

УДК 541.64

**ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ  
НА ОСНОВЕ ХЛОРАЛЯ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

**Коршак В. В., Русанов А. Л.**

Рассмотрены возможные пути использования хлораля и его производных в качестве мономеров для получения огне- и термостойких карбо- и гетероцепных полимеров. Особено подробно рассмотрены вопросы синтеза на основе хлораля полифункциональных мономеров, используемых для получения полигетероариленов со специфическими свойствами.

Библиография — 170 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1006
2. Гомо- и сополимеры хлораля . . . . .	1007
3. Конденсационные мономеры на основе хлораля . . . . .	1009
4. Конденсационные полимеры на основе производных хлораля . . . . .	1018

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Развитие сырьевой базы для получения полимеров и материалов на их основе является ключевым вопросом, во многом определяющим успешное и интенсивное развитие химии и технологии высокомолекулярных соединений. Особенно остро стоит вопрос обеспечения мономерами разработок в области полимеров со специфическими свойствами — термостойкостью, огнестойкостью и т. д., — получивших значительное развитие за три последних десятилетия [1].

В этой связи значительный интерес представляет использование в качестве сырьевой базы для получения подобных мономеров хлораля — многотоннажного продукта [2, 3], производство которого в США в 1970 г. находилось на уровне 50 000 т в год. Хлораляр является исходным сырьем для получения фармацевтических препаратов, особо чистого хлороформа, гербицидов (трихлорацетата натрия, дихлоральмочевины) и инсектицидов типа хлорофоса [3]. Однако основной областью применения хлораля всегда являлось производство ДДТ [4] — широко распространенного инсектицида, мировое производство которого в 1956 г. составило 80 тыс. т [5]. С 1942 по 1974 гг. для борьбы с вредителями сельского хозяйства в мире было израсходовано 4,5 млн т. ДДТ [6], а в ходе многолетней антималярийной кампании применение ДДТ спасло от малярии более 1 млрд. человек [7]. Кроме того, он способствует искоренению таких болезней, как чума, тиф, сонная болезнь, желтая лихорадка, лейшманиоз и колорадская клещевая лихорадка и т. д. [7].

В течение последних 20—25 лет развернулась острые дискуссия относительно токсического влияния ДДТ на человеческий организм, в который он попадает, из-за вовлечения его в «пищевую цепь», включающую растения и животных, используемых человечеством, в результате чего Всемирная организация здравоохранения запретила использование этого препарата в качестве инсектицида или в любом ином качестве, определяющем возможность вовлечения его в «пищевую цепь». Кроме того, у многих вредителей (около 200 видов) из-за частого применения препарата выработалась к нему сопротивляемость. Как следствие, почти во всех крупных государствах вырабатывается программа постепенной замены ДДТ, и уже с 1963 г. его производство и сопряженное с ним

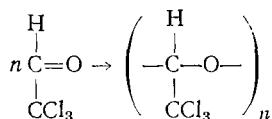
производство хлорала стали сокращаться [3, 7]. Тем не менее, выпуск этих продуктов продолжается в значительном объеме (главным образом, для использования ДДТ в развивающихся странах [7]), а мощности по производству хлорала и ДДТ, имеющиеся в мире, способны обеспечить самые высокие потребности в этих продуктах.

В связи со всем упомянутым выше, использование хлорала и ДДТ для получения полимеров со специфическими свойствами, представляется весьма заманчивым.

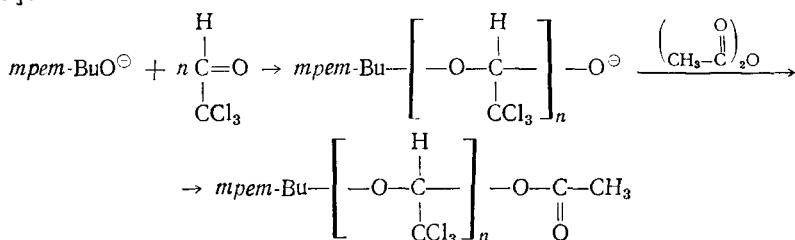
Перспективность этого направления частично продемонстрирована в работах [8—11], однако, ни одна из них не отражает комплекса возможностей, заложенного в использовании этих соединений — прямом или опосредованном — в химии и технологии полимеров. В рамках данного обзора мы предприняли попытку возможно более широкого рассмотрения путей использования хлорала и ДДТ для получения термо- и огнестойких полимеров.

## II. ГОМО- И СОПОЛИМЕРЫ ХЛОРАЛЯ

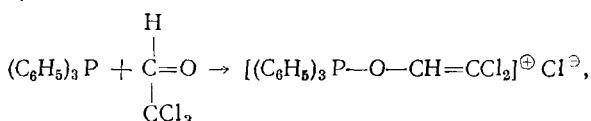
Поскольку полимеризация альдегидов, связанная с раскрытием кратной углерод-кислородной связи, является известной реакцией синтеза полимеров [12], представляется вполне естественным, что полимеризация хлорала стала первым направлением использования этого продукта в химии полимеров [12—15]. Вогл показал, что полимеризация хлорала может протекать как по анионному, так и по катионному механизму.

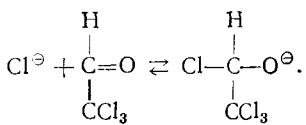


Склонность альдегидов к полимеризации коррелируется с поляризацией двойной связи карбонила, отражающейся на положении полосы  $\text{C}=\text{O}$  в ИК-спектре. Альдегиды с частотой поглощения карбонила выше  $1750 \text{ см}^{-1}$ , и, в частности, хлораль, легко полимеризуются по анионному механизму под действием нуклеофилов [16]. Наиболее широко используемыми инициаторами являются алcoxиды щелочных металлов, третичные амины, третичные фосфины, четвертичные соли аммония и фосфония, а также металлоорганические соединения. Даже при использовании сравнительно слабых нуклеофилов анионная полимеризация протекает с высокой скоростью и приводит к получению полихлорала с высоким выходом. Например, блочная полимеризация хлорала с использованием 0,2 мол. % трет-бутоксида лития в качестве инициатора приводит к получению через 3 мин. полихлорала с выходом 85% [17]. Исследование механизма роста цепи путем остановки полимеризации на ранних стадиях процесса показало, что она протекает по схеме [18, 19]:



При использовании в качестве инициатора трифенилфосфита [20] реакция полимеризации протекает, согласно [21], в соответствии со следующей схемой:





В присутствии анионных инициаторов хлораль полимеризуют с применением специального метода, заключающегося в том, что инициирование проводят при температуре выше предельной, а полимеризацию — после охлаждения ниже предельной температуры [14, 15, 17]. Этот процесс позволяет получать полихлораль в виде желаемых материалов.

Катионная полимеризация хлорала может быть инициирована только сильными кислотами Льюиса и Бренстеда ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{S}\text{O}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); скорости полимеризации при этом существенно ниже — так, при использовании в качестве инициатора 2 мол.-%  $\text{CH}_3\text{S}\text{O}_3\text{H}$  при  $-5^\circ\text{C}$  в течение 300 ч конверсия составляет лишь 40 %. Заслуживающее внимание исключение наблюдается для полимеризации, инициированной  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{SbCl}_3$ ; в этих случаях полихлораль получен с высоким выходом, однако, имеются сомнения в чисто катионной природе этого процесса, который мог быть инициирован и хлором [12].

Полихлораль совершенно не растворим в органических растворителях; это связано с изотактической структурой этого полимера [12, 22], доказанной данными рентгеноструктурного анализа, ЯМР  $^{13}\text{C}$  и ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  и обусловленной большим объемом боковых трихлорметильных группировок. Эти же фрагменты, определяющие высокое содержание хлора в полихлорале, обуславливают и практическую негорючесть этого полимера.

Механические, электрические и термические свойства полихлорала рассмотрены в работе [23]. Этот полимер характеризуется умеренной кристалличностью; его плотность составляет 1,9 г/см<sup>3</sup>, а показатель преломления  $n_D^{25}=1$ . Коэффициент его термического расширения составляет  $4 \cdot 10^{-5} (\text{ }^\circ\text{C})^{-1}$ . Полихлоральные волокна обладают прочностью на разрыв порядка 40 МПа и разрывным удлинением порядка 25 %. Коэффициент трения полихлорала как статический, так и динамический, составляет 0,55.

Диэлектрическая постоянная полихлорала при комнатной температуре равна 2,8, фактор рассеивания 0,003, а электрическое сопротивление полимера равно  $4 \cdot 10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

Термическая стабильность полихлорала, получаемого в результате полимеризации, невысока ( $220^\circ\text{C}$ ); как и в случае других полиацеталей, независимо от метода полимеризации, последующая обработка приводит к образованию более устойчивых концевых групп. Так, сравнительно низкая термостойкость полихлорала, полученного по анионному механизму, обусловлена наличием алcoxильных концевых групп, с которых может начинаться процесс деполимеризации. Механизм деструкции полихлорида изучен достаточно подробно [24]. Термогравиметрический анализ полихлорала показал, что нестабилизированный полихлораль деструктируется при сравнительно низких температурах. Бимодальный и даже trimodalный характер кривых дифференциального термогравиметрического анализа свидетельствует о наличии двух или трех фракций полихлорала с различными концевыми группами [24].

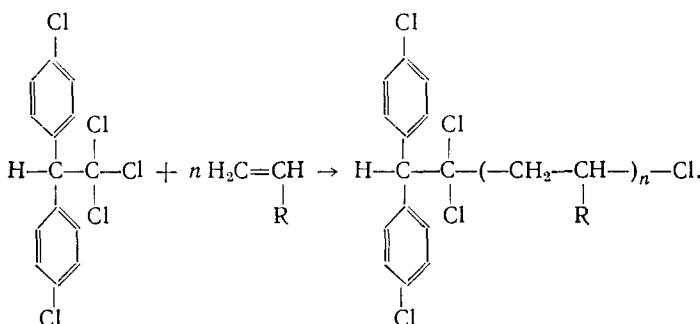
Методы введения более стабильных концевых групп во время и после полимеризации хлорала включают использование соответствующих агентов передачи цепи, деструктирующихся противоионов и т. д., а также различные варианты обработки уже полученного полимера. Так, если полимеризация инициирована трифенилfosфином, а полимер в дальнейшем подвергнут обработке  $\text{PCl}_5$  в среде  $\text{CCl}_4$ , полихлораль становится более термостойким. При нагревании в атмосфере азота со скоростью  $20^\circ/\text{мин}$  подобный полихлораль начинает деструктироваться при  $250^\circ\text{C}$  и достигает максимальной скорости деструкции при  $340^\circ\text{C}$ . Таким образом, правильно стабилизированный полихлораль характеризу-

ется такой же термостойкостью, что и промышленный (т. е. стабилизованный) полиоксиметилен.

Полихлораль не плавится без разложения. Его гипотетическая температура плавления ( $\sim 460^\circ\text{C}$ ), далекая от его температуры деструкции, была получена экстраполяцией температур плавления сополимеров хлораля с формальдегидом [23].

Сополимеры хлораля с другими мономерами привлекли значительное внимание исследователей; в патентной литературе описаны сополимеры этого продукта с самыми различными сомономерами. Следует, однако, отметить, что наиболее подробно изучены процессы сополимеризации хлораля с моно- и дихлорацетальдегидами [25], алифатическими и ароматическими изоцианатами [26—28], кетонами, формальдегидом и триоксаном. Сополимеры хлораля с монохлорацетальдегидом растворимы в хлороформе, тогда как сополимеры его с дихлорацетальдегидом нерастворимы. Ни один из сополимеров не плавится ниже температуры термодеструкции, а их термостойкость занимает промежуточное положение между характеристиками соответствующих гомополимеров.

Еще одна возможность использования хлораля в полимеризационных процессах связана с наличием в нем треххлорметильной группировки, выполняющей в определенных условиях роль активного центра, по которому протекают радикальные процессы. Так, в [29] рассмотрена теломеризация этилена, пропилена, бутилена и ряда других мономеров с использованием ДДТ:



Наличие в гомо- и сополимерах хлораля треххлорметильных заместителей открывает, по аналогии с рассмотренным выше процессом [29], возможность модификации этих полимеров с применением реакций прибитой полимеризации. Такие реакции должны, согласно [30—32], особенно эффективно протекать в присутствии карбонилов металлов. Процесс образования радикалов в рассматриваемых системах является по большей части переносом электрона от переходного металла к галогенпроизводному; металл при этом переходит в более высокое состояние окисления, а галогенпроизводное распадается на ионный и радикальный фрагменты [32].

