 000, $T_{пл.}$ 60—70°	6, 10
$(CF_2)_4(CH_2OH)_2$	(CH ₂) $_5$ (COCl) $_2$	M 8800, $T_{пл.}$ 58—61°	10
$(CF_2)_4(CH_2OH)_2$	(CH ₂) $_7$ (COCl) $_2$	M 13 000, $T_{пл.}$ 47—50°	10
$(CF_2)_4(CH_2OH)_2$	(CH ₂) $_8$ (COCl) $_2$	M 65 800, $T_{пл.}$ 55—60°	10
$(CF_2)_4(CH_2OH)_2$	C ₃ H ₇ CH(CH ₂ COCl) $_2$	Вязкая жидкость, M 8770, $T_{хр.}$ -25°	6
$(CF_2)_4(CH_2OH)_2$	(CH ₂ SCCH ₂ COOH) $_2$	Каучукоподобное вещество, $T_{хр.}$ -38°	6
$(CF_2)_4(CH_2OH)_2$	CH ₂ (SCH ₂ COOH) $_2$	Воскообразное вещество, $T_{пл.}$ 70—75°	6
$(CF_2)_5(CH_2OH)_2$	<i>i</i> -C ₆ H ₄ (COOH) $_2$		19
$(CF_2)_5(CH_2OH)_2$	<i>i</i> -C ₆ H ₄ (COOCH ₃) $_2$		19
O(CF ₂ CF ₂ CH ₂ OH) $_2$	(CH ₂) $_4$ (COCl) $_2$	Вязкая жидкость, M 16 700; $T_{хр.}$ -58°	11
C(CF ₃) $_2$ (C ₆ H ₄ OH- <i>p</i>) $_2$	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (COCl) $_2$	$T_{разм.}$ 340°, раств. незначительно в хлороформе и крезоле, крист.	22, 23, 26
C(CF ₃) $_2$ (C ₆ H ₄ OH- <i>p</i>) $_2$	<i>i</i> -C ₆ H ₄ (COCl) $_2$	$\eta_{лог.}$ 0,60, $T_{разм.}$ 240°, раств. в хлороформе и крезоле, крист.; образует прочные пленки	23
C(CF ₃) $_2$ (C ₆ H ₄ OH- <i>p</i>) $_2$	(C ₆ H ₄ COCl- <i>p</i>) $_2$	$T_{разм.}$ 400°, раств. незначительно в хлороформе и смеси тетрахлоэтана с фенолом (3:1)	25

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Исходные компоненты		Некоторые свойства полимеров*	Ссылки на литературу
гликсли, иодиды и тиогликоли	кислоты и их производные		
$(CF_3C(C_6H_5)(C_6H_4OH-p)_2$	$p-C_6H_4(COCl)_2$	$\eta_{лог.}$ 0,60, $T_{разм.}$ 290°, раств. в хлороформе и крезоле, аморфн.; образует прочные пленки	23, 26
$(CF_3C(C_6H_5)(C_6H_4OH-p)_2$	$i-C_6H_4(COCl)_2$	$\eta_{лог.}$ 0,64, $T_{разм.}$ 260°, раств. в хлороформе и крезоле, аморфн.; образует прочные пленки	23, 26
$(CF_3)_2(CH_2OH)_2$	$COCl_2$	Воскообразное вещество, $\eta_{пр.}$ 0,30, $T_{пл.}$ 58—60°, $T_{разл.}$ 450° (воздух, гелий); крист.	18, 21
$(CF_3)_2(C_6H_4OH-m)_2$	$COCl_2$	T_c 71°	33
$C(CF_3)_2(C_6H_4OH-p)_2$	$COCl_2$	M 25 000, $T_{разм.}$ 164°	22, 30
$C(CF_3)_2(C_6H_4OH-p)_2$	$CO(OC_6H_5)_2$	Раств. в ацетоне	30
$C(CF_3)_2(C_6H_4OH-p)_2$	$CSCl_2$	M 12 000, $T_{разм.}$ 161°, $T_{пл.}$ 215—220°; расств. в четыреххлористом углероде, ксилоле, метилхлориде, дихлорэтане; образует пленки	31

* Здесь и далее применяются следующие сокращения: раств. — растворимый; M — молекулярный вес; $T_{хр.}$, T_c , $T_{разм.}$, $T_{пл.}$, $T_{разл.}$ — температуры хрупкости, стеклования, размягчения, плавления, разложения, соответственно; крист. — кристаллический; аморфн. — аморфный; ДМФА — диметилформамид; ДМАА — диметилацетамид; ДМСО — диметилсульфоксид.

Наиболее подробно изучены алифатические полиэфиры третьего типа ^{6, 10-14}. Один из представителей этих полиэфиров — полигексафторамилен-1,5-адипинат:



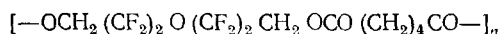
нашел промышленное применение в производстве специального масло- и морозостойкого каучука. Хотя термическая стабильность последнего и не очень высока, определенную ценность представляет его способность сохранять эластические свойства при достаточно низких температурах. Рабочий интервал температур этого каучука — 50—150° ¹⁵. Деструкцию его изучали в работах ¹⁶⁻¹⁸.

В отличие от полиэфиров первого и второго типа, некоторые из рассматриваемых здесь полиэфиров третьего типа, например полигексафторамилен-адипинат, обладали достаточно высокими молекулярными весами ($\sim 20\,000$) *. Такие полиэфиры были получены взаимодействием фторированных диолов с дихлорангидридами алифатических кислот; этерификация же кислотами или их диэтиловыми эфирами приводила только к низкомолекулярным полиэфирам.

* Молекулярный вес определяли методом измерения вязкости расплавов по Флори, а характеристические константы уравнения зависимости вязкости расплавов от молекулярного веса полимера — на основании результатов титрования концевых групп ⁶. Позднее для этой цели использовали вязкости растворов полимеров в хлороформе ¹². В работе ¹⁴ для определения молекулярного веса применяли метод светорассеяния и измерения вязкости разбавленных растворов полимера.

Все синтезированные алифатические фторсодержащие полиэфиры представляют собой вязкие жидкости и каучуко- или воскоподобные вещества, многие из них нерастворимы в обычных органических растворителях. Полагают, что растворимость полиэфиров ухудшается с увеличением общего содержания атомов фтора в молекуле, независимо от того, находятся ли они в основной или боковой цепи⁶.

В американском патенте¹¹ описан резиноподобный вулканизат на основе полиэфира из 4-окса-2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6-октафторгептандиола-1, 7 и дихлорангидрида адипиновой кислоты, работоспособный при низких температурах. Температура хрупкости вулканизата —58°.



Для повышения термостойкости при сохранении достаточной гибкости макромолекул были синтезированы полиэфиры, содержащие наряду с перфторметиленовыми ароматические звенья. Такие полиэфиры были получены поликонденсацией гексафторпентандиола с производными тере-¹⁹, изо-^{18, 20} и фталевой¹⁸ кислот, *n*-амилоксизамещенных изофтале-вых²⁰ кислот, а также *p*, *p*¹-дикарбоксидифенилового эфира и 1, 5-бис (*p*-карбоксифенокси) пентана¹⁸. Полимеры, описанные в работе¹⁹, предложено употреблять в качестве термостабильных литевых смол и лаков.

В работе¹⁸ обсуждаются возможные механизмы деструкции фторсодержащих полиэфиров.

Описаны также смешанные перфторалкиленароматические полиэфиры, полученные совместной поликонденсацией гексафторпентандиола с дихлорангидридами изо-¹² и терефталевой¹³ кислот. В работе¹² показано, что при введении 50 мол. % изофталильных звеньев в цепь полигексафторамиленадипината температура стеклования полимера возрастает с —57 до —31°, а скорость кристаллизации значительно снижается. Введение в полимерную цепь до 30 мол. % терефталильных звеньев практически не повышает температуру стеклования полимера (—62 и —60° для гомо- и сополимера), однако термостабильность при этом возрастает незначительно: потери в весе в вакууме за 2 часа при 250° составляют 32,6 и 26, 65% для гомо- и сополимера, соответственно¹³.

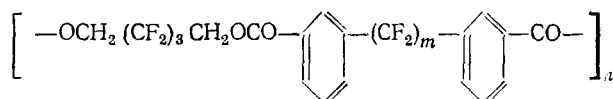
Поликарбонаты, полученные при фосгенировании смесей гексафторпентандиола (80—95 мол.%) и 2,2-ди(*p*-оксифенил)пропана (20—5 моль.%), обладают хорошими физическими и химическими характеристиками и легче перерабатываются в пленки и волокна, чем соответствующие нефторированные аналоги²¹.

В 60-е годы в качестве фторсодержащего диольного компонента для синтеза полиэфиров^{22–29}, поликарбонатов^{22, 30} и политиокарбонатов³¹ был использован 2,2-ди(*p*-оксифенил)гексафторпропан. Полиэфиры на основе этого диола и дихлорангидридов изофталевой, терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот^{22–29}, а также полиэфиры на основе ди(*p*-оксифенил)фенилтрифторметилметана и дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот^{26, 27} обладают повышенной термической и термоокислительной стойкостью. Так, температуры начала разложения в атмосфере азота (данные динамического термогравиметрического анализа) политерефталатов из фторсодержащих диолов — 2,2-ди(*p*-оксифенил)гексафторпропана и ди(*p*-оксифенил)фенилтрифторметилметана — (438 и 446°, соответственно) выше, чем из 2,2-ди(*p*-оксифенил)пропана (397°²⁷). При нагревании на воздухе в течение 1 часа при 400° эти полимеры теряют в весе 16,2, 11,5 и 26,3% соответственно³². По данным работы²⁹, пленочные материалы и патрубки авиационных моторов, изготовленные из полиэфиров и поликарбонатов на основе 2,2-ди(*p*-окси-

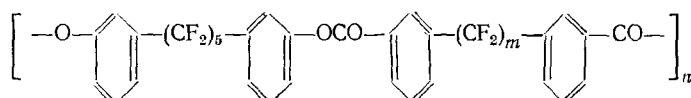
фенилгексафторпропана, сохраняют характеристики после 7 суток напревания при 258°.

Описаны также фторсодержащие полиэфиры на основе дихлорангидрида 2,2-ди(*p*-карбоксифенил)гексафторпропана, отличающиеся повышенной термостойкостью, эластичностью и растворимостью^{27, 28}.

В 1969 г. появилось сообщение о синтезе полиэфиры из *m*-производных α , ω -дифенилперфторалканов³³. Так, поликонденсацией дихлорангидридов α , ω -ди(*m*-карбоксифенил)перфторалканов с гексафторпентадиолом или α , ω -ди(*m*-оксифенил)перфторпентаном получены полиэфиры типа:

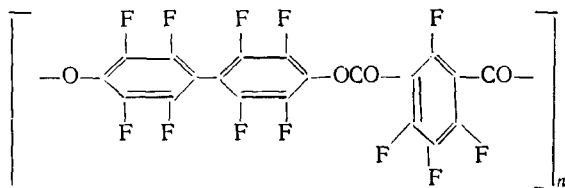


и



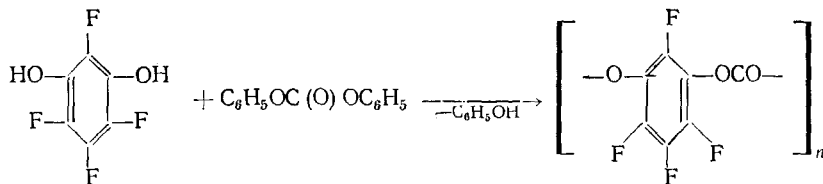
Описан также поликарбонат на основе α , ω -ди(*m*-оксифенил)перфторпентана³³. Синтезированные в этой работе полимеры имеют довольно низкие температуры стеклования (16—45°) и являются эластомерами при температуре выше комнатной.