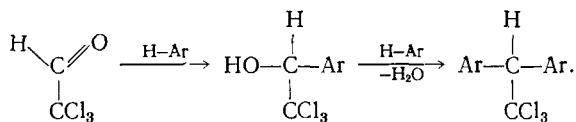
Несмотря на обеспеченность сырьем, гомо- и сополимеры хлораля, а также продукты их модификации, не нашли практического применения. В этом плане более многообещающими представляются конденсационные полимеры, получаемые на базе производных хлораля и ДДТ.

### III. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРАЛЯ

В основе большинства процессов синтеза конденсационных мономеров с использованием хлораля лежат хорошо известные реакции этого соединения с ароматическими углеводородами, алкилароматическими углеводородами и ароматическими углеводородами, содержащими различные функциональные группы [2], с последующими превращениями

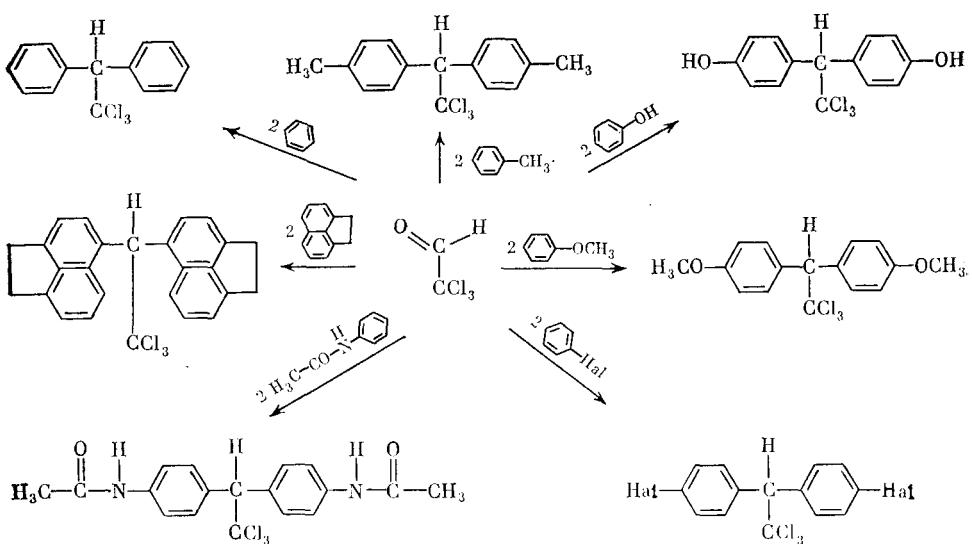
полученных таким образом диарилтрихлорэтанов по центральным трихлорэтановым фрагментам и по ароматическим ядрам.

Реакции конденсации хлорала с ароматическими углеводородами и их производными, приводящие к образованию диарилтрихлорэтановых соединений, проводятся в присутствии кислотных катализаторов и протекают с образованием промежуточных карбинолов [33]:

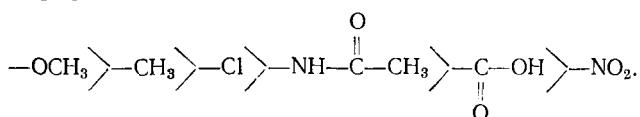


В качестве катализаторов обычно используются концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или ее моногидрат,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , кислоты Льюиса и ряд других кислотных агентов [2].

В ряду многочисленных реакций взаимодействия хлорала с ароматическими углеводородами и их производными наибольший интерес с точки зрения синтеза конденсационных мономеров представляют реакции хлорала с бензолом [34], толуолом [35], аценафтеном [36], фенолом [37], анизолом [38], ацетанилидом [39] и галоидбензолами — особенно хлорбензолом [40] и фторбензолом [41]. Эти реакции протекают в соответствии с идеализированной схемой и приводят к получению цепевых 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов с высокими выходами:

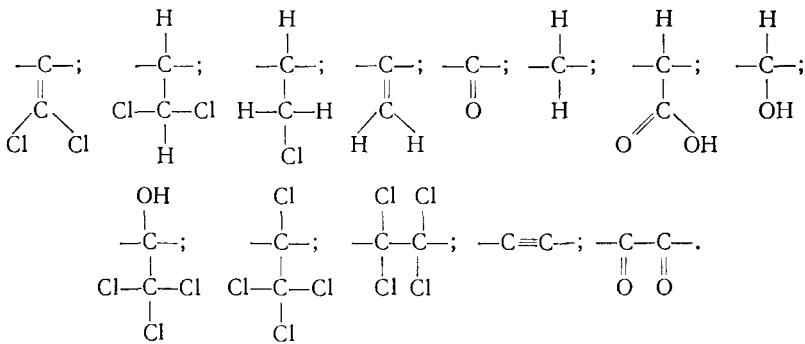


Замещенные бензолы вступают во взаимодействие с хлоралем с различной легкостью, обусловленной, в первую очередь, электронным влиянием заместителей. Согласно [42], реакционная способность ароматических ядер в процессах взаимодействия с хлоралем уменьшается, в зависимости от природы заместителя, в ряду:

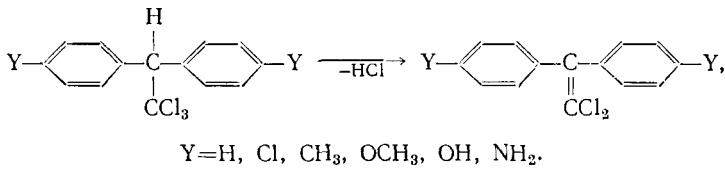


Превращения полученных 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов осуществляются следующими путями: 1) превращения центральных 1,1,1-трихлорэтановых групп; 2) замещения атомов водорода в ароматических ядрах диарилхлорэтанов и их производных по центральным группам; 3) превращения функциональных групп, введенных в ароматические ядра диарилтрихлорэтанов и их производных по центральным группам.

Центральные трихлорэтановые группы могут подвергаться различным превращениям, приводящим к их трансформации в такие группы, как 1,1-дихлорэтиленовая, 1,1-дихлорэтановая, 1-хлорэтановая, этиловая, карбонильная, метиленовая, карбоксильная, гидроксильная, трихлорэтанольная, 1,1,1,2-тетрахлорэтановая, 1,1,2,2-тетрахлорэтановая, ацетиленовая,  $\alpha$ -дикарбонильная и т. д.:



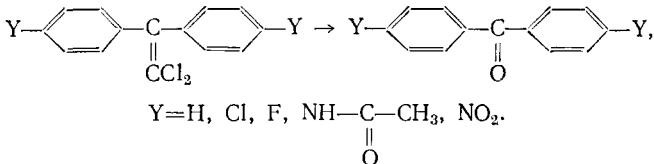
В ряду многочисленных реакций превращения 1,1,1-трихлорэтановых групп наиболее изученными являются реакции их дегидрохлорирования [43], особенно подробно изученные применительно к серии:



Основными дегидрохлорирующими агентами являются: спиртовая щелочь [35, 40], жидкий аммиак [44], метиламин [44], LiCl в ДМФА [45], МОН или  $M_2CO_3$  ( $M=K$  или  $Na$ ) в диметилформамиде (ДМФА) [46], третичные и гетероциклические амины [4].

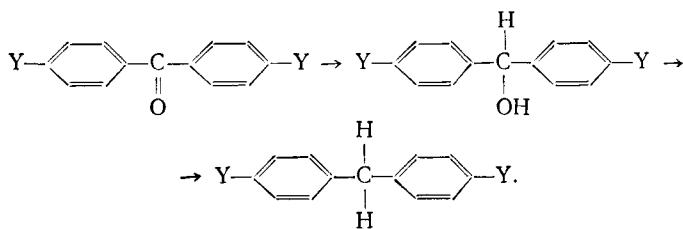
В работе [47] проведено полуколичественное кинетическое исследование дегидрохлорирования различных 2,2-диарилтрихлорэтанов KOH в 90%-ном  $C_2H_5OH$  при т. кип. растворов; при этом было показано количественное протекание процесса, а также отщепление при  $80^\circ C$  только 1 моля HCl. В более поздней работе [48] проведено кинетическое изучение реакции дегидрохлорирования диарилтрихлорэтанов, родственных ДДТ, с применением NaOH. Найдено, что эти процессы являются реакциями 2-го порядка и протекают по механизму  $E_2$ .

В ряду различных превращений 1,1-дихлорэтиленовых групп наиболее изученным и распространенным процессом является их окисление в кетонные группировки [49, 50]:



Наиболее широко распространенными окислителями 1,1-дихлорэтиленовых групп являются  $CrO_3/AcOH$ ,  $HNO_3/AcOH$ ,  $K_2Cr_2O_7/AcOH$ .

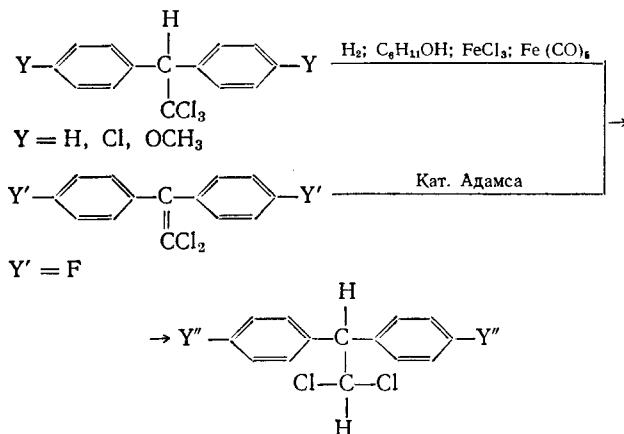
Полученные таким образом диарилкетоны восстанавливаются до соответствующих бензгидролов [51, 52] и диарилметанов [53, 54]:



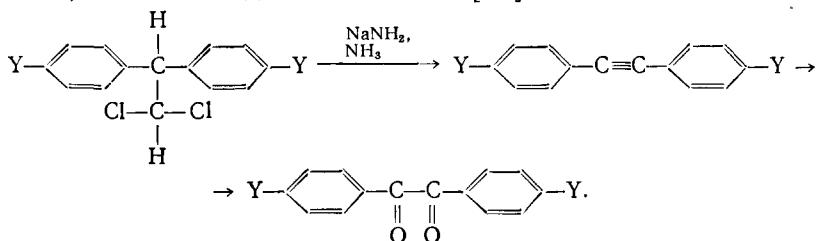
В качестве восстановителей диарилкетонов в бензидролы используются амальгама натрия [51],  $\text{LiAlH}_4$  [52]; восстановление диарилкетонов в диарилметаны успешно осуществляется катализитическим гидрированием с использованием в качестве катализаторов  $\text{Pd/C}$  [53] или  $\text{NiRe}$  [54].

К производным дифенилметанового ряда приводят и такие превращения 1,1,1-трихлорэтановой группы, как ее гидролиз с образованием 1,1-диарилуксусных кислот и их последующее декарбоксилирование [55]; эта же последовательность реакций может быть реализована на соединениях 1,1-дихлор-2,2-диарилэтиленового ряда [55].

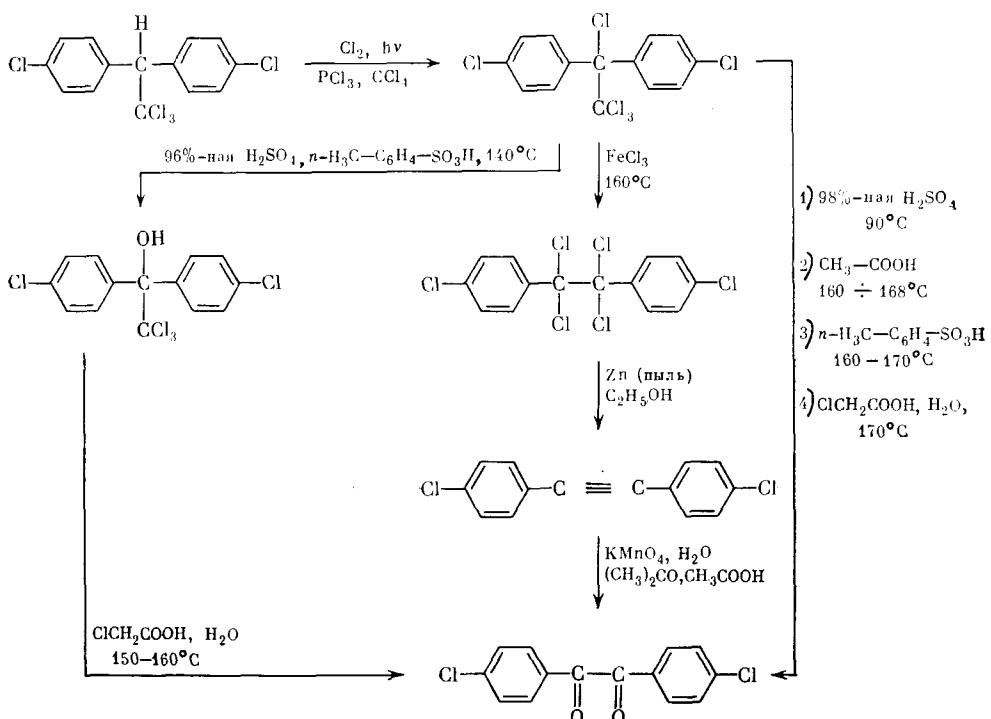
Интересным направлением превращений 1,1,1-трихлорэтановых групп представляются процессы их восстановления [56]. В частности, восстановление 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов в 1,1-дихлор-2,2-диарилэтаны было осуществлено в циклогексаноле при  $110-150^\circ\text{C}$  с использованием в качестве катализаторов  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [55, 56]. Аналогичные продукты были получены восстановлением 1,1-дихлор-2,2-диарилэтиленов на катализаторе Адамса [41]:



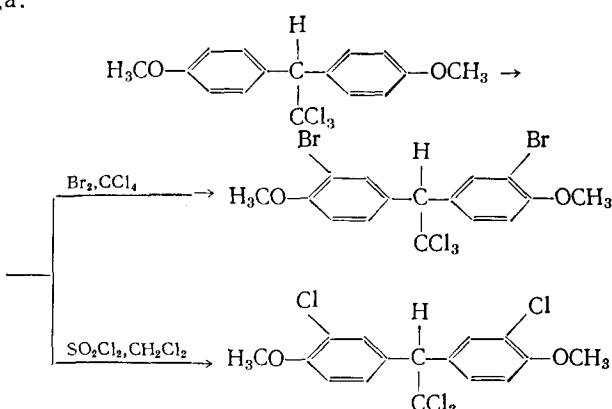
Дегидрохлорированием 1,1-дихлорэтанов под действием  $\text{NaNH}_2$  в жидким  $\text{NH}_3$  [57], а также с применением катализитического дегидрохлорирования в присутствии  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  [58], были получены 1,2-диарилакетилены, окисленные далее в бензилы [59]:



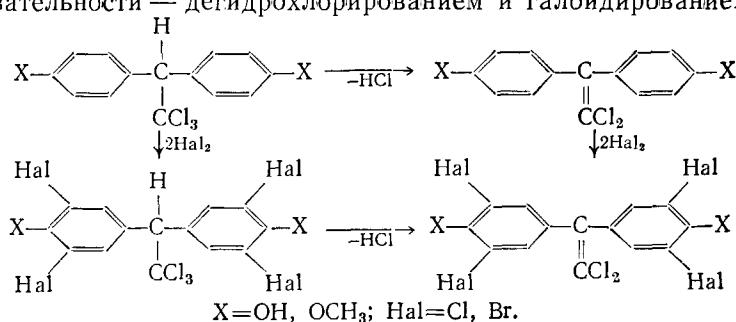
Эти реакции протекают с изменением углеродного скелета молекул, причем механизм изомеризации на сегодняшний день не установлен. Аналогичную изомеризацию включает и ряд превращений 1,1,1-тетрахлор-2,2-диарилэтанов [60—65], полученных хлорированием 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтановых соединений [50]:



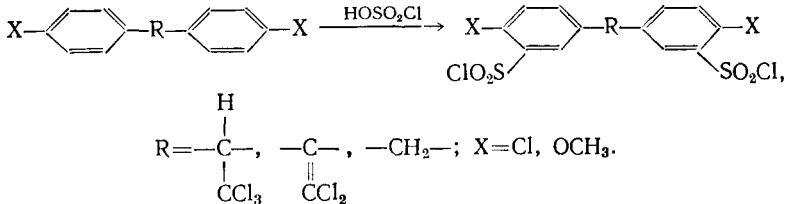
В ряду реакций замещения атомов водорода в ароматических ядрах диарилтрихлорэтанов и их производных по центральным группам наибольшее распространение получили процессы галоидирования [66—69], сульфохлорирования [70, 71] и нитрования [72—75]. В работе [66] описано галогенирование 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-метоксифенил)этана; бромирование — бромом в среде  $\text{CCl}_4$ , а хлорирование —  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  в среде миленхлорида:



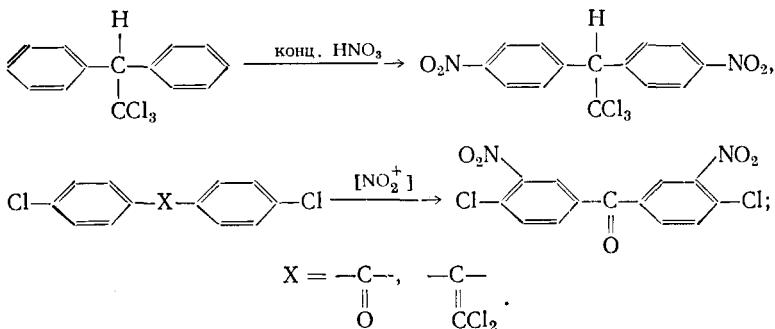
Бисфенолы, содержащие еще большее количество атомов хлора, были получены галоидированием 1,1,1-трихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этана с последующим дегидрохлорированием [67—69], или при обратной последовательности — дегидрохлорированием и галоидированием:



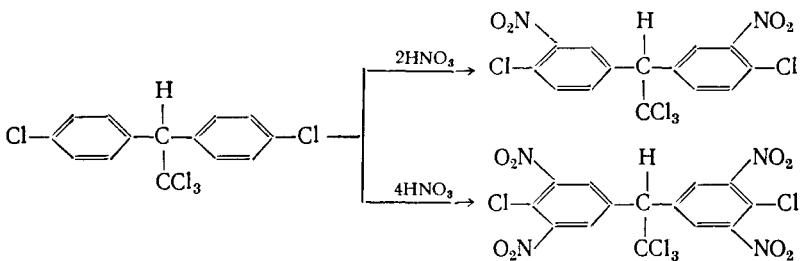
Сульфохлорирование простейших производных хлораля — ДДТ, 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-хлорфенил) этилена, 4,4'-дихлордифенилметана и 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-метоксифенил) этилена [70, 71] — привело к соответствующим дисульфохлоридам:



Нитрование диарилтрихлорэтанов и их производных по центральным группировкам осуществлено на широком круге объектов — 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтане [72], 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-хлорфенил) этилене [73], 4,4'-дихлорбензофеноне [73], ДДТ [74, 75]:



Последние процессы, в зависимости от условий их осуществления, приводят к 1,1,1-трихлор-2,2-ди(3-нитро-4-хлорфенил) этану или 1,1,1-трихлор-2,2-ди(3,5-динитро-4-хлорфенил) этану:

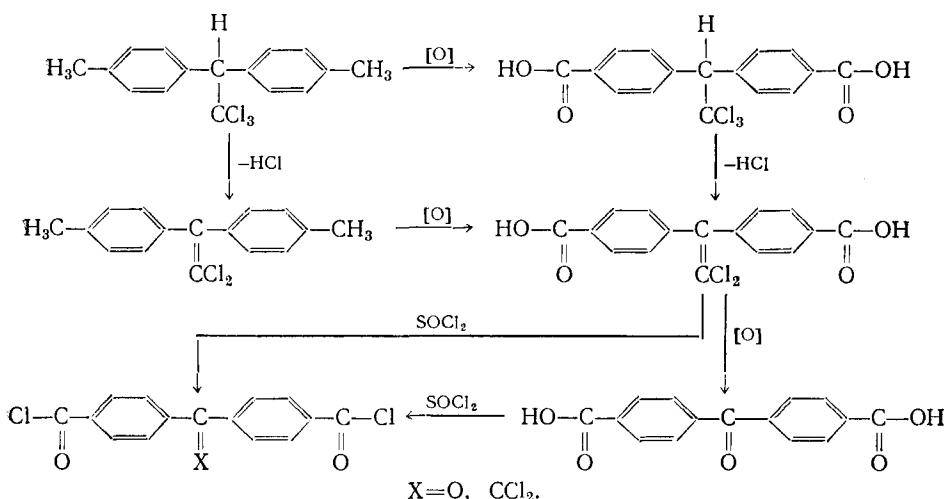


При взаимодействии с едкими щелочами в спиртовых растворах эти соединения превращаются в соответствующие дихлорэтиленовые продукты, которые далее окисляются до производных бензофенона [75].

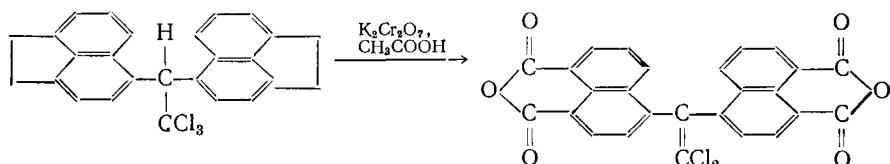
Реакции функциональных групп, введенных на разных стадиях процессов в ароматические ядра диарилтрихлорэтанов и их производных по центральным группировкам, получили значительное развитие. В частности, диарилтрихлорэтаны, содержащие в ароматических ядрах алкильные заместители, были подвергнуты окислению с образованием соответствующих ди- [76] и тетракарбоновых [36] кислот.

Так, в результате окисления 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-толил)этана получен 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этан [76], который был далее подвергнут превращениям по центральным группировкам с образованием 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этилена [77] и 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты [78]. Эти же дикарбоновые кислоты получены окислением 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-толил)этолена [77, 78].