Одной из попыток модификации свойств полиэфиры было использование в их синтезе перфторароматических соединений. Так, взят патент³⁴ на полиэфиры высокого молекулярного веса, устойчивые к термической и термоокислительной деструкции, синтезированные межфазной поликонденсацией октафтор-4,4'-диоксидифенила с дихлорангидридами тетрафторизо- и тетрафтортерефталевых кислот:



Аналогичный полимер, представляющий собой фторированный аналог лавсана, получен при поликонденсации диметилтетрафтортерефталата и этиленгликоля; по своим свойствам он мало отличается от лавсана³⁵.

В патенте³⁶ описаны фторароматические поликарбонаты, полученные поликонденсацией тетрафторфенилен-бис-хлорформиатов с перфторированными ароматическими диолами или 2,2-бис(*p*-оксифенил)пропаном. Поли(тетрафтор-*m*-фенилен)карбонат был синтезирован также поликонденсацией в расплаве тетрафторрезорцина с дифенилкарбонатом.



Эти полимеры пригодны для изготовления изделий, работающих при высоких температурах.

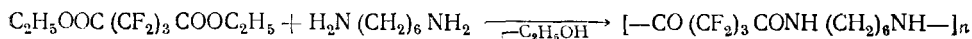
III. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ ПОЛИАМИДНОГО ТИПА

1. Полиамиды

Толчком к развитию химии фторсодержащих полиамидов послужило стремление синтезировать фторсодержащий аналог нейлона для получения огнестойких волокон³⁷.

Фторсодержащие полиамиды, аналогично полиэфирам, делятся на три типа. Фторсодержащие полиамиды и некоторые их свойства представлены в табл. 2.

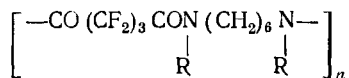
Впервые алифатические фторсодержащие полиамиды были описаны в патентах в начале 50-х годов^{2, 38}. Полиамиды всех названных трех типов были получены поликонденсацией диэтиловых эфиров или дихлорангидридов алкан- и перфторалкандикарбоновых кислот с гексаметилен- и 2, 2, 3, 3, 4, 5, 5-октафторгексаметилендиаминами-1,6³⁸. Этим методом удалось синтезировать полиамиды лишь первого типа с молекулярными весами (10 000) достаточными для получения из них волокнообразующих материалов.



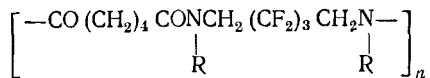
Волокна из этих полиамидов обладают высокой прочностью и плотностью и пригодны для производства тяжелых огнестойких тканей. Аналогичные результаты были получены в работе³⁹.

Позднее было показано, что при смешении растворов диэтилового эфира перфторадипиновой кислоты с гексаметилендиамином уже на холоду образуется низкомолекулярный полиамид, но дальнейшая поликонденсация его при нагревании в атмосфере азота или в вакууме сопровождается деструкцией⁴⁰.

Фторсодержащие N-алкилзамещенные полиамиды первого типа:



были синтезированы поликонденсацией вторичных алифатических диаминов с диметилперфторглутаратом, причем полиамиды наибольшего молекулярного веса получали из N, N'-диметил- и N, N'-дибутилгексаметилендиамин. N-замещенные полиамиды третьего типа:



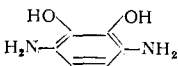
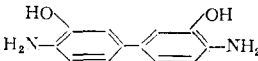
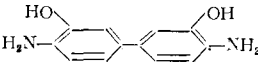
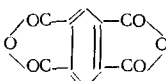
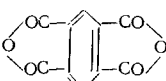
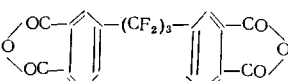
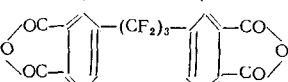
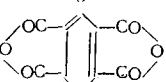
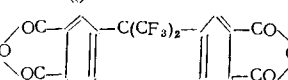
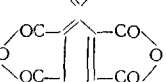
умеренного молекулярного веса (степень полимеризации 20—50) авторам удалось получить только из дихлорангидридов кислот; реакцию проводили в кипящем инертном растворителе или в присутствии пиридина⁴¹.

Найдено, что полиамиды первого типа, аналогично полиэфирам из перфторалкандикарбоновых кислот, очень легко гидролизуются, причем склонность к гидролизу несколько падает при увеличении размера заместителя у атома азота⁴¹.

Следует отметить, что получить фторсодержащие полиамиды поликонденсацией гексаметилен- и октафторгексаметилендиаммонийных солей перфторадипиновой кислоты в расплаве невозможно, так как эти

[illegible]

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Исходные компоненты		Некоторые свойства полимеров	Ссылки на литературу
амины	кислоты и их производные		
$(CF_2)_4(CH_2NH_2)_2$	$(CH_2)_4(COCl)_2$	$\eta_{пр.} 0,21, T_{пл.} 216-223^\circ$	40
$(CF_2)_4(CH_2NH_2)_2$	$(CH_2)_4(COOC_2H_5)_2$	$\eta_{пр.} 0,30, T_{пл.} 219-221^\circ$, раств. в горячем ДМФА	38, 40
$(CF_2)_3(CH_2NHCH_3)_2$	$(CH_2)_4(COCl)_2$	$T_{хр.} 25-30^\circ$, раств. в ацетоне, ДМФА	41
$(CF_2)_3(CH_2NHC_2H_5)_2$	$(CH_2)_4(COCl)_2$	$T_{хр.} 20^\circ$, раств. в ацетоне, хлороформе, ДМФА	41
$CF_2)_3(CH_2NHC_3H_7-i)_2$	$(CH_2)_4(COCl)_2$	$T_{хр.} 30-35^\circ$, раств. в ацетоне, хлороформе, бензоле, толуоле, ДМФА	41
$(CF_2)_3(CH_2NHC_4H_9-n)_2$	$(CH_2)_4(COCl)_2$	$T_{хр.} 10-15^\circ$, раств. в ацетоне, хлороформе, бензоле, толуоле, этилацетате, ДМФА	41
$C(CF_3)_2(C_6H_4NH_2-p)_2$	$C_6H_4(COCl)_2-p$	$\eta_{пр.} 0,6, T_{пл.} >400^\circ$	52
$C(CF_3)_2(C_6H_4NH_2-p)_2$	$C_6H_4(COCl)_2-p$	$\eta_{пр.} 1,48, T_{пл.} \sim 370^\circ$ (разл.), раств. в ДМФА, ДМАА	53
$C(CF_3)_2(C_6H_4NH_2-p)_2$	$i-C_6H_4(COCl)_2$	$\eta_{пр.} 0,65, T_{пл.} 348^\circ$	52
$C(CF_3)_2(C_6H_4NH_2-p)_2$	$C_6H_3(COCl)_2C_4H_9-1,3,5$	$\eta_{пр.} 0,72, T_{пл.} >350^\circ$	52
$C(CF_3)_2(C_6H_4NH_2-p)_2$	$C_6H_3(COCl)_2Cl-1,3,5$	$\eta_{пр.} 0,74, T_{пл.} >350^\circ$	52
	$(CF_2)_3(COCl)_2$	$\eta_{лог.} 0,16$	47, 48
	$(CF_2)_5(C_6H_4COCl)_2$	$\eta_{лог.} 0,8$, раств. в амидных растворителях, $d_{25}^{40} 1,54$	56, 57
	$(CF_2)_5(C_6H_4COCl)_2$	$\eta_{лог.} 0,6$, раств. в амидных растворителях, $d_{25}^{40} 1,59$	56, 57
$(CF_2)_5(C_6H_4NH_2-m)_2$		$\eta_{лог.} 1,5$, раств. в амидных растворителях	56, 57
$(CF_2)_5(C_6H_4NH_2-m)_2$		$\eta_{лог.} 1,5$, раств. в амидных растворителях	56, 57
$O(C_6H_4NH_2-p)_2$		$\eta_{пр.} 1,65$	33, 58, 59
$O(C_6H_4NH_2-m)_2$		$\eta_{пр.} 0,51$	33, 58
$C(CF_3)_2(C_6H_4NH_2-p)_2$		$\eta_{пр.} 0,6$	60
$C(CF_3)_2(C_6H_4NH_2-p)_2$		$\eta_{пр.} 0,52$	60
$(C_6F_4NH_2-p)_2$			54

* В работе не указано, применяется ли кислота или ее производные.

соли разлагаются ниже температуры плавления. Попытки осуществить поликонденсацию их в твердом виде при температуре, близкой к температуре плавления, также не дали ожидаемых результатов^{39, 40}.

Хотя фторсодержащие диамины и не образуют солей со слабыми кислотами вследствие их низкой основности, полиамиды третьего типа все же удалось получить нагреванием этих диаминов с адипиновой кислотой^{40, 41}.

Для синтеза фторсодержащих полиамидов первого типа некоторые авторы пытались применить метод межфазной поликонденсации, используя алифатические^{40, 42, 43} и ароматические⁴⁰ диамины и дихлорангидриды перфторалкандикарбоновых кислот. Однако полученные таким путем полиамиды оказались низкомолекулярными. Несомненно, основной причиной неудачи этих синтезов является очень легкая гидролизуетность дихлорангидридов перфторалкандикарбоновых кислот.

Высокая ацилирующая способность и летучесть дихлорангидридов перфторалкандикарбоновых кислот позволила осуществить синтез фторсодержащих полиамидов первого типа методом газофазной поликонденсации на границе раздела жидкость — газ. Высокомолекулярные фторсодержащие полиамиды получены при пропускании паров дихлорангидрида перфторадипиновой кислоты в токе азота через водные растворы алифатических и ароматических диаминов при 90—100°⁴⁴⁻⁴⁶.

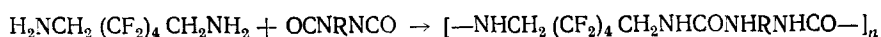
Предпринимались попытки использовать для синтеза фторсодержащих полиамидов необратимую низкотемпературную поликонденсацию в амидных растворителях⁴⁷⁻⁴⁹. Однако ароматические полиперфторглютарамиды, полученные из дихлорангидрида перфторглютаровой кислоты и бензидина или 3,3'-диоксибензидина в диметилацетамиде, имели очень низкие молекулярные веса. Вероятно, это является следствием значительных скоростей конкурирующих реакций диметилацетамида как исходным дихлорангидридом⁵⁰, так и с концевыми хлорангидридными группами олигомеров, вызывающих обрыв цепи.

Описан также ряд полиамидов, полученных из дифункциональных производных α , ω -дифенилперфторалканов. В диссертации⁵¹ упоминается высокоплазкий полиамид из гексаметлендиамина и 1,2-ди(-*p*-карбокисфенил)перфторэтана. Смешанные полиамиды этого типа с адипиновой или себацдиновой кислотами использовались для получения термостойких волокон.

Недавно опубликованы патенты^{52, 53}, в которых описано получение высокомолекулярных полиамидов из *p*, *p'*-дикарбокси- и *p*, *p'*-диаминопроизводных 2,2-дифенилгексафторпропана. Эти полиамиды представляют собой высокоплазкие пленкообразующие полимеры со сравнительно хорошей растворимостью.

Данные о полиоксимидах и полиамидокислотах, полученных из производных α , ω -дифенилперфторалканов и 2,2-дифенилперфторпропана, приведены в табл. 2 и разделе IV, 2. Полиамидокислота с перфторароматическими звеньями получена при нагревании октафторбензидина с пиромеллитовым диангидридом⁵⁴.

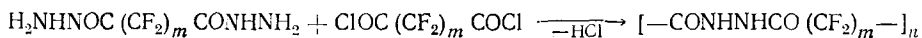
Известна лишь одна работа по синтезу фторированных полимочевин⁵⁵. Полимеры получены методом межфазной поликонденсации октафторгексаметиленадиамина с рядом (гексаметилен-, дифенилметан-, толуилен-) диизоцианатов:



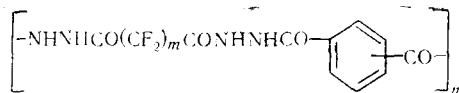
Синтезированные полимеры имели низкий молекулярный вес и отличались малой термостойкостью ($T_{\text{взл}} 215^\circ$)⁵⁵.

2. Полигидразиды

Впервые на возможность получения низкомолекулярных фторсодержащих полигидразидов из дигидразидов и дихлорангидридов перфторалкандикарбоновых кислот указал Браун в 1964 г.^{61, 62} (см. раздел IV, 2):


















Высокомолекулярные перфторалкиленароматические полигидразиды были синтезированы низкотемпературной поликонденсацией в амидных растворителях



Однако получить таким путем высокомолекулярные фторсодержащие полигидразиды, используя дихлорангидриды перфторалкандикарбоновых кислот, не удалось. Для того чтобы избежать обрыва роста цепи макромолекул, происходящего за счет значительной скорости взаимодействия дихлорангидридов сильных перфторалкандикарбоновых кислот с амидными растворителями, были использованы в качестве кислотного компонента дихлорангидриды ароматических кислот, а в качестве диаминного — дигидразиды перфторалкандикарбоновых кислот (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Фторсодержащие полигидразиды

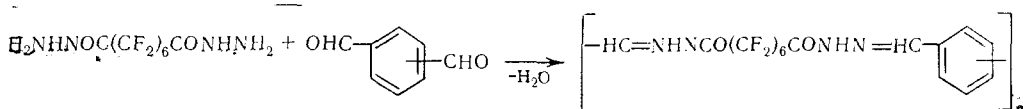
Звено полимера	Некоторые свойства	Ссылки на литературу
$\text{—}(\text{CF}_2)_2\text{CONHNHCO—}$ $\text{—NHNHCO}(\text{CF}_2)_2\text{CONHNHCO—}$ 	$\eta_{\text{лог.}} 0,26$; раств. в спирте, ДМСО, амидных растворителях, аморф.	61, 62 48
$\text{—NHNHCO}(\text{CF}_2)_3\text{CONHNHCO—}$ 	$\eta_{\text{лог.}} 0,84$; раств. в спирте, ацетоне, ДМСО, амидных растворителях	47, 48
$\text{—NHNHCO}(\text{CF}_2)_3\text{CONHNHCO—}$ 	$\eta_{\text{лог.}} 0,86$; раств. в метаноле, ДМСО, амидных растворителях, аморф.	47, 48
$\text{—NHNHCO—}(\text{CF}_2)_4\text{CONHNHCO—}$ 	$\eta_{\text{лог.}} 0,89$; раств. в спирте, ацетоне, ДМСО, амидных растворителях, аморф.	48
—NHNHCO—  $\text{—}(\text{CF}_2)_3\text{—}$  —CONHNHCO—O— 	$\eta_{\text{лог.}} 0,35$; раств. в ДМСО, амидных растворителях	57
 $\text{—C}(\text{CF}_3)_2\text{—}$  —CONHNHCO—	$\eta_{\text{пр.}} 0,81$; раств. в ДМФА, $T_{\text{разм.}} 340^\circ$	63
—NHNHCO—  $\text{—C}(\text{CF}_3)_2\text{—}$  —CONHNHCO— 	$\eta_{\text{пр.}} 0,79$; раств. в ДМФА, $T_{\text{разм.}} 360^\circ$	63
—NHNHCO—  $\text{—C}(\text{CF}_3)_2\text{—}$  —CONHNHCO— 	$\eta_{\text{пр.}} 0,67$; раств. в ДМФА, $T_{\text{разм.}} 330^\circ$	63

Перфторалкиленароматические полигидразиды представляют собой аморфные полимеры, очень хорошо растворимые в обычных органических растворителях; температуры размягчения их лежат в интервале 190—210°, температуры начала интенсивного разложения на воздухе 250—300°. Полизофталоперфторглютарогидразид, также как и полиизофталогидазид, образует с солями цинка, никеля и ртути металлические производные.

Данные о полигидразидах на основе 1,5-ди(*p*-карбоксифенил) перфторпентана⁵⁷ и 2,2-бис-(*p*-карбоксифенил)перфторпропана⁶³ приведены в табл. 3 и разделе IV, 2.

Фторсодержащие полигидразиды не имеют самостоятельного значения, их применяют как промежуточные соединения в синтезе некоторых полиазолов; о возможности циклизации фторсодержащих полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы (см. раздел IV, 2).

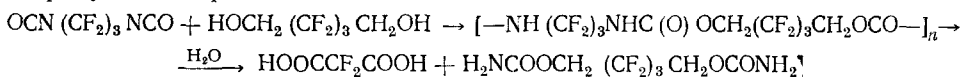
Описаны также фторированные полимеры, полученные поликонденсацией дигидразида перфторпробковой кислоты с изо- и терефталевыми альдегидами ($\eta_{пр} \sim 0,1$)⁶⁴.



3. Полиуретаны

Впервые фторсодержащие полиуретаны были получены в 1954 г.⁶⁵ нагреванием гексафторпентандиола с гексаметилен-, толуилен- и октафтортетраметилендиизоцианатами при 150°. Эти полиуретаны было предложено применять в качестве термостабильных покрытий. Описанные в литературе фторсодержащие полиуретаны и некоторые их свойства представлены в табл. 4.

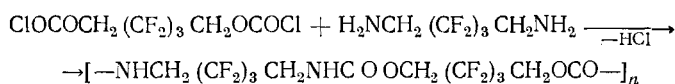
Многочисленные полиуретаны, содержащие фтор как в диольной, так и в диизоцианатной частях молекул, в том числе и перфторароматические, описаны в работах^{66, 67}. Эти полиуретаны были синтезированы из фторсодержащих соединений двумя путями: 1) взаимодействием диизоциантов с диолами (в растворе и в расплаве) и 2) взаимодействием диаминов с бис-хлорформатами (в растворе, в условиях межфазной поликонденсации). Например, синтез поли(N-гексафтортриметилен)гексафторпентаметилендикарбамата был осуществлен нагреванием гексафтортриметилендиизоцианата с гексафторпентандиолом в этилацетате в присутствии триэтиламина:



Этот полиуретан легко гидролизует на воздухе, давая дикарбамат гексафторпентандиола. При нагревании в отсутствие влаги при 80—90° полиуретан отщепляет фтористый водород, превращаясь, по-видимому, в полимер: $\left[\text{—N}=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{NCOOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OCO—} \right]_n$, который несколько более устойчив к гидролизу.

Полиуретаны, в которых метиленовая группа отделяет перфторалкиленовую цепочку от атома азота, что, по предположению авторов, делает их гидролитически более устойчивыми, были синтезированы взаимодействием фторсодержащих бис-хлорформатов с диаминами. Так, при нагревании гексафторпентаметилен-бис-хлорформата с гексафторпента-

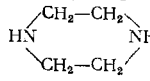
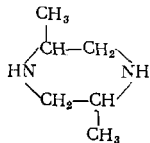
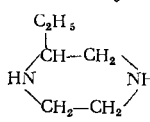
метилендиаминам в этилацетате в присутствии пиридина образуется поли-[(N-гексафторпентаметилена) гексафторпентаметилендикарбамат]:



Эта же реакция в условиях межфазной поликонденсации сопровождается сильным гидролизом бис-хлорформата. К сожалению, авторы не приводят экспериментальных данных о гидролитической стойкости самого полимера.

ТАБЛИЦА 4

Фторсодержащие полиуретаны

Исходные компоненты		Некоторые свойства полимеров	Ссылки на литературу
изоцианаты и амины	гликоли и бис-форматы		
(CH ₂) ₆ (NCO) ₂	(CF ₂) ₃ (CH ₂ OH) ₂	[η]0,3, T _{пл.} 126°, крист.	65
(CH ₂) ₄ (NCO) ₂	(CF ₂) ₄ (CH ₂ OH) ₂		69
C ₆ H ₄ (CH ₃)(NCO) ₂ -1,3,5	(CF ₂) ₃ (CH ₂ OH) ₂	Твердое вещество, T _{пл.} 190—196	65
p-C ₆ H ₄ (NCO) ₂	(CF ₂) ₃ (CH ₂ OH) ₂		66, 67
(CF ₂) ₃ (NCO) ₂	(CF ₂) ₃ (CH ₂ OH) ₂	Каучукоподобное вещество	66, 67
(CF ₂) ₄ (NCO) ₂	(CF ₂) ₃ (CH ₂ OH) ₂		65
(CF ₂) ₃ (CH ₂ NH ₂) ₂	(CF ₂) ₃ (CH ₂ OCOCl) ₂	T _{разл.} ~200° (воздух, гелий)	66, 67
(CF ₂) ₃ (CH ₂ NH ₂) ₂	p-C ₆ F ₄ (OCOCl) ₂	T _{разм.} 175—179°, T _{разл.} ~200°	66, 67
p-C ₆ F ₄ (NCO) ₂	(CF ₂) ₃ (CH ₂ OH) ₂	Воскообразное вещество, T _{пл.} >340°, T _{разл.} ~300° (воздух, гелий)	66
m-C ₆ F ₄ (NCO) ₂	(CF ₂) ₃ (CH ₂ OH) ₂	Бесцветное твердое вещество, образующее пленки из расплава	66, 67
m-C ₆ H ₄ (NCO) ₂	p-C ₆ F ₄ (OH) ₂	Твердое неплавкое вещество, T _{разл.} ~200° (воздух, гелий)	66, 67
(CF ₂) ₄ (CH ₂ NH ₂) ₂	(CH ₂) ₆ (OCOCl) ₂	[η]0,7, T _{пл.} 184°, крист.	68, 69
p-C ₆ F ₄ (NCO) ₂	(CH ₂) ₆ (OCOCl) ₂	T _{пл.} 280—281°, крист.	66, 67
m-C ₆ F ₄ (NCO) ₂	(CH ₂) ₆ (OCOCl) ₂		66
	C(CF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ OCOCl-p) ₂	η _{пр.} 0,57, T _{пл.} 260°	75
	C(CF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ OCOCl-p) ₂	η _{пр.} 1,60, T _{пл.} 300°	75
	C(CF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ OCOCl-p) ₂	η _{пр.} 0,82, T _{пл.} 285°	75
m-C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂	C(CF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ OCOCl-p) ₂	η _{пр.} 0,30, T _{пл.} 238°	75
p-C ₆ H ₄ (CH ₂ NH ₂) ₂	C(CF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ OCOCl-p) ₂	η _{пр.} 0,40	75
CH ₂ (uuc-C ₆ H ₁₀ NH ₂ -4) ₂	C(CF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ OCOCl-p) ₂	η _{пр.} 1,16, T _{пл.} 240°	75
p-C ₆ H ₄ [C(CH ₃) ₂ NH ₂] ₂	C(CF ₃) ₂ (C ₆ H ₄ OCOCl-p) ₂	η _{пр.} 0,33, T _{пл.} 200°	75

Перфторароматический полиуретан был получен при взаимодействии тетрафтор-*m*-фенилендиизоцианата с тетрафторгидрохиноном в кипящем ксилоле^{66, 67}.

Наиболее термостойким из синтезированных в работах^{66, 67} фторсодержащих полиуретанов является поли-(*N*-тетрафтор-*p*-фенилен)гексафторпентаметилендикарбамат], температура разложения которого $\sim 300^\circ$; другие фторсодержащие полиуретаны разлагаются при $\sim 200^\circ$ ⁶⁷.

Влияние атомов фтора в дисольном или диизоцианатном звеньях полимера на свойства алифатических полиуретанов изучалось также в работах^{68, 69}. Исследования показали, что, например, полиуретан $[-\text{NHCH}_2 \cdot (\text{CF}_2)_4 \text{CH}_2 \text{NHCOO}(\text{CH}_2)_6 \text{OCO}-]_n$, содержащий в диизоцианатной части перфторметиленовую цепочку, отделенную от атома азота метиленовой группой, превосходит по термостойкости полиуретан $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_4 \text{CH}_2 \text{OCO}-]_n$ и нефторированный аналог (потеря в весе в вакууме при 215° за 3,5 часа $\sim 1,5$; 20 и 50%, соответственно). Первый полиуретан несколько более устойчив к действию кислот, чем нефторированный полиуретан, но уступает ему по устойчивости к воздействию щелочей.