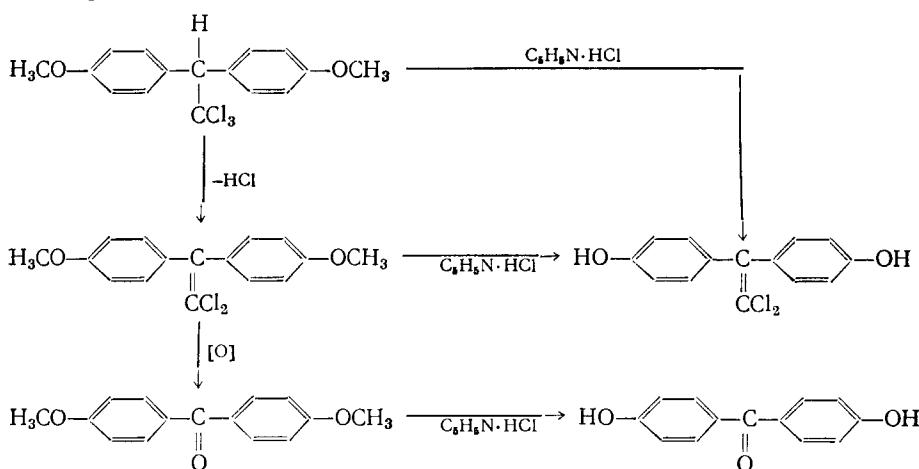
Полученные дикарбоновые кислоты переведены в соответствующие дихлорангидриды [77, 78]:



Окисление 1,1,1-трихлор-2,2-ди(аценафт-4-ил)этана осуществлено в ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с использованием в качестве окислителей  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [36]. При этом наблюдалось параллельное протекание процессов окисления алкиленовых фрагментов аценафтильных звеньев, ангидридизация *peri*-дикарбоксильных групп и дегидрохлорирование трихлорэтановых «мостиков» в 1,1-дихлорэтиленовые:

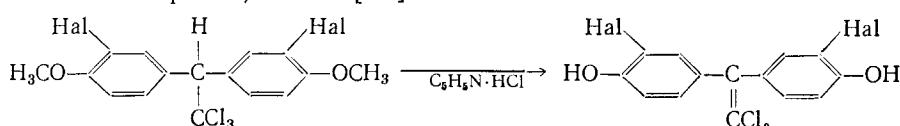


Основные превращения 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-метоксифенил)этана и его производных по центральной группировке связаны с превращением метоксильных групп в гидроксильные под действием солянокислого пиридина [68, 79]:

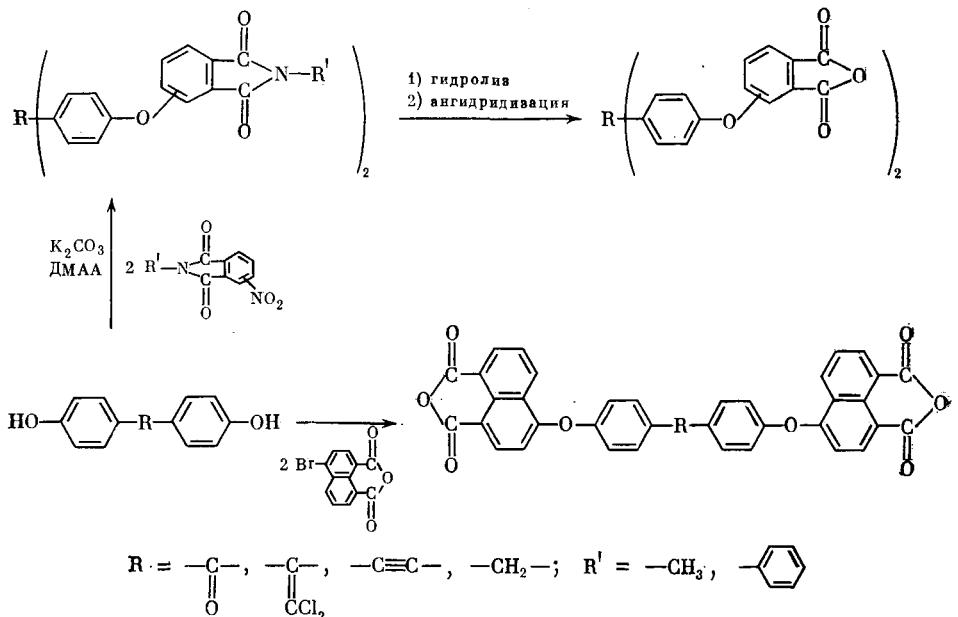


В условиях реакции ( $210^\circ\text{C}$ ) протекает параллельный процесс дегидрохлорирования 1,1,1-трихлорэтановых групп в 1,1-дихлорэтиленовые.

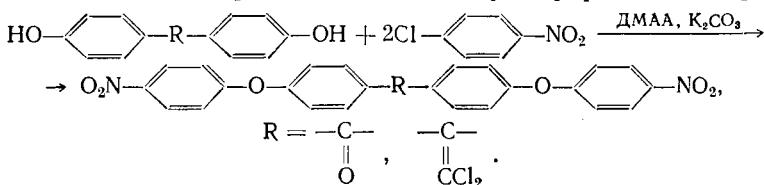
Аналогичные реакции были использованы и для превращения 1,1,1-трихлор-2,2-ди(3-галоген-4-метоксифенил)этана в 1,1-дихлор-2,2-ди(3-галоген-4-оксифенил)этилен [66]:



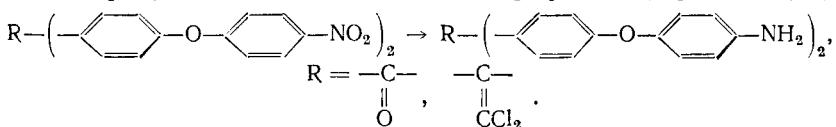
Превращения гидроксильных групп *бис*-фенолов связаны, в первую очередь, с их переводом в *бис*-феноляты, энергично взаимодействующие с активированными ароматическими галоген- и нитросоединениями. Так, при взаимодействии *бис*-фенолятов с N-замещенными 4-нитрофталимидами были получены диимиды, содержащие простые эфирные связи; гидролиз этих диимидов привел к получению *бис*-фталевых кислот, которые далее были превращены в *бис*-фталевые ангидриды [80–82]. Взаимодействием *бис*-фенолятов, содержащих метиленовые и карбонильные центральные группировки, с 4-бромнафталевым ангидридом получены *бис*-нафталевые ангидриды, содержащие простые эфирные связи [83]:



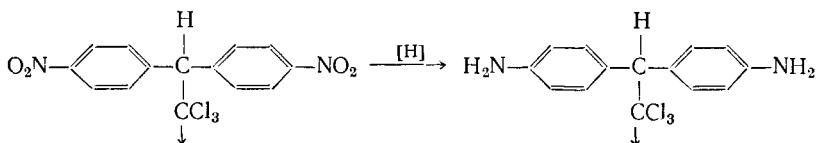
Взаимодействием *бис*-фенолятов с *n*-нитрохлорбензолом в диметил-ацетамиде (DMAA) в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  были получены ароматические динитросоединения, содержащие по две диарилэфирные связи [84]:

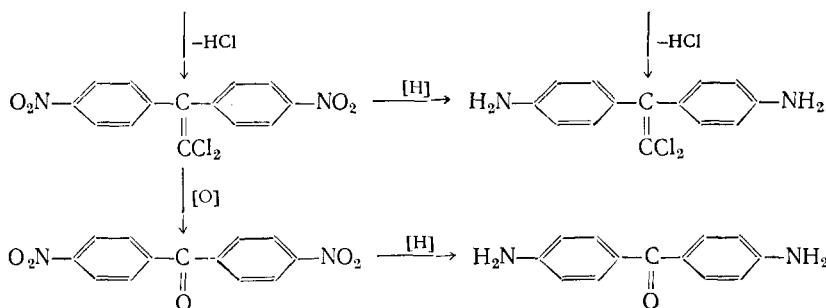


Восстановление нитрогрупп в аминогруппы явилось основным путем химических превращений нитрогрупп, содержащихся в различных производных хлораля и ДДТ. Катализитическому восстановлению в диамины были подвергнуты не только 4,4'-ди(*n*-нитрофенокси)арилены (84):

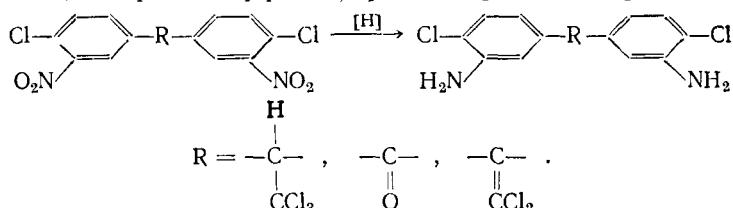


но и более простые динитропроизводные хлораля — 1,1,1-трихлор-2,2-(*n*-нитрофенил)этан [72], 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-нитрофенил)этилен [72], 4,4'-динитробензофенон [72]:

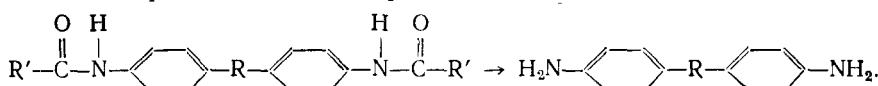




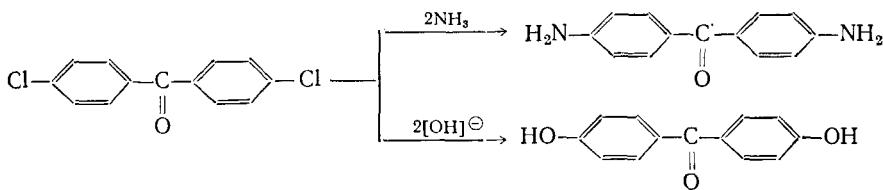
а также ди(3-нитро-4-хлорфенил)арилены [75, 85, 86]:



Альтернативным методом получения ароматических диаминов из производных хлораля является гидролиз бис-амидов [87]:



Весьма эффективным подходом к синтезу диаминов представляются и реакции замещения атомов галогена в активированных ароматических дигалогенных соединениях. В этой связи открывается простой путь синтеза диаминов — например на основе 4,4'-дихлорбензофенона [73, 88], с использованием  $\text{NH}_3$  и различных катализаторов:

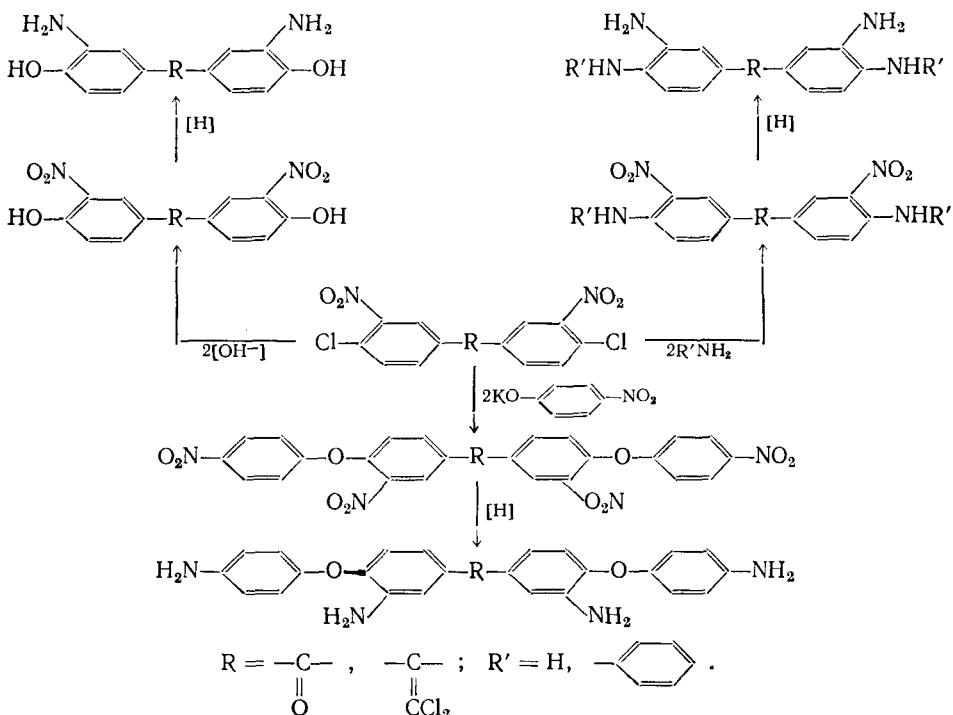


Гидролиз этого же соединения [89, 90] водным  $\text{NaOH}$  с применением различных катализаторов — например  $\text{CuCl}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  [90], привел к получению 4,4'-диоксибензофенона.

Введение нитрозаместителей резко увеличивает подвижность атомов хлора в ароматических ядрах ДДТ и продуктов его превращений по центральным группировкам, делая их более реакционноспособными даже по сравнению с атомами хлора в 4,4'-дихлордифенилсульфоне [91]. Это обстоятельство определяет возможность успешного использования подобных продуктов непосредственно в поликонденсационных процессах, а также проведения по атомам хлора различных превращений; в частности, значительный интерес представляют реакции взаимодействия подобных соединений с аммиаком и ароматическими аминами, приводящие к соответствующим бис-(*o*-нитроанилином) и бис-(*o*-нитродифениламином) [86, 92]. Атомы хлора в подобных соединениях легко подвергаются гидролизу щелочами [73], что было, в частности, использовано для получения 3,3'-динитро-4,4'-диоксибензофенона [73], а также вступают во взаимодействие с *n*-нитрофенолятом калия, образуя, например, 3,3'-динитро-4,4'-ди(*n*-нитрофенокси)бензофенон [93].

Восстановление нитрогрупп в динитродиаминах ведет к получению незамещенных [86] и  $\text{N},\text{N}'$ -дифенилзамещенных [92] бис(*o*-фенилендиаминов); восстановление нитрогрупп в бис-(*o*-нитрофенолах) приводит к образованию бис-(*o*-аминофенолов) [73], а восстановление нитро-

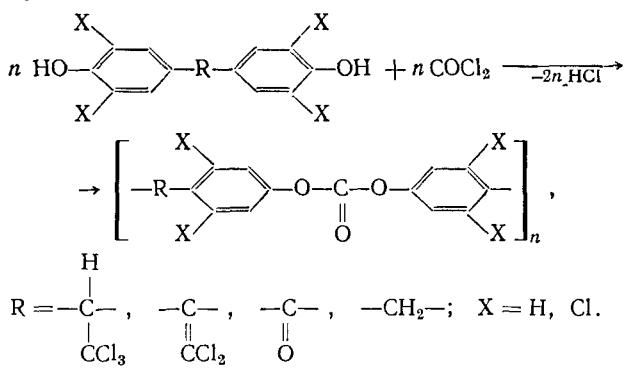
групп в 3,3'-динитро-4,4'-ди(*n*-нитрофенокси)бензофеноне приводит к получению 3,3'-диамино-4,4'-ди(*n*-аминофенокси)бензофенона [93]:



Анализ всего упомянутого выше позволяет утверждать, что на основе хлорала и ДДТ получена широкая гамма разнообразных ди- и тетрафункциональных мономеров. Некоторые из них представляют значительный интерес с позиций свойств полимеров, полученных на их основе, а также с позиций их доступности и потенциальной стоимости.

#### IV. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ

В ряду конденсационных полимеров на основе производных хлорала и ДДТ первыми внимание исследователей привлекли поликарbonаты [94—98], полученные в соответствии со схемой:



Поскольку поликарбонаты на основе 4,4'-диоксибензофенона и 4,4'-диоксидифенилметана были рассмотрены ранее [94—98], в рамках данного обзора основное внимание было уделено полимерам на основе бисфенолов, содержащих 1,1,1-трихлорэтановые и 1,1-дихлорэтиленовые центральные группировки.

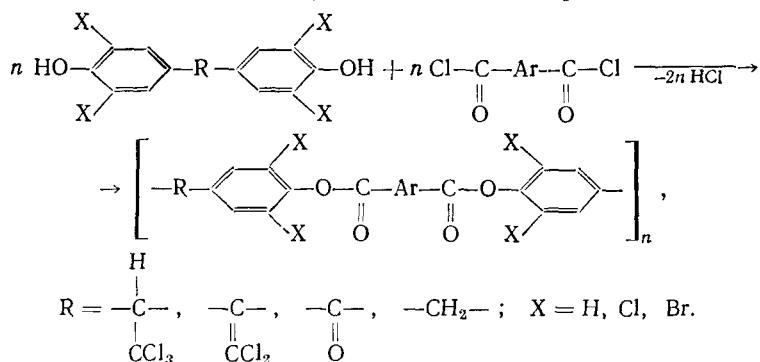
Первое упоминание об использовании 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этана и 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена для получения поликарбонатов (в качестве сомономеров бис-фенола-А) относится к 1964 г.

[99], когда группа польских исследователей осуществила синтез сополикарбонатов с применением межфазной поликонденсации. Последующие разработки этой же группы исследователей [68, 69] привели к получению ряда интересных результатов, относящихся, в частности, к получению гомополикарбонатов на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена [69]. Сопоставление свойств гомополикарбонатов на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена, 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)-этана и *бис*-фенола-А [100, 101] показало, что гомополимер на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена характеризуется наиболее интересным комплексом термических и деформационно-прочностных свойств. Этот полимер примерно на 20°С превышает по теплостойкости промышленный поликарбонат, получаемый из *бис*-фенола-А, превосходит его по прочностным характеристикам, и, в силу содержания значительного (25%) количества хлора — по огнестойкости. Дальнейшее увеличение содержания хлора в поликарбонатах приводит, с одной стороны, к дальнейшему повышению их теплостойкости и огнестойкости, однако, в то же время, к резкому уменьшению эластичности полимеров. Кроме того, системы, содержащие 1,1,1-трихлорэтановые группировки, характеризуются пониженной термостойкостью — при длительной выдержке в температурном интервале 100—300° С они выделяют HCl, что, вероятно, связано с дегидрохлорированием трихлорэтановых группировок.

Ценный комплекс свойств, присущих поликарбонату на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена, в сочетании с высокой гидролитической стабильностью хлорсодержащих поликарбонатов [102] предопределили дальнейшее развитие исследований в этой области [44, 103—108], завершившееся разработкой нового высококачественного термопластика.

Особое внимание привлекают термостойкость нестабилизированных и стабилизированных [109] гомо- и сополикарбонатов, а также их огнестойкость. Изучение химического состава газов, выделяющихся при горении рассматриваемого поликарбоната [110] и проведение тестов на мышах с использованием техники пиролиза полимеров на воздухе [111, 112] показали, что он характеризуется наименьшими горючестью, дымоизделием и токсичностью из всех известных термопластов.

Наряду с рассмотренными выше поликарбонатами, значительный интерес вызвали полиарилаты [113], получаемые на основе тех же *бис*-фенолов и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот:



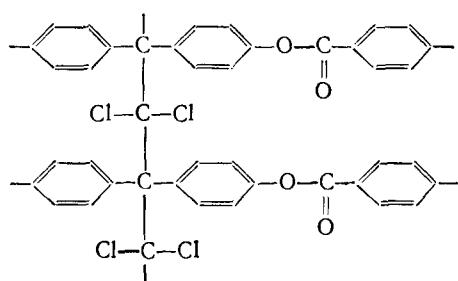
В силу соображений, изложенных выше применительно к поликарбонатам, основное внимание в данном обзоре уделено полиарилатам на основе *бис*-фенолов, содержащих 1,1,1-трихлорэтановые и 1,1-дихлорэтановые центральные группировки, и, в частности, на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена [108, 114—118]. Синтез этих полимеров с использованием в качестве кислотных компонентов дихлорангидридов наиболее распространенных ароматических дикарбоновых кислот — изофталевой и терефталевой — был осуществлен методом межфазной поликонденсации [108, 114—116], а также акцепторно-кatalитической полиэтерификации в растворе [108, 118]. Полиарилаты были получены

в виде гомополимеров, а также в виде сополимеров с использованием в качестве сомономера *бис*-фенола-А [119, 120]. Полученные полиарилаты хорошо растворимы в хлорированных углеводородах; они образуют пленки и покрытия с хорошими механическими, диэлектрическими и оптическими свойствами [116, 121]. Гомополиарилаты на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этоксигидрида этилена характеризуются существенно лучшими термическими и электрофизическими характеристиками по сравнению с полимерами на основе других *бис*-фенолов.

По термостойкости и огнестойкости полиарилаты на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этоксигидрида превосходят промышленные полиефиры и поликарбонаты. Максимальная температура длительной эксплуатации полиарилатов составляет 180° С, а краткосрочной — 260° С. Начало термодеструкции на воздухе по данным динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) наблюдается при 360° С, а потери массы после 150 ч при 200° С составляют 1%. Диэлектрические и механические свойства их не меняются после 1000 ч нагревания при 180° С.

Свойства полиарилатных пленок могут быть существенно улучшены в результате термообработки их в течение 2—5 ч при 180—250° С. Так, термообработанные пленки становятся значительно более хемостойкими и теряют растворимость в хлорированных углеводородах.

Эти изменения в свойствах связаны, вероятно, с протеканием частичной «сшивки» по дихлорэтиленовым группировкам [108, 118]:



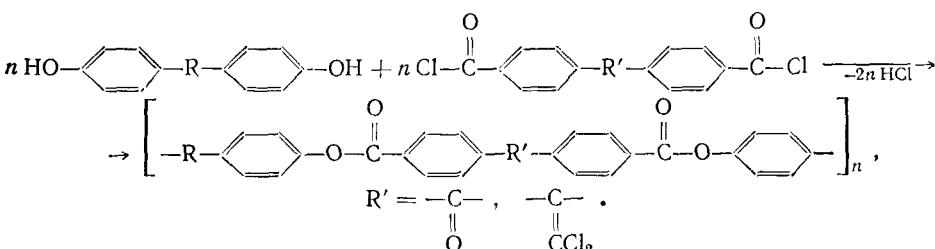
отмеченной также и в случае поликарбонатов [104].

На основе 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этоксигидрида получены полиарилаты, чувствительные к УФ-излучению (122, 123), электретные [124] и окрашенные полиарилаты [125].

Попытки использования синтезированных полиарилатов в качестве пигментированных и непигментированных покрытий [126] для защиты трубопроводов, транспортирующих горячие жидкости при 150—200° С, показали, что через 2 года эксплуатации эти покрытия сохраняют прекрасные термические и химические характеристики, а также хорошую адгезию к металлическим поверхностям.

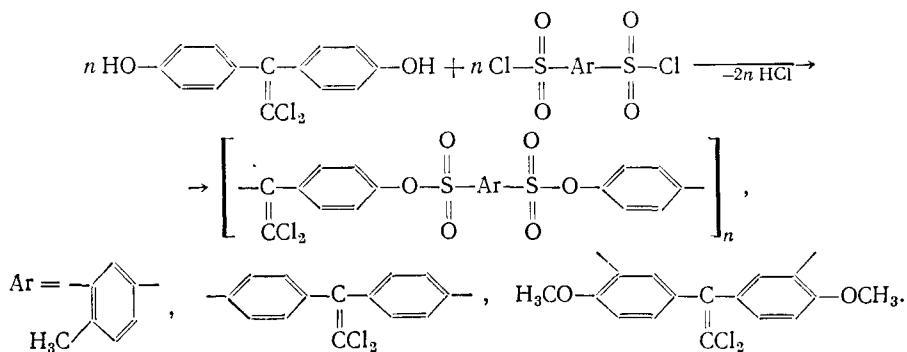
Рассматриваемые полиарилаты могут также использоваться в качестве конструкционных материалов для изготовления деталей электротехнического и радиотехнического назначения.

Наряду с *бис*-фенольными производными хлорала и ДДТ для получения полиарилатов были использованы дихлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот — 4,4'-бензофенондикарбоновой и 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этоксигидрида этилена, также являющихся производными хлорала:



Поскольку полиарилаты на основе дихлорангидрида 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты были подробно рассмотрены ранее [113], основное внимание в рамках данного обзора было уделено полимерам на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этолена [118, 127—133]. Эти полимеры были получены методами межфазной поликонденсации [127, 128] и акцепторно-катализитической поликонденсации [118, 128—131]. Согласно [118, 127—133], синтезированные полиарилаты хорошо растворяются в метиленхлориде, хлороформе, тетрахлорэтане, ТГФ и др. растворителях. Поливом из растворов в хлороформе на основе этих полимеров были получены пленки, характеризующиеся высокой огнестойкостью и длительной работоспособностью при температурах 200°С. Согласно [133], 1,1-дихлорэтиленовая группировка оказывает положительное влияние на термические характеристики полиарилатов.

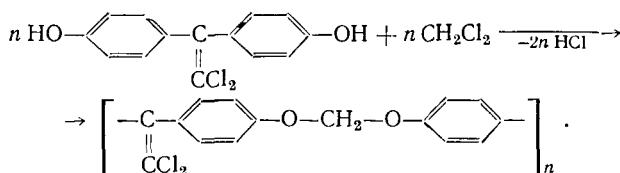
Наряду с полиарилатами значительное внимание исследователей привлекли полисульфонаты, получаемые взаимодействием *bis*-фенолов с дисульфохлоридами; при этом по меньшей мере один из сомономеров являлся производным хлоралля, или ДДТ. В частности, взаимодействием 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этолена с различными дисульфохлоридами, осуществленным в условиях межфазной поликонденсации с применением катализаторов межфазного переноса, были получены полисульфонаты со сравнительно высокими молекулярно-массовыми характеристиками [108, 117, 134, 135].