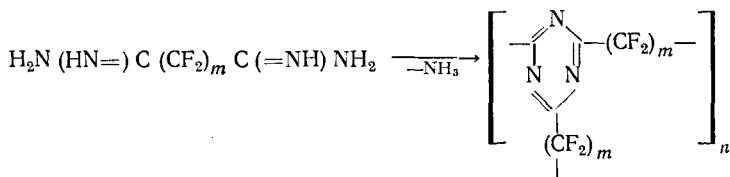
Описаны также полиуретаны на основе фторсодержащих сложных и простых полиэфиров с концевыми гидроксильными группами (например, полигексафторпентаметиленадипината, полигексафторпентаметиленформаль и т. д.) и ароматических или перфторароматических диизоцианатов. Полиуретаны, полученные из простых перфторированных полиэфиров, могут найти применение в качестве эластомеров, покрытий, клеев и т. д., когда требуется эластичность при низких температурах и высокая химическая стойкость^{10, 70–74}.

В 1968 г. опубликован патент, в котором описан синтез высокомолекулярных полиуретанов на основе бис-хлороформата 2,2-бис-(4-оксифенил)гексафторпропана и различных диаминов. Их предлагается использовать для производства светостойких гибких пленок и немнущихся волокон⁷⁵.

IV. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАЗОЛЫ

1. Поли-1,3,5-триазины

Первые представители класса полиперфторалкиленгетероциклов — полиперфторалкилен-1,3,5-триазины были получены в конце 50-х — начале 60-х годов гомоконденсацией диамидинов или имидинов перфторалкандикарбоновых кислот и сополиконденсацией их с моноамидинами перфторалканкарбоновых кислот^{76–80}. Так, при нагревании перфторадиамидина или перфторглутароимидина выше температуры плавления образуются твердые, нерастворимые и неплавкие сшитые полимеры

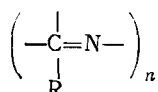


Применение для конденсации смесей диамидина (или имидина) с моноамидином приводит к образованию частично сшитых полимеров, степень сшивки и свойства которых зависят от молярного соотношения компонентов и длины перфторметиленовой цепочки в них. Сополимеры представляют собой или эластомерные материалы, но с низкими проч-

ностями, или жесткие неэластичные полимеры. Все перфторированные политриазины обладают очень высокой химической, термической и термоокислительной устойчивостью. Например, сополимеры перфторадипамидина или перфторглутароимидина с перфторбутироамидином (1 : 1) стабильны при нагревании на воздухе при 350° в течение ~72 часов. Кипячение в дымящей азотной кислоте в течение 24 часов приводит лишь к изменению их окраски от желтой к белой.

Термодеструкцию полиперфторалкилентриазинов изучал ряд авторов. Показано^{81, 82}, что энергия активации реакций деструкции этих полимеров (гомо- и сополимеров) при температуре ниже 500° равна ~30—40 ккал/моль, что значительно ниже, чем энергия активации термического разложения тефлона (~80 ккал/моль); при ~500° скорости их разложения меньше, чем тефлона.

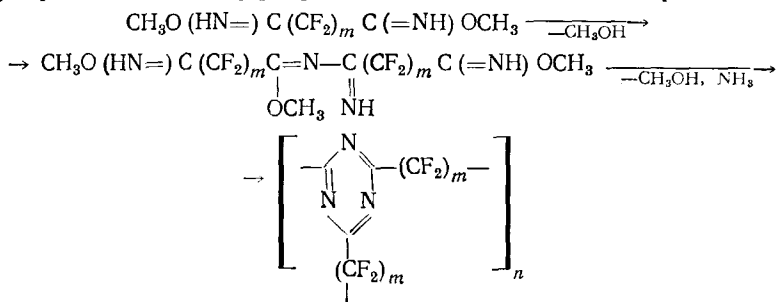
Другие исследования⁸³ показали, что скорость деструкции полиперфторалкилентриазинов при 350—500° в вакууме резко падает с возрастанием степени конверсии до 30%, а затем остается практически постоянной вплоть до полного улетучивания полимера. При этом, если скорость деструкции на начальной стадии сравнима со скоростью деструкции тефлона, то на второй стадии она значительно меньше. Авторы полагают, что высокие скорости деструкции на начальных стадиях обусловлены всегда присутствующими в полимерах амидными группами. При распаде последних образуется вода, гидролизующая триазиновые циклы, и радикалы, которые вызывают полимеризацию их с образованием полиеновой структуры



После израсходования амидных групп основное направление деструкции сводится к деполимеризации сравнительно коротких перфторалкиленовых фрагментов макромолекулы, сопровождающейся передачей цепи путем переалкилирования триазиновых циклов. Скорости этих реакций меньше, чем скорость деполимеризации тефлона.

В связи с тем, что полиперфторалкилентриазины представляли большой интерес как весьма перспективные эластомеры⁸⁴, усилия многих исследователей были направлены на разработку других методов их синтеза, в том числе методов синтеза политриазинов линейного строения.

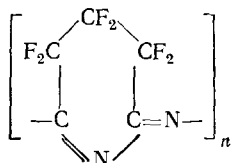
Сшитые полиперфторалкилентриазины, аналогичные описанным выше, были получены термической гомополиконденсацией диметилперфторглутар- и диметилперфторадипимидатов и их «димеров»⁸⁵⁻⁸⁷



Позднее в работе⁸⁸ также было описано подобное превращение диметилперфторглутаримидата в сшитый триазиновый полимер.

Исследовалась реакция тримеризации динитрилов перфторалкандикарбоновых кислот, на возможность течения которой в присутствии кис-

лых или щелочных катализаторов указано ранее ⁷⁹. Гомополициклизация динитрила перфторглютаровой кислоты под высоким давлением ($\sim 20\,000\text{ кг/см}^2$) в присутствии аммиака или вторичных аминов при 276° приводит к политриазинам. При снижении давления преобладает образование полимеров строения ⁸⁹:



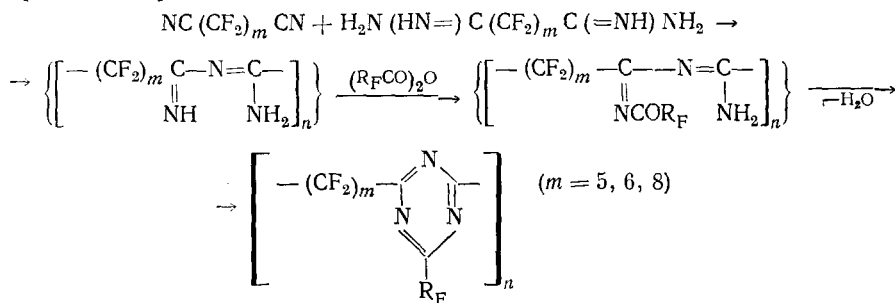
Описан способ получения сшитых политриазинов полициклизацией фторсодержащих динитрилов в присутствии металлов (Cu, Fe и т. д.) при 190° ⁹⁰.

Поликонденсация перфторглютаронитрила в присутствии окислов металлов (Ag_2O , HgO и т. д.) приводит к низкомолекулярному полимеру ($\eta_{\text{пр.}} 0.03$), содержащему группировку $-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-$ ^{91, 92}.

Запатентован способ получения политриазинов термической гомо- или сополиконденсацией перфторированных динитрилов, содержащих простые эфирные связи (например перфтор-2,7-дициан-3-оксагептан $\text{NCCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{CN}$, и перфтор-2,10-дициан-3,9-диоксаундекан, $\text{NCCF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ в присутствии аммиака. Описана также сотримеризация названных динитрилов с диамидами из них или диамидинов с мононитрилами (например, с перфторацетонитрилом, перфтор-2-пропоксипропионитрилом), взятыми в количестве 0,5—30%. Эти смолы, в отличие от полученных из производных перфторалкандикарбоновых кислот, обладают хорошими механическими характеристиками, что позволяет получать из них прочные изделия ^{93, 94}.

В патенте ⁹⁵ предлагается метод синтеза перфторалкилентриазинов нагреванием при 50° смеси перфторглютаротиоамида с перфторбутиронитрилом в присутствии триэтиламина.

Первые сообщения о синтезе линейных полиперфторалкилентриазинов были опубликованы почти одновременно рядом исследователей. По способу, предлагаемому в работах ^{96, 97}, взаимодействием диамидинов перфторалкандикарбоновых кислот с динитрилами перфторалкандикарбоновых кислот получают сначала при комнатной температуре линейные имидоиламидиновые полимеры, которые, не выделяя, ацилируют и циклодегидратируют ангидридами перфторкарбоновых кислот в полиперфторалкилентриазины.

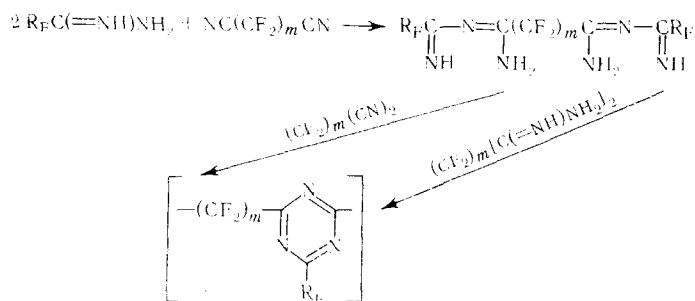


Этим методом из производных перфторалкандикарбоновых кислот синтезированы линейные высокомолекулярные политриазины (степень полимеризации ~ 300), которые представляют собой растворимые жел-

тые каучукоподобные полимеры с температурами стеклования $-5 \div -17^\circ$ и температурой разложения $\sim 420^\circ$ (ДТА).

Попытка авторов ⁹⁶ получить имидоамидиновый полимер взаимодействием динитрилов с аммиаком без выделения диаминов привела лишь к низкомолекулярным продуктам.

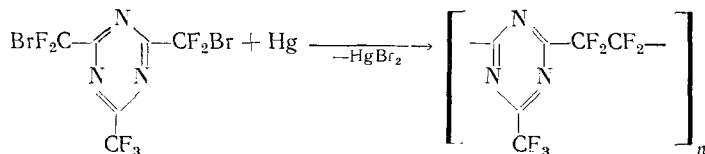
По методу ^{97, 98} сначала получают устойчивое промежуточное (бис-имидоил)амидиновое соединение из моноамидина и динитрила, которое выделяют в виде твердого вещества и после очистки кипятят в бензоле с диамином или динитрилом до образования линейного эластомера:



Если вышеназванные процессы проводить без выделения и очистки промежуточного продукта, то образуется гель.

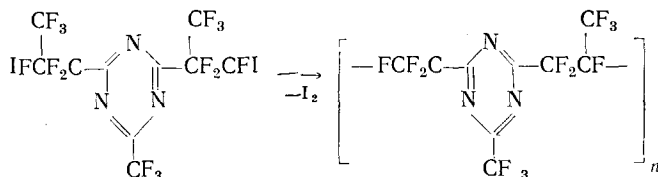
Предлагаются также способы получения линейных полиперфторалкилентриазинов из мономеров, содержащих готовые триазиновые циклы.

В работах ^{91, 97, 99, 100} описан интересный способ получения высокомолекулярного политриазина из 2,4-бис-(бромдиформетил)-6-трифторметилтриазина, нагреванием его со ртутью в эвакуированных ампулах при 200° (степень полимеризации ~ 350).



В работе ¹⁰⁰ аналогичный полимер был получен этим же методом из 2,4-бис-(иоддиформетил)-6-трифторметилтриазина. По данным работы ⁹⁷, полимер проявляет эластические свойства при температурах выше 40° . Авторы полагают, что температуру стеклования этого полимера можно снизить, если ввести в триазиновые циклы макромолекул более длинные перфторалкильные заместители.

В работе ⁹⁷ политриазиновый эластомер получен радикальной поликонденсацией ди-(йодперфторалкил)триазина под действием УФ-облучения:



Этот метод ограничен малой доступностью исходного диiodида.

Термическая и химическая стойкость линейных высокомолекулярных политриазинов сравнима со стойкостью сшитых полимеров, но механическая прочность, как и ожидалось, оказалась значительно выше (проч-

ность на разрыв $98 \text{ кг/см}^{2,97}$ для линейных политриaziнов вместо $7\text{—}35 \text{ кг/см}^{2,96}$ — для сшитых).

В кратком сообщении⁹⁰ рассматривается возможность получения политриaziнов из мономеров, содержащих триaziновые циклы и цианперфторалкильные группы.

2. Другие полиазолы

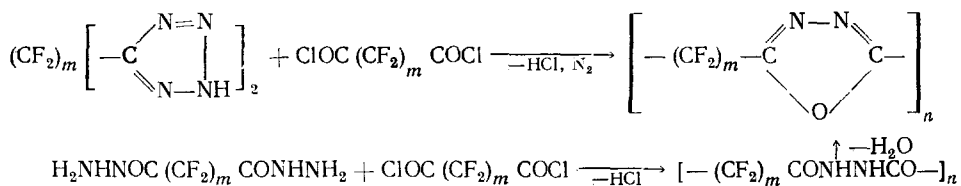
Одновременно с разработкой методов синтеза линейных полиперфторалкилен-1,2,3-триaziнов исследовалась возможность получения других высокомолекулярных линейных полиперфторалкиленазолов.

Еще ранее были изучены многие модельные перфторалкилзамещенные гетероциклические системы и установлено, что их химическая и термическая стабильность сравнимы с фторированным триaziновыми системами^{80, 101}.

К первой половине 60-х годов были уже известны методы синтеза различных высокомолекулярных линейных полиазолов, содержащих алифатические и ароматические звенья в цепи макромолекул. Можно было полагать, что использование этих методов для синтеза фторсодержащих полиазолов сделает эти последние более доступными, чем линейные политриaziны.

Действительно, вскоре после первых публикаций о сшитых полиперфторалкилентриaziнах появилось несколько сообщений о синтезе других фторсодержащих полиазолов: поли-1,3,4-оксадиазолов, полибенз-оксазолов, полибензимидазолов и т. д. Эти полиазолы представляли собой линейные, но относительно низкомолекулярные полимеры.

Синтез полиперфторалкилен-1,3,4-оксадиазолов был осуществлен двумя методами^{61, 62, 102}; по первому из которых полиоксадиазолы были получены обработкой растворов *бис*-тетразолов в пиридине или ацетонитриле дихлорангидридами перфторалкандикарбоновых кислот:

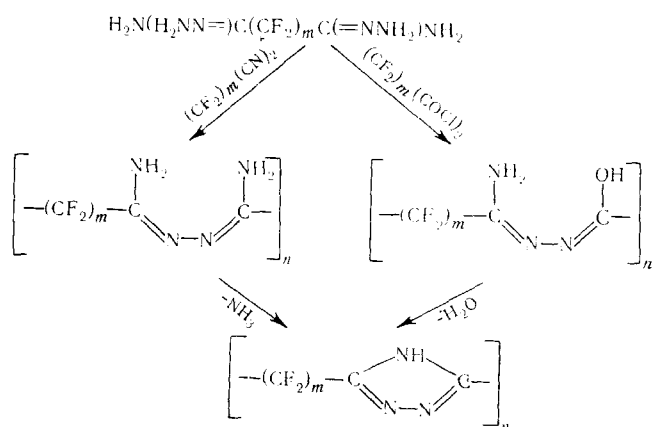


Таким путем из перфторгексан-1,6-*бис*-тетразола и дихлорангидрида перфторсубериновой кислоты был синтезирован полиоксадиазол ($r_{\text{пр}} 0,1$), представляющий собой в интервале температур $65\text{—}120^\circ$ эластомер, инертный при 100° к действию концентрированной серной и азотной кислот^{61, 62, 102}.

По второму методу из дигидразидов и дихлорангидридов перфторалкандикарбоновых кислот были получены полигидразиды, которые затем превращались в полиперфторалкиленоксадиазолы. Условия получения полигидразидов и их циклизации, а также характеристики полимеров, кроме указания о сравнительно низком молекулярном весе, в работах не приведены^{61, 62}.

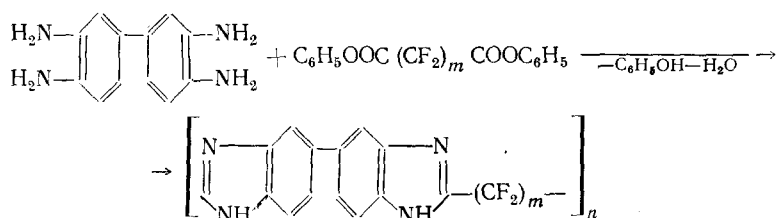
Следует отметить, что перфторалкиленароматические полигидразиды (см. раздел III, 2) не циклизуются в полиоксадиазолы термически. Химическая циклодегидратация этих полигидразидов хлорокисью фосфора сопровождается сильной деструкцией и приводит к низкомолекулярным соединениям⁴⁸.

В работе⁶² указаны два пути получения полиперфторалкилен-1,2,4Н-триaziнов из перфторалкилендиацилдигидразидов:



По первому способу перфторалкилендиацилдигидразидин взаимодействует с перфторалкилендинитрилом, давая полимер, который с выделением аммиака превращается в поли-1,2,4,4Н-триазол. По второму способу перфторалкилендиацилдигидразидин ацилируется дихлорангидридом перфторалкандикарбоновой кислоты, и полученный полимер дегидратируется в поли-1,2,4,4Н-триазол. Эти способы синтеза триазолов по своей природе близки к современным способам синтеза линейных полиперфторалкилентриазинов из диаминов перфторалкандикарбоновых кислот (см. раздел IV, 1).

В 1964 г. практически одновременно рядом авторов был описан синтез низкомолекулярных полиперфторалкиленбензимидазолов поликонденсацией в расплаве 3,3'-диаминобензидина с дифениловыми эфирами различных перфторалкандикарбоновых кислот¹⁰³⁻¹⁰⁵.



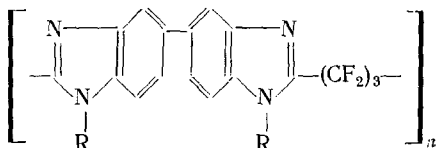
Вопреки ожиданиям, эти полимеры оказались недостаточно термостойкими, и деструкция их с выделением фтористого водорода наблюдалась уже в процессе поликонденсации в атмосфере аргона ниже 250°^{104, 105}. По данным термогравиметрического анализа в атмосфере азота температура начала интенсивного разложения полиперфторалкилбензимидазолов не превышает 300°¹⁰³. В работе¹⁰⁴ отмечено, что поликонденсация с перфторглутаровой кислотой (при 220—250°) приводит к сильному обугливанию реакционной смеси.

При поликонденсации 3,3'-диаминобензидина как с перфторглутаровой кислотой, так и с ее дифениловым эфиром, наблюдается выделение не только фтористого водорода, но и углекислого газа¹⁰⁶.

Сравнительно невысокая термостойкость поли-2,2'-(перфторалкилен)-5,5'-добензимидазолов объясняется реакцией дегидрофторирования, которую относят главным образом за счет подвижности атомов водорода в иминогруппах бензимидазольных циклов^{104, 107}. Это предположение, в известной мере, было подтверждено заметным повышением тем-

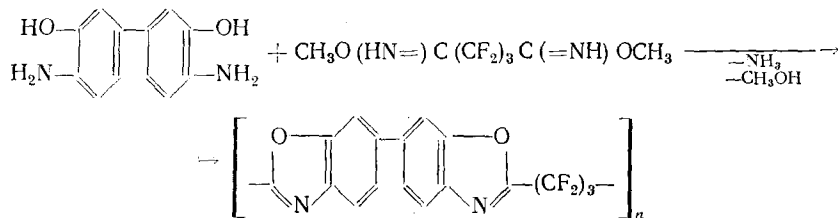
пературы разложения модельных N-метил- и N-фенилзамещенных 2-перфторалкилбензимидазолов ($T_{\text{разл.}} \sim 390-450^\circ$) по сравнению с незаменными 2-перфторалкилбензимидазолами ($T_{\text{разл.}} \sim 300^\circ$)^{49, 107}.

Поликонденсацией в расплаве 4,4'-ди-(метиламино)-3,3'-диаминодифенила и 4,4'-дианилино-3,3'-диаминодифенила с дифениловым эфиром перфторглутаровой кислоты были получены N-замещенные фторсодержащие полибензимидазолы⁴⁹



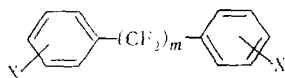
Изучение их термостойкости в вакууме и на воздухе показало, что только фенилирование по азоту приводит к некоторому увеличению термостойкости: поли-(N,N'-дифенил-2,2'-перфтортриметилен-5,5'-добензимидазол) начинает очень медленно разлагаться \sim с 350° на воздухе и в вакууме. Заметное отличие в поведении модельных фторсодержащих бензимидазолов и соответствующих им полимеров объясняется наличием в последних относительно большого количества концевых аминогрупп, вследствие их низкого молекулярного веса.

Найдено целесообразным попытаться заменить иминогруппу в цикле на атом кислорода, т. е. перейти к бензоксазольной структуре. Поликонденсацией 3,3'-диоксибензидаина с диметилowym эфиром бис-иминоперфторглутаровой кислоты в N-метилпирролидоне при 190° был получен низкомолекулярный поли-2,2'-перфтортриметилен-6,6'-добензоксазол, свойства которого не исследовались¹⁰⁸.



Из изложенного выше следует, что довольно многочисленные попытки осуществить синтез полиазолов с перфторметиленовыми мостиками в цепи из производных перфторалкандикарбоновых кислот приводили лишь к низкомолекулярным полимерам (за исключением политриазинов).

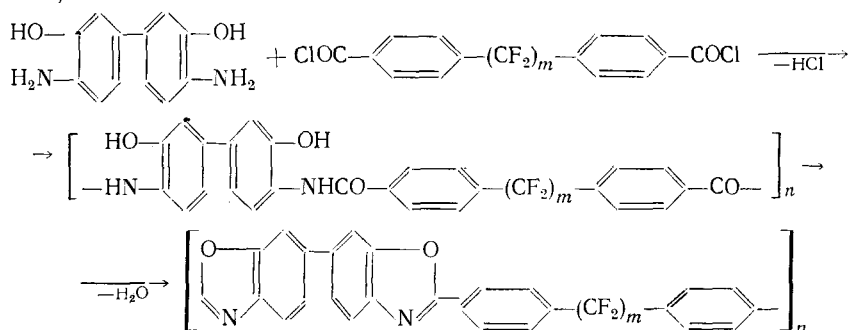
Впервые высокомолекулярные линейные полиперфторалкиленазолы удалось получить из производных α, ω -дифенилперфторалканов мономеров с «экранированными» от перфторметиленовой цепи функциональными группами типа:



где $X = p\text{-COCl}$, $m\text{-NH}_2$ и т. д. В этих соединениях «экраном» служат термостабильные бензольные циклы^{33, 56-59, 109}.

Так, высокомолекулярные полибензоксазолы получены двухстадийным синтезом из дихлорангидридов α, ω -ди-(*p*-карбоксифенил)перфторалканов и 3,3'-диоксибензидаина через поли-*o*-оксиамиды с последую-

щей циклизацией их термическим путем (250—300°, вакуум) или химической обработкой (полифосфорная кислота, 200°)^{56, 57, 109}. Полибензоксазолы,

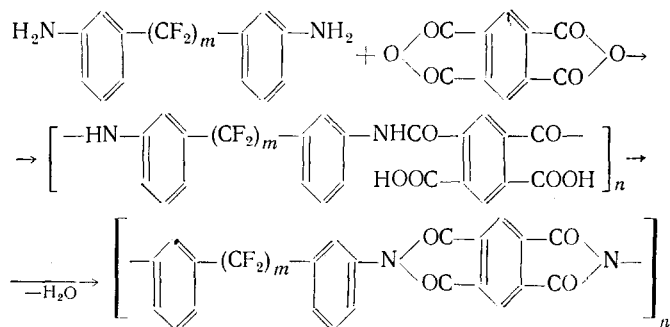


синтезированные по первому способу, нерастворимы, вероятно, вследствие частичной сшивки. При циклизации в более мягких условиях в полифосфорной кислоте образуются растворимые полимеры ($\eta_{\text{лог.}}$ 0,5—1,3). Однако в этих условиях происходит частичный гидролиз CF_2 -групп, соседних с бензольными циклами.