Полисульфонаты превосходят соответствующие полиарилаты в первую очередь по растворимости; в ряду полимеров, представленных схемой [37], наилучшей растворимостью характеризуется полисульфонат на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3-хлорсульфонил-4-метокси)этолена; этот полимер хорошо растворяется в ацетоне, циклогексаноне и ксилоле [134], что обусловлено наличием в нем метоксильных орто-заместителей и мета-фениленовых циклов в основных цепях макромолекул. Наиболее высокомолекулярные полисульфонаты получаются при использовании хлористого или бромистого триэтилбензиламмония в качестве катализатора межфазного переноса. При этом полисульфонаты образуют пленки, характеризующиеся высокой огнестойкостью вследствие наличия в полимерах большого количества хлора и серы. Пленкообразующие свойства полисульфонатов существенно улучшаются при замене части дисульфохлорида на изофталоилхлорид (20 мол. %) или терефталоилхлорид (30 мол. %) [136]. Термическое разложение модифицированных таким образом полисульфонатов начинается при 330°С; модификация улучшает адгезионные свойства полисульфонатов, растворимость в доступных органических растворителях, стойкость к действию кислот и щелочей, эластические свойства. Механические свойства модифицированного полисульфоната не изменяются при температуре ~180 °С.

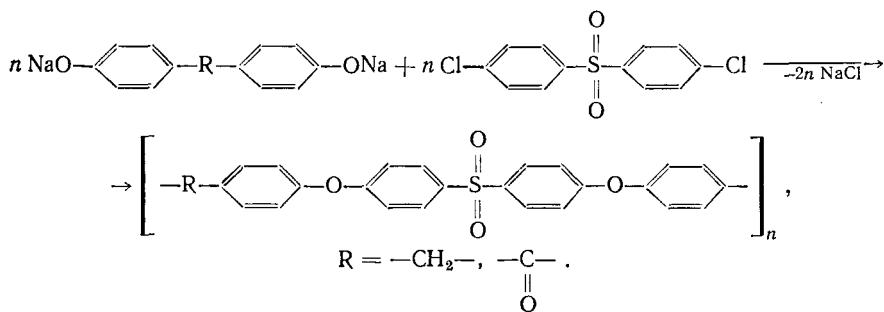
Наряду с синтезом различных типов сложных полиэфиров производные хлоралля и ДДТ были успешно использованы для получения простых полиэфиров. Так, 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этолен был применен

для получения полиформалей — продуктов конденсации *bis*-фенолов с метиленхлоридом [137]:

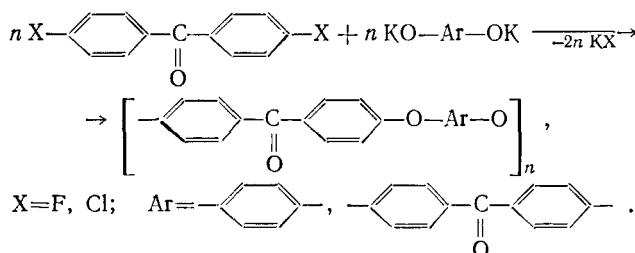


Синтез полиформала был осуществлен взаимодействием 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена с метиленхлоридом в N-метил-2-пирролидоне (МП) в присутствии NaOH [137]. Полученный таким образом полиформаль содержал 10—15% циклических олигомеров. Сопоставление характеристик полученного полиформала с характеристиками аналогичного полимера, полученного из *bis*-фенола-А, показало, что они сравнимы по механическим свойствам, однако, система, содержащая 1,1-дихлорэтиленовую группу, более теплостойка (~ на 25°C) и более огнестойка. Температура стеклования полиформала, полученного на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена, составляет 120°C, а кислородный индекс его равен 43.

Первые попытки синтеза полностью ароматических простых полиэфиров с использованием в качестве мономеров производных хлораля и ДДТ были связаны с разработкой процессов взаимодействия 4,4'-дихлордифенилсульфона с различными *bis*-фенолами [138, 139] и, в частности, с 4,4'-диоксидифенилметаном и 4,4'-диоксибензофеноном:

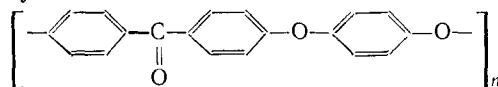


Более поздние исследования в этой области связаны с использованием в качестве *bis*-фенола 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-оксифенил)этилена [140, 141]. В ряду этих полимеров большее внимание исследователей привлекли системы на основе 4,4'-диоксибензофенона, характеризующиеся температурой стеклования ( $T_{ct}$ ), равной 205°C. Еще больший интерес привлекла возможность использования производных хлораля и ДДТ в качестве дигалогенных компонентов реакции. В частности, значительный интерес представляют простые полиэфиры на основе 4,4'-дихлор и 4,4'-дифторбензофенона [142, 143]. Эти полимеры получаются в соответствии со схемой [144—146]:



Кристалличность образующихся полимеров, называемых полиэфирокетонами, определяет необходимость их синтеза при высоких (до 335°C) температурах в среде таких растворителей, как сульфолан [144] и ди-

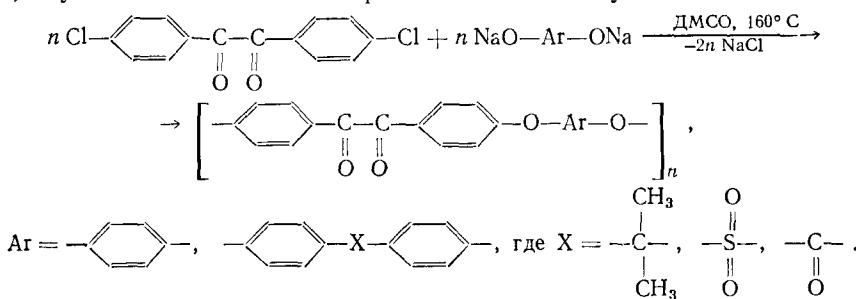
фенилсульфон [145]. Один из представителей этого класса полимеров, отвечающий формуле



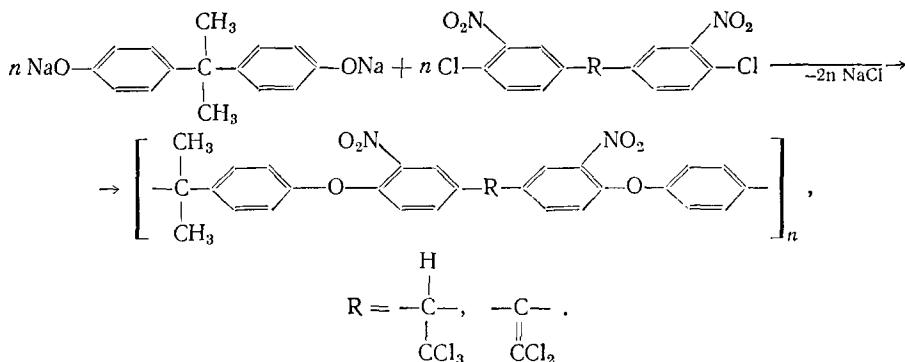
и характеризующийся  $T_{ct}$ , равной  $145^\circ\text{C}$  и температурой плавления ( $T_{пл}$ )  $334^\circ\text{C}$ , был внедрен фирмой ICI в 1982 г. [143].

При использовании в качестве диольного компонента реакции 4-оксио-фенола получены политиоэфиркетоны [147] — кристаллические полимеры с  $[\eta] \geq 0,4$  дL/g, имеющие высокие термо-, химстойкость и механические свойства, а при использовании *n*-димеркаптобензола — полисульфидкетоны [148], обладающие высокими термическими характеристиками.

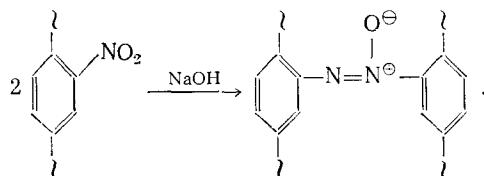
Попытка использования в качестве дигалогенного компонента реакции такого производного ДДТ, как 4,4'-дихлорбензил [149], привела к получению олигомерных простых полиэфиров, что, согласно [149], является следствием пониженной реакционной способности 4,4'-дихлорбензила, обусловленной некoplanарностью его молекул.



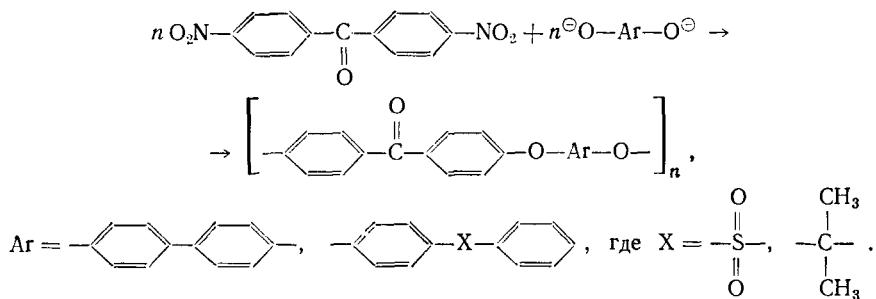
Весьма низкомолекулярные полимеры были получены при взаимодействии бис-фенола-А с 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-хлорфенил)этиленом и 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-хлорфенил)этаном [91, 150]; синтез высокомолекулярных полиэфиров удалось осуществить лишь в результате активации атомов хлора введением в мономеры нитрозаместителей [91, 150]:



Следует отметить, однако, что проведение поликонденсации при высоких температурах (более  $80^\circ\text{C}$ ) приводит к образованию нерастворимых продуктов. Согласно [91], это является следствием побочных реакций с участием нитрогрупп — например, их сочетания в щелочной среде с образованием азоксильных межмолекулярных «шивок»:

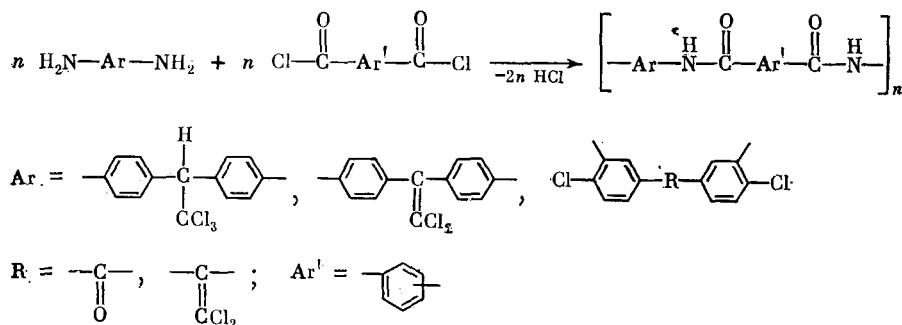


Альтернативный процесс нуклеофильного ароматического нитрозамещения [151] привел к получению высокомолекулярных незамещенных ароматических простых полиэфиров на основе производных хлораля: при взаимодействии 4,4'-динитробензофенона с бис-фенолятами щелочных металлов в условиях нуклеофильного ароматического нитрозамещения:



были получены полиэфирокетоны с  $\eta_{\text{прив}}$  растворов в Н-МП, равным 1,07–1,32 дл/г [152]. Синтезированные полиэфирокетоны хорошо растворимы в ДМФА, ДМАА и МП. Для них характерны температуры плавления, равные 195–255°C, лежащие значительно ниже температуры их разложения. Эти обстоятельства определяют возможность получения на основе полиэфирокетонов материалов, характеризующихся высокой термостойкостью.

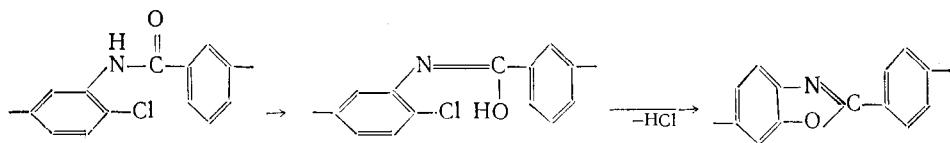
Ароматические полиамиды были получены как на основе диаминов — производных хлораля и ДДТ [153–156]:



так и на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)-этилена [157–159].