Высокомолекулярные растворимые полибензимидазолы ($\eta_{\text{лог.}}$ 1,1—1,6) были синтезированы поликонденсацией в расплаве 3,3'-диаминобензидина с дифениловыми эфирами α , ω -ди-(*p*-карбоксифенил)перфторалканов^{56, 57, 109}.

Полиперфторалкилен-1,3,4-оксадиазол был получен конденсацией дигидразида 1,5-ди-(*p*-карбоксифенил)перфторпентана с изофталилхлоридом в гексаметилфосфорамиде с последующей циклизацией образовавшегося полигидразида^{57, 109}. Последний, в отличие от полигидразидов из производных перфторалкандикарбоновых кислот⁴⁸, при термической обработке превращается в поли-1,3,4-оксадиазол.

Высокомолекулярные полиперфторалкиленимиды были синтезированы разными авторами из производных α , ω -дифенилперфторалканов двумя способами — двухстадийным синтезом^{33, 57—59, 109} и поликонденсацией в расплаве^{33, 58}.

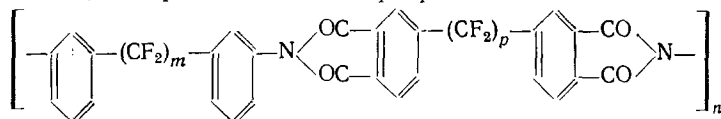


Так, взаимодействием α , ω -ди-(*m*-аминофенил)перфторалканов с пиромеллитовым диангидридом^{57, 109}, а также бис-(*m*-аминофениловых)^{33, 58} и бис-(*p*-аминофениловых) эфиров^{33, 58, 59} с диангидридом 1, 3-ди-(*m*, *p*-дикарбоксифенил) перфторпропана в диметилацетамиде были получены полиамидокислоты, которые затем были циклизованы в соответствующие полиимиды термически или обработкой смесью уксусного ангидрида с пиридином^{33, 57, 58, 109}. Полиимиды на основе пиромеллитового диангидрида растворимы только в конц. азотной кислоте (*d* 1,5), по-видимому, с разложением, ($\eta_{\text{лог.}}$ ~0,3); полимеры на основе

бис-аминофениловых эфиров слабо растворимы в диметилацетамиде ($\eta_{\text{пр.}}$ 0,56 и 1,31 для *m*- и *p*-производных соответственно), температуры размягчения последних лежат в интервале 190—240°.

В работе⁵⁹ изучена зависимость температуры стеклования от состава сополимеров ди-(*p*-аминофенилового) эфира с пиромеллитовым диангидридом и диангидридом 1,3-ди-(*m*, *p*-дикарбоксифенил)перфторпропана.

Полиимиды, содержащие атомы фтора в обоих компонентах



($m=3, 5$; $p=3, 4, 7$)

($\eta_{\text{пр.}}$ — 0,5—1,7, $M > 30\,000$), были синтезированы поликонденсацией в расплаве α, ω -ди-(*m*-аминофенил)перфторалканов с диангидридами α, ω -ди-(*m*, *p*-дикарбоксифенил)перфторалканов^{33, 58}. Следует отметить хорошую растворимость этих полиимидов в амидных растворителях и в хлорированных углеводородах, а также сравнительно низкие температуры размягчения (135—180°), выше которых они представляют собой эластомеры.

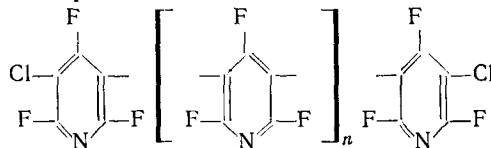
Полибензоксазолы и полиимиды образуют прочные пленки^{57, 58}.

Полиазолы на основе производных α, ω -дифенилперфторалканов имеют температуру начала разложения на воздухе ~350—400°⁵⁷ (данные динамического термогравиметрического анализа) и, таким образом, несколько уступают по термостойкости на воздухе ароматическим полиазиолам.

Из всего изложенного следует, что синтез перфторалкиленароматических полиазолов из функциональных производных α, ω -дифенилперфторалканов является наиболее общим методом получения линейных высокомолекулярных полиперфторалкиленазолов, содержащих перфторметленовые звенья в основной цепи.

Имеются также патентные данные о получении полиимидов⁶⁰ и поли-1,3,4-оксидиазолов⁶³ с гексафторпропилидиеновыми мостиками двухстадийным синтезом. Полиазолы, фторированные в обоих компонентах, отличаются необычайно хорошей растворимостью при сохранении высокой термостойкости: $T_{\text{разл.}}$ ~460—475°; $T_{\text{с}}$ полиимида ~340°.

Сравнительно недавно появились краткие сведения об использовании для синтеза фторсодержащих полиазолов полифторароматических производных. Так, на основе дихлорангидрида тетрафтортерефталевой кислоты был получен поли-1,3,4-оксидиазол³⁵. В патенте¹¹⁰ (см. также работу⁵⁴) описан синтез полипиромеллитимидов из *m*- и *p*-тетрафторфенилендиаминов, октафторбензидина и пиромеллитового диангидрида. Изделия из них могут долгое время использоваться при высоких температурах. Из 3,5-дихлортрифторпиридина нагреванием его в диметилформамиде в присутствии активированной меди получен полиперфторпиридин ($n=15\text{—}16$) в виде твердого вещества с т. пл. 180—190°¹¹¹

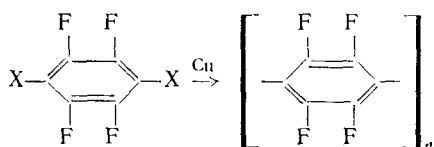


Из приведенных данных по фторированным полиазиолам с очевидностью следует, что исследования в области не только триазиновых полимеров, но и других полиазолов продолжают интенсивно развиваться.

V. ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО ТИПА

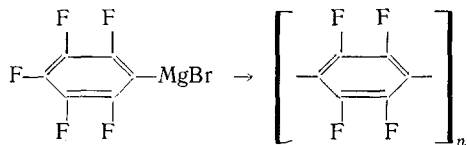
1. Полифенилены

Впервые низкомолекулярный полиперфтор-*p*-фенилен ($M \sim 1700$, $T_{\text{разм.}} > 360^\circ$) был получен в 1955 г.¹¹² по реакции Ульмана при нагревании 1,4-дибром- или 1,4-диодтетрафторбензола с активированным медным порошком. Применение в этой реакции 1,4-дихлортetraфторбензола приводит к таким же результатам¹¹³.



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Относительно высокомолекулярный полиперфтор-*p*-фенилен был синтезирован при разложении пентафторфенилмагнийдобрида в кипящем тетрагидрофуране (ТГФ), при этом свойства образующегося полимера оказались зависящими от температуры, при которой получено исходное магниорганическое соединение^{114, 115}. Так, если последнее получено при -30° , то образуется растворимый полимер с $M \approx 15\,000$, в случае более высокой температуры образуется, в основном, нерастворимый полимер. Нерастворимый и неплавкий до 360° полиперфторфенилен был получен также разложением пентафторфенилмагнийдхлорида^{114, 116}.



Преимущественно *p*-фениленовая структура полимера была подтверждена выделением из продуктов реакции перфторкватерфенила¹¹⁴. В патенте¹¹⁷ предлагается способ получения полиперфторфениленов, по-видимому, *p*-фениленовой структуры разложением перфторфенилмагнийдхлорида в кипящем ТГФ в присутствии декафторбифенила. При 10-кратном избытке магниорганического соединения образуется полифенилен со степенью полимеризации ~ 25 .

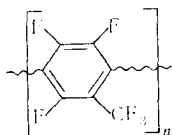
Следует указать, что попытки осуществить синтез полифениленов поликонденсацией 1,4-дибром- и 1,4-диодтетрафторбензола в присутствии натрия или цинка¹¹², а также разложением литий- и магниорганических соединений из 1,4-дибром- и 4-бромтетрафторбензола¹¹⁴ не привели к получению даже низкомолекулярных полимеров этого типа.

Полиперфтор-*m*-фенилен был синтезирован одновременно рядом авторов^{114, 117-119} нагреванием 1,3-дибром- или 1,3-дихлортetraфторбензола с активированной медью в декафторбифениле или диметилформамиде, а также в отсутствие растворителей; реакция с 1,3-дибромпроизводным приводит к образованию полимера значительно большего молекулярного веса (до $\sim 16\,000$, $T_{\text{разм.}} \sim 300^\circ$) и требует более низких температур. Полиперфтор-*m*-фенилен лучше растворим и более низкоплавок, чем полиперфтор-*p*-фенилен. Интересно отметить, что термостойкость их примерно одинакова.

По мнению авторов¹¹⁸ полиперфтор-*m*-фенилен вследствие высокой реакционной способности 1,3-дибромтетрафторбензола, может оказаться более доступным, чем его нефторированный аналог.

Описаны также низкомолекулярные полиперфторфенилены $M \sim 1500$, $T_{\text{разм.}} \sim 200^\circ$), содержащие одновременно 1,3- и 1,4-фениленовые звенья. Эти полимеры получают взаимодействием 1,3-тетрафторфениленди-(магнийбромид) с декафторбифенилом (молярное соотношение 2 : 1) в кипящем ТГФ¹¹⁴.

Высокомолекулярные полиперфтортолдилены



(M — до 200 000) были синтезированы разложением 2-гептафтортолил-магнийхлорида в кипящем ТГФ. Полимеры не плавятся до 300° ; растворимость их в органических растворителях значительно выше, чем полиперфторфениленов^{62, 114, 120}.

Высокомолекулярные полиперфторфенилены, так же как и полиперфтортолдилен, устойчивы в вакууме до $\sim 600^\circ$; в условиях окислительной деструкции они менее стойкие и начинают интенсивно разлагаться около 400° . Термостойкость полиперфторфениленов в вакууме сравнима с термостойкостью нефторированных полифениленов и полифениленоксидов, но ниже, чем политетрафторэтилена. По устойчивости к термоокислительной деструкции полиперфторфенилены уступают названным выше полимерам^{62, 114, 115, 121}.

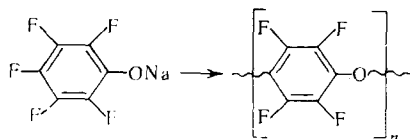
Отмечается, что, если полиперфторфенилены предварительно прогреть в вакууме при 400° , устойчивость их к окислительной деструкции значительно возрастает.

2. Полифенилены с мостиковыми группировками.

Поскольку полиперфторфенилены — довольно жесткие системы, для повышения их гибкости были предприняты попытки ввести между фенильными ядрами различные атомы или группировки атомов, такие как O, S, OSF_2 и др.

а. Полифениленоксиды

Впервые полиперфторфениленоксиды были получены в 1958 г. термическим разложением пентафторфенолятов щелочных металлов^{122, 123}.

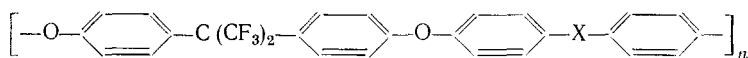


По мнению авторов¹²³, полимеры образуются в результате нуклеофильной атаки атома углерода, соседнего с атомом фтора растущим феноксидным анионом и, вероятно, содержат как 1,3-, так и 1,4-фениленовые звенья.

Разложение пентафторфенолятов проводят тремя способами: в отсутствие растворителей, в водной среде и в среде пентафторфенола¹²³. В первых двух случаях образуются низкомолекулярные полимеры. Высокомолекулярный полимер ($M \sim 12500$) получен нагреванием избытка пентафторфенолята натрия с пентафторфенолом. Полиперфторфениленоксид представляет собой низкоплавкий стеклообразный материал

($T_{\text{разм.}} > 100^\circ$), растворимый в обычных органических растворителях; будучи прогретым в вакууме (260° , 18 час.) он становится нерастворимым и приобретает каучукоподобные свойства в интервале температур 90 — 300° ¹¹⁴. Полиперфторфениленоксид значительно менее стабилен, чем его нефторированный аналог и полиперфторфенилены: при нагревании в вакууме в течение 30 мин. при 400° он теряет ~ 47 — 50% своего веса ¹¹⁴.

Ароматические простые полиэфиры с перфторизопропилиденовыми звеньями:



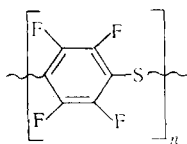
где (I) $\text{X} = \text{SO}_2$, T_c 205° , $T_{\text{пл.}}$ 255°

(II) $\text{X} = \text{CO}$; T_c 175°

были получены поликонденсацией фенолятов щелочных металлов 2,2-бис-(*p*-оксифенил)перфторпропана с 4,4'-дифтордифенилсульфоном или 4,4'-дифторбензофеноном в апротонных растворителях при 130 — 140° ¹²⁴.

б. Полиперфторфениленсульфиды

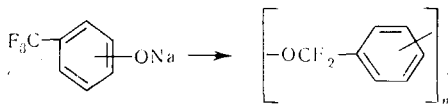
Низкомолекулярные полиперфторфениленсульфиды



были синтезированы двумя способами ¹²⁵: взаимодействием гексафторбензола с сульфидом натрия (полимер имеет 1,4-строение, степень полимеризации ~ 10) и термическим разложением пентафторфенолята натрия. В отличие от полиперфторфениленоксида полиперфторфениленсульфид нерастворим в обычных органических растворителях и не плавится до $\sim 300^\circ$ ¹¹⁴. Полиперфторфениленсульфид менее термостоек, чем полифениленсульфид. Он начинает интенсивно разлагаться при температуре ниже 400° как в условиях термической, так и термоокислительной деструкции: образование большого остатка указывает на существенную роль реакций передачи цепи ¹²⁶.

в. Полибензиленоксиды и полибензиленсульфиды

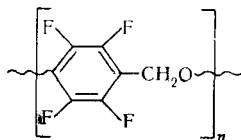
Впервые поли-*o*- и поли-*p*-(α,α -дифторбензиленоксиды) были получены обработкой *o*- и *p*-трифторметилфенолов холодной разбавленной щелочью ¹²⁷.



По мнению авторов, эта реакция проходит через псевдохиноидные структуры, поскольку *m*-трифторметилфенол, неспособный образовывать подобные структуры, устойчив к действию водной щелочи.

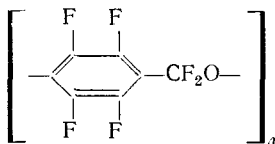
Для синтеза поли-*p*-(α,α -дифторбензиленоксида) был применен также метод термического дегидрофторирования *p*-трифторметилфенола в вакууме при 900 — 950° , по которому полимер образуется на поверхности охлажденной ловушки в виде слабоокрашенной пленки ¹²⁸. Поли-*p*-(α,α -дифторбензиленоксид) плохо растворим в обычных органических растворителях и устойчив к действию концентрированных щелочей.

В работах ^{129, 130} описан поли-2,3,5,6-тетрафторбензиленоксид



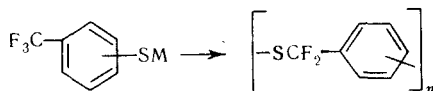
синтезированный кипячением 2,3,4,5,6-пентафторбензилового спирта или 2,3,4,5,6-пентафторбензилбромида с водным едким кали; т. пл. полимера 180—190° ¹³⁰.

Третий представитель фторсодержащих полибензиленоксидов поли-*p*-перфторбензиленоксид



был синтезирован несколькими авторами нагреванием гептафтор-*p*-крезола с водными основаниями при 100° ^{114, 131, 132}. Позднее полиперфторбензиленоксид был получен термическим дегидрофторированием гептафтор-*p*-крезола в вакууме ¹²⁸. Механизм образования полимера авторами не выяснен. Максимальный молекулярный вес полиперфторбензиленоксида ~3000—5000; он растворим в обычных органических растворителях, температура размягчения полимера изменяется в зависимости от молекулярного веса в интервале 65—120°. Подобно полиперфторфениленоксиду полиперфторбензиленоксид при нагревании в вакууме при ~200° дает полимер, обладающий эластическими свойствами при температуре выше 100°. Термостойкость полиперфторбензиленоксида примерно такая же, как и полиперфторфениленоксида; потеря в весе при 350° за 1 час составляет 89%.

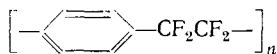
Запатентован способ получения поли-*m*- и поли-*p*-(α, α -дифторбензилсульфидов:



нагреванием при 200° в течение 5 суток *m*-(или *p*)- α, α -трифторметилтиофенолятов металлов первой группы: реакцию можно проводить в растворе пиридина. Поли-*m*-дифторбензилсульфид (степень полимеризации 12) имеет т. пл. 285—310° ¹³³.

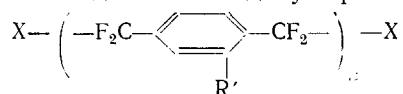
г. Поли-*p*-ксилилены

Поли- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафторксилен

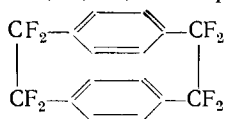


был впервые синтезирован пиролизом α, α -дибром- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*p*-ксилилена в вакууме при 330° в присутствии цинка в виде аморфной пленки на поверхности ловушки, охлажденной до -78°, конверсия исходного мономера в полимер ~8%, $T_{\text{разм.}}$ полимера 380°. Авторы полагают, что промежуточным продуктом реакции является $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -тетрафтор-*p*-хинодиметан, который устойчив в газовой и быстро полимеризуется в жидкой фазе ¹³⁴. Другие исследователи считают ¹³⁵, что реакция может также протекать и через свободные бирадикалы $\text{F}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_2$.

В последнее время для синтеза поли- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*p*-ксилиленов был с успехом применен высокотемпературный пиролиз (700—950°) в вакууме дигалогенидов^{135, 136} и дисульфонов типа^{136, 137}.



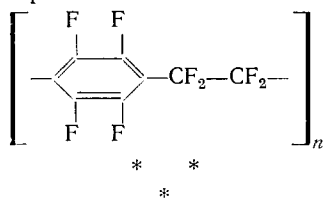
где $n=1,2$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{SO}_2\text{R}$ (R — низший алкил), $\text{R}'=\text{H}, \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$, а также циклического димера $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафторксилилена^{136, 138}:



Этим методом из дисульфонов и димера получают прочные прозрачные пленки.

Поли- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафторксилилен (т. пл. $\sim 500^\circ$) — высококристаллический, нерастворимый полимер, — обладает очень хорошей термостойкостью: механические свойства пленок из него почти не изменяются при нагревании на воздухе в течение 3000 час. при 250° или 100 час. при 300° .

Патентуется также способ получения полиперфтор-*p*-ксилилена из соответствующего дисульфона¹³⁷.



Рассматриваемая в обзоре новая область химии органических соединений фтора — поликонденсационные фторполимеры — находится в настоящее время в стадии становления и развития, причем темпы исследований непрерывно возрастают: примерно $\frac{3}{4}$ опубликованных работ приходится на 60-е годы.

Интерес к поликонденсационным фторполимерам понятен: почти в каждом классе найдены материалы с перспективными эксплуатационными свойствами (высокая термостойкость, химическая стойкость, эластичность при низких температурах и т. д.). Так, полиперфторалкилентриазины являются наиболее термостойкими из известных эластомеров, полигексафторамиленадипинат нашел применение для изготовления специального масло- и морозостойкого каучука, фторсодержащие полиуретаны на основе простых перфторированных полиэфиров могут быть использованы как эластомеры, работающие при низких температурах и т. д.

Вместе с тем следует указать, что не всегда введение атомов фтора приводит к улучшению свойств полимеров, в некоторых случаях в зависимости от строения полимеров отмечается, например, снижение термической и химической стойкости.

К сожалению, в литературе часто отсутствуют достаточно исчерпывающие данные о свойствах поликонденсационных фторполимеров, и поэтому трудно провести сопоставительный анализ между фторполимерами и их не содержащими фтора аналогами. По возможности, в соответствующих местах текста такое сравнение было сделано.

Реакции поликонденсации фторсодержащих соединений по сравнению с их нефторированными аналогами часто приводят к полимерам с

более низким молекулярным весом. Этот факт обусловлен сильным электроноакцепторным влиянием атомов фтора на реакционную способность функциональных групп. В последние годы в синтезе поликонденсационных фторполимеров достигнут определенный прогресс, получены высокомолекулярные соединения различных классов, которые ранее считались недоступными. Синтез их стал возможным благодаря применению новых способов поликонденсации, а также использованию новых типов фторсодержащих мономеров.

Весь накопленный опыт по синтезу фторполимеров и изучение их свойств указывает на рациональность дальнейших исследований в этом интересном ряду все еще новых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, Ли Чжи Юань, В. В. Шокина, Усп. химии, **32**, 1053 (1963).
2. R. Guenther, Ам. пат. 2606206 (1952); С. А., **46**, 10979 (1952).
3. R. Filler, J. O'Brien, J. Tenner, M. Hauptschein, J. Am. Chem. Soc., **75**, 966 (1953).
4. M. Hauptschein, C. Stokes, E. Nodiff там же, **74**, 4005 (1952).
5. R. Herzst, I. Westfield, B. Landrum, Ам. пат. 2842524 (1958); С. А., **52**, 17797 (1958).
6. G. Schweiker, P. Robitschek, J. Polymer Sci., **24**, 33 (1957).
7. G. Schweiker, P. Robitschek, Ам. пат. 3016361 (1962); С. А., **56**, 7480 (1962).
8. M. Hauptschein, J. O'Brien, C. Stokes, R. Filler J. Am. Chem. Soc., **75**, 87 (1953).
9. M. Fein, E. O'Brien, Ам. пат. 3332902 (1967); С. А., **68**, 50809 (1968).
10. G. Schweiker, P. Robitschek, Ам. пат. 3016360 (1962); С. А., **56**, 7480 (1962).
11. W. Severson, Ам. пат. 3240800 (1966); РЖХим., **1967**, 12С 231П.
12. E. Guinlock, J. Verbanic, G. Schweiker, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 361 (1959).
13. И. М. Долгопольский, Х. А. Добина, В. С. Фихтенгольц, С. А. Камышева, М. И. Синайская, П. Т. Балашова, Р. В. Золотарева, Высокомол. соед., **9А**, 1536 (1967).
14. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, сб. Гетероцепные высококомол. соед., «Наука», М., 1963, стр. 3.
15. К. А. Бэрсон, К. Р. Патрик, Усп. химии, **33**, 977 (1964).
16. L. Wall, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Stand., **65A**, 227 (1961).
17. J. M. Cox, B. A. Wright, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2935 (1964).
18. F. Trischler, J. Hollander, J. Polymer Sci., **7**, A1, 971 (1969).
19. Англ. пат. 798824 (1958); С. А., **53**, 2685 (1959).
20. R. C. Evers, G. F. Ehlers, J. Polymer Sci., **7**, A1, 3021 (1969).
21. D. Jaquiss, Ам. пат. 3220978 (1965); РЖХим., **1967**, 12С 230П.
22. А. Я. Якубович, И. Л. Кнунянц, Е. М. Громбан, Л. И. Масленникова, Н. П. Гамбарян, Г. Я. Гордон. Авт. свид. СССР 132403 (1960); РЖХим., **1961**, 24П 222.
23. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, ДАН, **156**, 880 (1964).
24. С. С. Карапетян, А. Я. Якубович, И. Л. Кнунянц, Высокомол. соед., **6**, 1550 (1964).
25. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Там же, **7**, 1689 (1965).
26. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1649.
27. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомол. соед., **7**, 1813 (1965).
28. В. В. Коршак, И. Л. Кнунянц, С. В. Виноградова, Н. П. Гамбарян, В. А. Панкратов, Б. Р. Лившиц, Авт. свид. СССР 170662 (1965); Бюлл. изобр., **1965**, № 9, 67.
29. Chem. Proces, **30**, 77 (1967); РЖХим., **1968**, 10С238.
30. И. Л. Кнунянц, Чэнь Цинь Юнь, Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, ЖВХО им. Менделеева, **5**, 114 (1960).
31. М. Д. Баргамова, Ю. А. Чебурков, И. Л. Кнунянц, Авт. свид. СССР 138037 (1961); РЖХим., **1962**, IIIП 191.
32. В. В. Родэ, в сб. «Новые поликонденсационные полимеры», под ред. З. А. Роговина, «Мир», М., 1969, стр. 229.
33. J. Critchley, V. McLoughlin, J. Thrower, M. White, Chem. a. Ind., **1969**, 934.