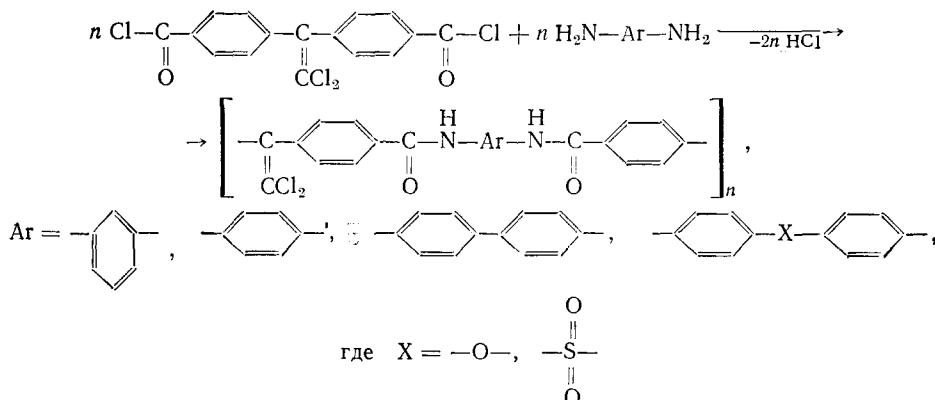
Начальные исследования по синтезу полиамидов на основе диаминов — производных хлораля и ДДТ — проводились с использованием 1,1,1-трихлор-2,2-ди(*n*-аминофенил)этана и 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-аминофенил)этилена [153–154] в условиях поликонденсации в растворе [153] и межфазной поликонденсации [154]. При этом были получены сравнительно высокомолекулярные и огнестойкие, однако, плохо растворимые полимеры. Переход к менее симметрично построенным диаминам — 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенону и 1,1-дихлор-2,2-ди(3-амино-4-хлорфенил)этilenу [155, 156] — предопределил возможность получения полиамидов с улучшенной растворимостью в органических растворителях. Детальное изучение зависимости основных характеристик полиамидов от их строения [155, 156] показало, что полимеры с 1,1-дихлорэтilenовыми группами растворяются несколько лучше, чем системы с карбонильными группами в основных цепях макромолекул, а введение хлора в ароматические ядра сообщает полимерам большую огнестойкость, чем введение такого же количества хлора в виде дихлорэтilenовых групп. Полиамиды, содержащие карбонильные группы, менее огнестойки по сравнению с аналогичными системами, содержащими 1,1-дихлорэт-

леновые группы, но более тепло- и термостойки по сравнению с последними. Интересной особенностью полиамидов, содержащих атомы хлора в качестве орто-заместителей к амидным группам, является их способность к внутримолекулярному дегидрохлорированию при повышенных ( $>300^\circ\text{C}$ ) температурах, приводящему к образованию бензоксазольных циклов [160, 161]:



В целом, рассматриваемые полиамиды представляют определенный практический интерес, обусловленный доступностью исходных соединений и комплексом ценных свойств полимеров.

Весьма интересны с практической точки зрения и полиамиды на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этилена [157—159], полученные в соответствии со схемой:



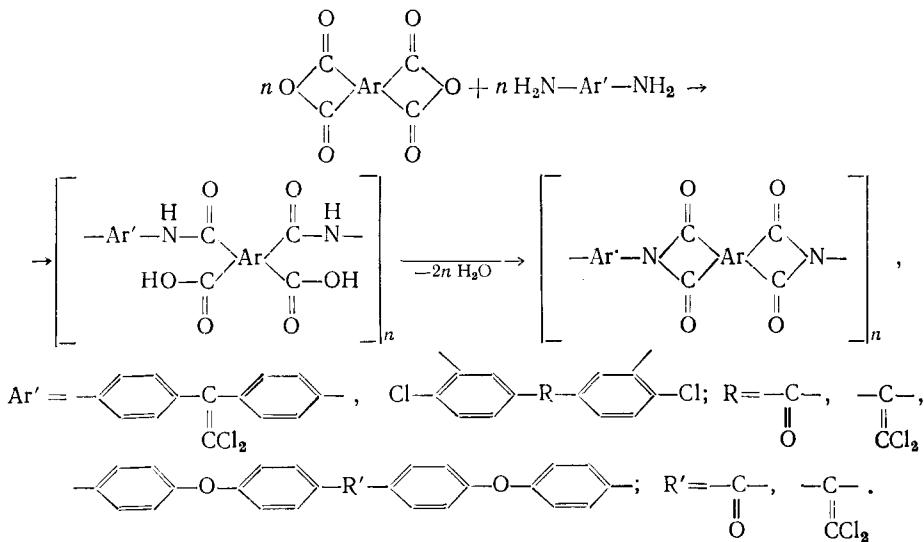
с применением методов низкотемпературной поликонденсации в растворе [157] и эмульсионной поликонденсации [159].

Полученные полиамиды — высокомолекулярные полимеры, хорошо растворимые в ДМАА и МП, ограниченно — в ДМФА, гексаметилфосфорамиде (ГМФА), пиридине. Все они обладают относительно высокими тепло- и термостойкостью — их температуры размягчения достигают  $310^\circ\text{C}$ , а температуры потери 10% массы  $360$ — $405^\circ\text{C}$ . Высокое содержание хлора в полиамидах ( $\sim 13$ — $18\%$ ) определяет самозатухаемость этих систем. Пленки, полученные на их основе, по прочности не уступают пленкам на основе полиамида типа «Фенилон». Особенно перспективным представляется полиамид, полученный с использованием *мета*-фенилендиамина и известный под названием «Днепролон-М» [158].

В последние годы значительное внимание исследователей привлекло использование производных хлорала и ДДТ для получения линейных гетероциклических полимеров.

В ряду последних наибольшее распространение имеют ароматические полиимиды [1], причем многие из них были получены на основе таких соединений как 4,4'-диаминобензофенона, 4,4'-диаминодифенилметан и т. д., т. е. мономеров, которые, как было показано выше, могут быть получены из хлорала и ДДТ. Поскольку методы получения и свойства подобных полимеров детально рассмотрены в [1], в рамках данного обзора основное внимание уделено полимерам, не описанным ранее. Полиимиды на основе ароматических диаминов — производных хлорала и ДДТ — были получены мягким взаимодействием их с диангидридами тетракарбоновых кислот в диполярных апротонных растворителях с по-

следующей катализитической имидизацией поли(*o*-карбокси)амидов в соответствии со схемой:



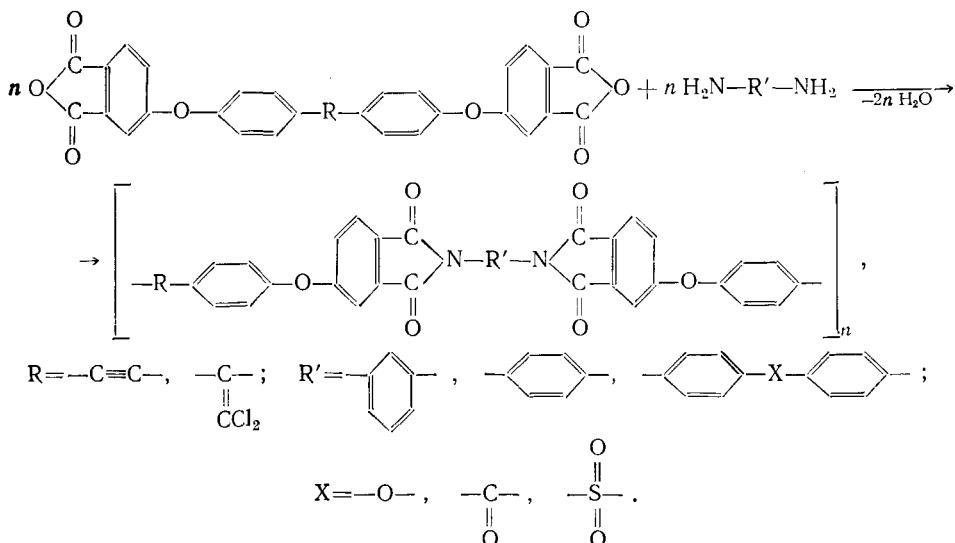
В ряде работ [155, 162] в качестве диаминов были использованы такие производные хлораля и ДДТ, как 1,1-дихлор-2,2-ди(4-аминофенил)-этилен [162], 3,3'-диамино-4, 4'-дихлорбензофенон и 1,1-дихлор-2,2-ди(3-амино-4-хлорфенил)этилен [155]. В качестве сомономеров этих диаминов использованы наиболее распространенные *бис*-фталевые ангидриды — пиromеллитовой, бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой и дифенилсульфон 3,3',4,4'-тетракарбоновой кислот. Полимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-аминофенил)этилена получены в виде сравнительно высокомолекулярных ( $\eta_{\text{прив}} = 1,0 \div 1,4 \text{ дL/g}$ ) теплостойких ( $T_{\text{разм}} > 280^\circ\text{C}$ ) и огнестойких [кислородный индекс (КИ) = 36  $\div$  40] систем, характеризующихся, однако, растворимостью только в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и смеси тетрахлорэтан (ТХЭ) — фенол (3 : 1). Переход от этих полимеров к полиимидам на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов [155] привел, по аналогии с подобным изменением структуры в полииамидах (см. выше), к получению систем с существенно лучшей растворимостью в органических растворителях. Анализ зависимости свойств этих полимеров от их строения показал, что наилучшей растворимостью и огнестойкостью характеризуются полиимиды на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3-амино-4-хлорфенил)-этилена, и наибольшие термические характеристики присущи полиимидам на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенона. Улучшенная перерабатываемость подобных полимеров в изделия определяется не только их растворимостью в органических растворителях, но и сравнительно мягкими условиями прессования. Наиболее жесткоцепные полиимиды этого типа — полипиromеллитимиды, — перерабатывающиеся прессованием при температуре, превышающей  $350^\circ\text{C}$ , ведут себя в этих условиях как термореактивные системы; при прессовании протекают процессы межмолекулярного элиминирования  $\text{HCl}$ , в результате чего образуются «сшитые» структуры, характеризующиеся повышенной теплостойкостью.

Для получения полиимидов были использованы диамины, содержащие простые эфирные связи и другие группы, например, 4,4'-ди(*n*-аминофенокси)бензофенон [84]. Полученные на основе этого мономера полиимиды — высокомолекулярные кристаллические системы, сходные по структуре с полимерами, рассматриваемыми как перспективные пленочные и конструкционные материалы [163, 164].

Ароматические тетраамины — производные ДДТ — и, в частности, 3,3',4,4'-тетрааминобензофенон, были использованы для получения полиимидов, содержащих N-фталымидные орто-заместители [165]. Процесс получения подобных полиимидов сводится к обработке тетрааминов двукратными мольными количествами циклических ангидридов дикар-

боновых кислот и эквимолярными количествами диангидридов тетракарбоновых кислот с последующей катализитической имидизацией полученных таким образом форполимеров. Различие в нуклеофильности реакционных центров ароматических тетрааминов дает возможность варьировать изомерный состав полиимидов путем изменения последовательности введения моно- и диангидридов в реакцию [165]. При использовании в качестве исходных соединений 3,3'-4,4'-тетрааминобензофенона, фталевого ангидрида и различных *bis*-фталевых ангидридов получены полиимиды, содержащие N-фталимидные орто-заместители; эти полимеры обладают хорошей растворимостью в амидных и фенольных растворителях в сочетании с высокими термо- и теплостойкостью, мало чем отличаясь в этом плане от полиимидов на основе других ди(*o*-фенилендиаминов) [165]. Принципиально иные результаты были получены при использовании в качестве исходного тетраамина 3,3'-диамино-4,4'-ди(*n*-аминофенокси)бензофенона [93]. При синтезе полиимидов с первоначальным введением фталевого ангидрида получаются полимеры с преимущественным содержанием N-(*n*-фенокси)фталимидных орто-заместителей. Эти полиимиды обладают уникальной для полимеров этого класса растворимостью в ДМФА, ДМАА, МП, ГМФА, ДМСО, фенольных растворителях, тетрахлорэтане, хлороформе и циклогексаноне. Температуры размягчения этих полимеров составляют 245—290°C, а температуры 10%-ной потери массы, определенные методом ДТГА, составляют 440—490°C.