34. W. Cummings, E. Lynch, Англ. пат. 1079516 (1967); С. А., **67**, 82566 (1967).
35. В. Н. Одинокоев, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, Новосибирск, 1966.
36. S. Evans, E. Lynch, Англ. пат. 1141719; С. А., **70**, 78572 (1969).
37. W. Rausher, U. Tucker, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3599 (1954).
38. L. Allewelt, Ам. пат. 2570180 (1951); С. А., **46**, 50810 (1952).
39. E. Fear, J. Thrower, J. Veitsch, J. Appl. Chem., **5**, 589 (1955).
40. Р. С. Муромова, Г. В. Демидова, Г. Б. Овакимян, Высокомол. соед., **6**, 1145 (1964).
41. B. Marks, G. Schweiker, J. Polymer Sci., **43**, 229 (1960).
42. И. Л. Кнунянц, Ли Чжи Юань, В. В. Щокина, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1461.
43. Ли Чжи Юань, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1961.
44. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 227.
45. Л. Б. Соколов, Высокомол. соед., **6**, 2117 (1964).
46. Л. Б. Соколов, А. С. Астахова, Л. А. Рыжова, Авт. свид. СССР 169248 (1965); РЖХим., **1966**, 7С 291П.
47. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, Высокомол. соед., **8**, 1137 (1966).
48. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, А. И. Симонов, Г. С. Маркова, Там же, **10А**, 2172 (1968).
49. Р. М. Гитина, И. Е. Кардаш, Г. И. Браз, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Там же, **9Б**, 447 (1967).
50. Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов, Там же, **10Б**, 407 (1968).
51. Б. Ф. Маличенко, Кандид. диссерт., ИОХ АН УССР, Киев, 1964.
52. S. Kwolek, Ам. пат. 3328352 (1967); С. А., **68**, 60466 (1968).
53. И. Л. Кнунянц, С. В. Виноградова, Б. Р. Лившиц, Авт. свид. СССР 226845 (1968); Бюлл. изобр., **1968**, № 29, 73.
54. R. Dine-Hart, W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 609 (1967).
55. Б. Ф. Маличенко, И. М. Сопина, Высокомол. соед., **10Б**, 468 (1968).
56. Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, А. Я. Якубович, Там же, **9Б**, 498 (1967).
57. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, Г. С. Маркова, А. П. Симонов, Там же, **12А**, 2520 (1970).
58. J. Critchley, J. Pirprett, M. White, Тезисы 5 Междунар. симп. по химии фтора, М., 1969, стр. 108.
59. J. M. Barton, J. P. Critchley, Polymer, **11**, 212 (1970).
60. F. Rogers, Франц. пат. 1399078 (1965).
61. H. Brown, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **5**, 243 (1964).
62. H. Brown, Encycl. Polym. Sci. Technol., **7**, 179 (1967).
63. Б. Р. Лившиц, Г. Х. Дымшиц, И. Л. Кнунянц, С. В. Виноградова, Авт. свид. СССР 230416 (1968); Бюлл. изобр., **1968**, № 34, 89.
64. Англ. пат. 960140 (1964); С. А., **61**, 13450 (1964).
65. Англ. пат. 797795 (1958); С. А., **53**, 1830 (1959).
66. J. Hollander, F. Trischler, R. Gosnell, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **7**, 1086 (1966).
67. J. Hollander, F. Trischler, R. Gosnell, J. Polymer Sci., **5**, **A1**, 2757 (1967).
68. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Высокомол. соед., **9А**, 2482 (1967).
69. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Там же, **10Б**, 395 (1965).
70. J. Hollander, F. Trischler, E. Harrison, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **8**, 1149 (1967).
71. R. Gosnell, J. Hollander, J. Macromol. Sci. Phys., **1B**, 831 (1967).
72. F. Frischler, Ам. пат. 3463762 (1969); С. А., **71**, 82091 (1969).
73. F. Frischler, J. Hollander, Ам. пат. 3463761 (1969); С. А., **71**, 82193 (1969).
74. П. Таррант, Е. Стамп, ЖВХО им. Менделеева; **15**, 34 (1970).
75. P. Morgan, Ам. пат. 3373139 (1968); РЖХим., **1969**, 8С 358П.
76. H. Brown, Rubber World, **139**, 408 (1958).
77. H. Brown, J. Polymer Sci., **44**, 9 (1960).
78. М. П. Красуская, И. Л. Кнунянц, Авт. свид. СССР 145748 (1961); Бюлл. изобр., **1962**, № 6, 51.
79. H. Brown, Ам. пат. 3086946 (1963); С. А., **59**, 9813 (1963).
80. Chem. Week, **94**, 35 (1964).
81. L. Wall, W. Pummer, S. Straus, Rubber World, **139**, 407 (1958).
82. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», М., 1967, стр. 167.
83. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, Высокомол. соед., **9А**, 1081 (1967).
84. W. Johnson, Rubber World, **161**, 79 (1970).
85. Е. Л. Зайцева, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, В. П. Базов, Р. М. Гитина, Л. Г. Петрова, И. М. Филатова, ЖФХО им. Менделеева, **8**, 353 (1963).

86. Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, А. Я. Якубович, Г. И. Браз, Л. Г. Петрова, В. П. Базов, ЖОХ, **34**, 2816 (1964).
87. А. Я. Якубович, Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, В. П. Базов, И. М. Филатова, Г. И. Браз, Там же, **36**, 862 (1966).
88. H. Brown, C. Wetzel, J. Org. Chem., **30**, 3724 (1965).
89. J. Johns, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **5**, 239 (1964).
90. E. Dorfman, W. Emerson, Франц. пат. 1560303 (1969); С. А., **71**, 125482 (1969).
91. Chem. Week, **99**, 121 (1966).
92. W. Emerson, E. Dorfman, Франц. пат. 1554658 (1969); С. А., **71**, 49988 (1969).
93. C. Fritz, J. Warnell, Ам. пат. 3317484 (1967); С. А., **67**, 22455 (1967).
94. C. Fritz, J. Warnell, Ам. пат. 3347901 (1967); С. А., **68**, 13703 (1968).
95. E. Dorfman, C. Bean, Ам. пат. 3354204 (1967); С. А., **68**, 13594 (1968).
96. E. Dorfman, W. Emerson, R. Carr, C. Bean, Rubber Chem. and Technol., **39**, 1175 (1966) (см. перев., Хим. и технол. полим., **1967**, № 8, 4).
97. W. Griffin, Rubber Chem. and Technol., **39**, 1178 (1966) (см. перев., Хим. и технол. полим., **1967**, № 8, 7).
98. W. Griffin, Ам. пат. 3369002 (1968); РЖХим., **1969**, 10С 370П.
99. G. Grindahl, W. Bajzer, O. Pierce, J. Org. Chem., **32**, 603 (1967).
100. Англ. пат. 1114198 (1968); С. А., **69**, 19823 (1968).
101. H. Brown, M. Cheng, L. Parcell, D. Pilipovich, J. Org. Chem., **26**, 4407 (1961).
102. Англ. пат. 988119 (1965); С. А., **63**, 700 (1965).
103. L. Plummer, C. Marvel, J. Polymer Sci., **2A1**, 2559 (1964).
104. А. Я. Якубович, Г. Г. Розанцев, Г. И. Браз, В. П. Базов, Высокомол. соед., **6**, 838 (1964).
105. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Г. П. Лопатина, Там же, **6**, 1251 (1964).
106. D. Burmeister, M. Sander, K. Bergert, Macromol. Chem., **89**, 199 (1965).
107. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. В. Копылов, А. Ф. Олейник, Г. Г. Рязанцев, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Химия гетероциклич. соед., **1968**, 339.
108. Р. М. Гитина, Г. И. Браз, В. П. Базов, А. Я. Якубович, Высокомол. соед., **8**, 1535 (1966).
109. Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, А. Я. Якубович, см. 58, стр. 410.
110. W. Cummings, E. Lynch, Англ. пат. 1077243 (1967); РЖХим., **1969**, 4С 311П.
111. H. Fielding, Англ. пат. 1085882 (1967); С. А., **67**, 117564 (1967).
112. M. Hellman, A. Bibbo, W. Pummer, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3650 (1955).
113. H. Fielding, Англ. пат. 1052482 (1966); РЖХим., **1968**, 17С 265П.
114. W. Pummer, J. Antonucci, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, **7**, 1071 (1966).
115. J. Cotter, J. Lancaster, W. Wright, Там же, **5**, 474 (1964).
116. G. Brooke, R. Chambers, J. Heyes, W. Musgrave, J. Chem. Soc., **1964**, 731.
117. E. Parfitt, J. Thrower, Англ. пат. 1100261 (1968); С. А., **68**, 59245 (1968).
118. J. Thrower, M. White, Am. Chem. Soc. Polymer. Preprints, **7**, 1076 (1966).
119. J. Wright, H. Fielding, Англ. пат. 1004636 (1965); РЖХим., **1967**, 2С 231П.
120. W. Pummer, L. Wall, Sci. Tech. Aerospace Rept., **3**, 1400 (1965); С. А., **65**, 7279 (1966).
121. J. Coffey, G. Knight, J. Lancaster, W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 2481 (1968).
122. W. Pummer, L. Wall, Science, **127**, 643 (1958).
123. W. Pummer, L. Wall, J. Res. Nat. Bur. Stand., **68A**, 277 (1964).
124. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. O. Clendinning, W. F. Hale, C. N. Merriam, J. Polymer Sci., **5**, A1, 2375 (1967).
125. P. Robson, M. Stacey, R. Stephens, J. Tatlow, J. Chem. Soc., **1960**, 4754.
126. N. Christopher, J. Cotter, G. Knight, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 863 (1968).
127. R. Jones, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2346 (1947).
128. J. Antonucci, L. Wall, J. Res. Nat. Bur. Stand., **71A**, 33 (1967).
129. J. Birchall, R. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1961**, 3719.
130. R. Haszeldine, J. Birchall, Англ. пат. 990980 (1965); РЖХим., **1966**, 6С 205П.
131. L. Wall, J. Antonucci, Ам. пат. 3394190 (1968); РЖХим., **1969**, 20Н 162П.
132. McLoughlin, J. Thrower, Chem. a. Ind., **1964**, 1557.
133. H. Smith, Ам. пат. 3397118 (1968); РЖХим., **1970**, 2С 350.
134. W. Hertler, J. Org. Chem., **28**, 2877 (1963).
135. S. Show, Англ. пат. 1074708 (1965); С. А., **68**, 3368 (1968).
136. S. Show, W. Loeb, C. White, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 2325 (1969).
137. S. Show, Франц. пат. 1395586 (1962); С. А., **63**, 18295 (1965).
138. S. Show, Англ. пат. 3268599 (1966); С. А., **66**, 11327 (1967).