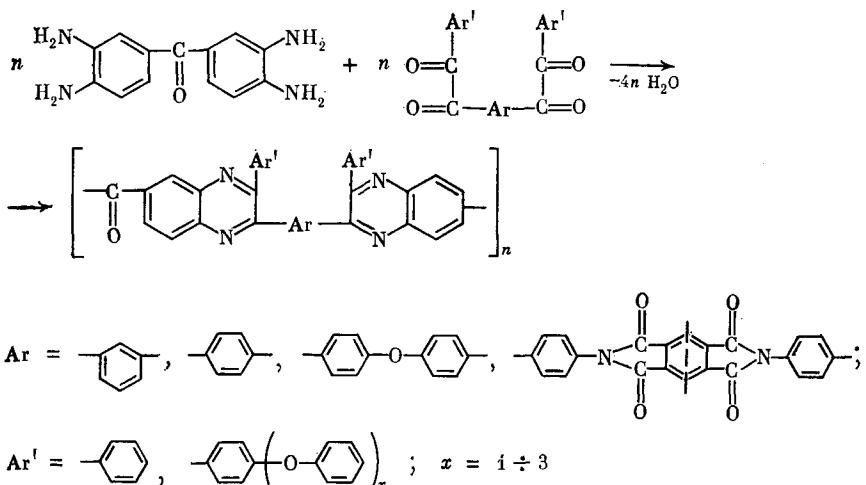
Ряд полиимидов был получен и на основе нетрадиционных диангидридов тетракарбоновых кислот, относящихся к производным хлораля и ДДТ. Так, в работе [81] описан синтез полиимидов на основе диангидридов ди(*o*-дикарбоксифенилоксифенил)ацетилена и ди-1,1(*o*-дикарбоксифенилоксифенил)-2,2-дихлорэтилена, введенных во взаимодействие с ароматическими и алифатическими диаминами в органических растворителях, или в расплаве, в соответствии со схемой:



Наиболее детальному изучению подверглись полимеры на основе *m*-фенилендиамина, обладающие  $T_{\text{ct}}$ , равными 219—247°C, температурами начала термодеструкции 470÷500°C (на воздухе) и 470÷545 (в  $\text{N}_2$ ), КИ 45—56 и коксовыми остатками, равными 64—73%.

Значительное внимание исследователей привлекли полихиноксалины на основе производных ДДТ, и, в первую очередь, на основе 3,3',4,4'-тетрааминобензофенона [166—170], взаимодействие которого с различными *bis*-( $\alpha$ -дикетонами) было осуществлено в соответствии со схемой. В обычных условиях [167] синтеза полихиноксалинов — низкотемпературной поликонденсацией в среде протогенных растворителей, или в присутствии протогенных добавок — были получены высокомолекулярные

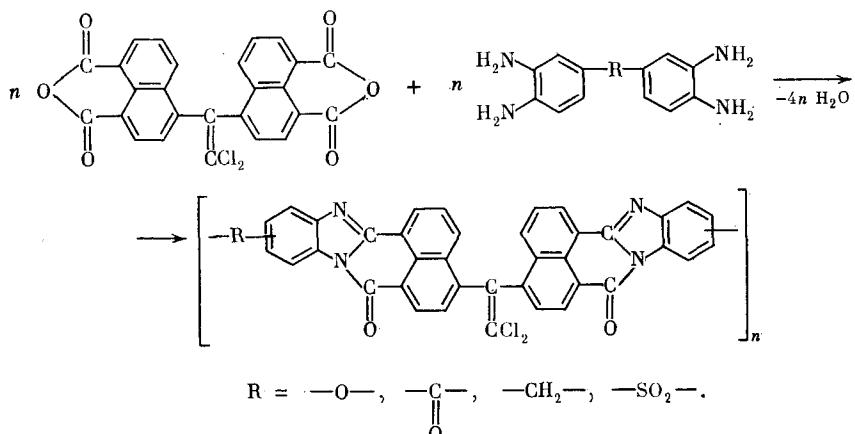
Схема



полимеры, на 10—25°C превосходящие по теплостойкости аналогичные системы на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида, обладающие высокой термостойкостью в условиях динамического и изотермического ТГА, и, в то же время, хорошо растворяющиеся в фенольных и хлорированных растворителях, что определяет легкость их переработки в изделия. В частности на их основе были получены прочные пленки, теряющие, в зависимости от структуры и времени термостарения при 316°C, от 5,8 до 31,2% исходной массы.

На основе полифенилхиноксалинов, синтезированных из 3,3',4,4'-тетрааминонобензофенона, были получены углепластики и клеи, способные длительно эксплуатироваться при 316°C и превосходящие по сохранению прочностных характеристик в процессе термостарения аналогичные системы на основе 3,3'-диаминонбензидина [168, 169].

Наконец, производные хлораля и ДДТ использованы рядом исследователей и для получения лестничных полигетероариленов, в ряду которых наиболее подробному изучению подверглись полинафтоиленбензимидазолы. Полимеры этого типа были, в частности, получены взаимодействием диангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(4,5-дикарбоксинафтил)этоксиса с бис-(*o*-фенилендиамины) в фенольных растворителях (фенол, *m*-крезол), предпочтительно с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора.



Характерной особенностью полученных таким образом полинафтоиленбензимидазолов является хорошая растворимость не только в кислотных, но и в фенольных растворителях, что определяет их улучшенную перерабатываемость в изделия.

Приведенный в данном обзоре перечень направлений использования производных хлораля и ДДТ для получения новых полимеров и материалов на их основе свидетельствует об исключительно интересных возможностях развития этой области. Легкость превращения производных хлораля и ДДТ по центральным группировкам, по функциональным группам ароматических ядер и т. д. позволяет получить большое количество разнообразных мономеров, которые, в свою очередь, определяют ценный комплекс свойств полимеров на их основе. Возможность получения на основе доступного сырья высокомолекулярных соединений с повышенными термо- и огнестойкостью в сочетании с улучшенной растворимостью и перерабатываемостью полимеров, может явиться серьезным стимулом для интенсификации работ в рассмотренном направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В.//Термостойкие полимеры. М.: Химия, 1969.
2. Luknitskii F. I.//Chem. Revs. 1975. V. 75. № 3. P. 259.
3. Справочник «Промышленные хлорорганические продукты»/Под ред. Ошина Л. А. М.: Химия, 1978.
4. Мельников Н. Н., Набоков В. А., Покровский Е. А.//ДДТ — свойства и применение. М.: ГНТИХЛ, 1954.
5. Каррер П.//Курс органической химии. Л.: ГНТИХЛ, 1960.
6. Мельников Н. Н., Волков А. И., Короткова О. А.//Пестициды и окружающая среда. М.: Химия, 1977.
7. Поллер З.//Химия на пути в третье тысячелетие. М.: Мир, 1982.
8. Lesiak T., Nowakowski J.//Polimery. 1980. V. 25. № 3. P. 81.
9. Lesiak T., Nowakowski J.//Ibid. 1981. V. 26. № 1. P. 1.
10. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х. и др.//Пластмассы. 1984. № 10. С. 32.
11. Кехарсаева Э. Р. и др.//Там же. 1985. № 2. С. 9.
12. Vogl O.//Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. N. Y.: Wiley and Sons, 1985. V. 1. P. 623.
13. Vogl O. Пат. 3.454.527 США. 1969.
14. Vogl O., Miller H. C., Sharkey W. H.//Macromolecules. 1972. V. 5. № 5. P. 656.
15. Vogl O., Hatada K.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1975. V. B13. P. 609.
16. Vogl O., Brayton W. M. D.//J. Polym. Sci. 1964. A2. № 10. P. 4633.
17. Хатада К. и др.//Высокомолекулярные соединения. 1977. Т. 19А. № 9. С. 1987.
18. Vogl O.//Chemist. 1985. V. 62. № 9. P. 16.
19. Abe A., Tasaki K., Inomata K., Vogl O.//Macromolecules. 1986. V. 19. № 11. P. 2707.
20. Vogl O. Пат. 3.775.371 США. 1973.
21. Hoffmann H., Diehr H. J.//Tetrahedron Lett. 1962. V. 13. P. 583.
22. Wasai G., Iwata T., Kuragano M. et al.//Kogyo Kagaku Zashi. 1964. V. 67. P. 1920.
23. Kubisa P., Corley L. S., Kondo T. et al.//Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. P. 829.
24. Corley L. S., Vogl O.//J. Macromol. Sci. Chem. 1980. V. 14. P. 1105.
25. McCain G. H., Hudgin D. E., Rosen I.//ACS Polymer Prepr. 1965. V. 6. P. 659.
26. Odian G., Hiraoka L. S.//J. Polym. Sci. 1970. A1. V. 8. № 5. P. 1309.
27. Kubisa P., Teshirogi T., Hatada K. et al.//Makromol. Chem. 1980. B. 181. S. 2267.
28. Kubisa P., Corley L. S., Vogl O.//J. Macromol. Sci. Chem. 1980. V. 14. P. 1145.
29. Ladd E. C. Пат. 2.609.402 США//С. А. 1953. V. 47, 11252.
30. Фрейдлина Р. Х., Белявский А. Б.//Докл. АН СССР. 1959. Т. 127. № 6. С. 1027.
31. Фрейдлина Р. Х., Белявский А. Б.//Изв. АН СССР. ОХН. 1961. № 1. С. 177.
32. Бемфорд К. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров/Под ред. Дженикиса А. и др. М.: Мир, 1977.
33. Chattaway F. D., Muir R. J. K.//J. Chem. Soc. 1934. P. 701.
34. Bayer A.//Ber. 1872. B. 5. S. 25.
35. Fisher O.//Ber. 1874. B. 7. S. 1191.
36. Коршак В. В., Русанов А. Л. и др.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 1. С. 131.
37. Ter Meer M.//Ber. 1874. B. 7. S. 1200.
38. Jager E.//Ber. 1874. B. 7. S. 1197.
39. Graef E., Burger A.//J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 2400.
40. Zeidler O.//Ber. 1874. B. 7. S. 1180.
41. Bradlow H. L., Werf C. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 662.
42. Yasue M., Takai Y.//Yukagaku Tasshi. 1957. V. 77. P. 829; С. А. 1957. V. 52. 116.
43. Trojna M., Hubacek J.//Chem. Listy. 1957. V. 51. P. 752.
44. McLaury M. R. et al.//J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 8. P. 2501.
45. Cleveland W. K. S., Webb J. I., Orlando C. M. Пат. 4.117.018. США. 1978.
46. Kinson P. L., Guinn C. B. Пат. 4.073.814 США. 1978.
47. Brand B., Busse-Sundermann S.//Ber. 1942. B. 75. № 12. S. 1819.
48. Cristol S. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 9. P. 1494.
49. Haller H., Bartlett P., Drake N. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 9.
50. Grummitt O., Buck A., Jenkins A.//Ibid. 1945. V. 67. № 1. P. 155.
51. Wichelhaus H.//Ber. 1889. B. 22. S. 988.
52. Conover L. H., Tarbell D. S./J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 8. P. 3586.
53. Bradlow H. L., Werf C. A.//Ibid. 1947. V. 69. № 6. P. 1254.
54. Levine M., Temin S. C.//J. Org. Chem. 1957. V. 22. № 1. P. 85.

55. White W. C., Sweeny T. R./US Public Health Repts. 1945. V. 60. P. 66; С. А. 1945. V. 39, 1676.
56. Chukovskaya E. C., Freidlina R. Kh., Kuz'mina N. A./Synthesis. 1983. № 10. P. 773.
57. Кооредов А. И., Шаугумбекова Ж. С., Казанцев А. В., Захаркин Л. И./Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 7. С. 1534.
58. Кузьмина Н. А. и др./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 6. С. 1443.
59. Tomar S. S., Ray N. K., Mukerjee S. K./Agr. Biol. Chem. 1974. V. 38. P. 1067.
60. Walton W. L./J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 6. P. 1544.
61. Neilands O., Kreieberga J. Пат. 3,935,239 США//С. А. 1976. V. 85, 5370.
62. Успенская И. Н., Моцарев Г. В./Хим. пром-сть. 1975. № 3. С. 181.
63. Wilson H. F., Craig W. E. Пат. 2,812,280 США//С. А. 1958. V. 52, 7357.
64. Barry G. T., Boyer R./Can. J. Res. 1943. V. 26B. P. 518.
65. Voegtl W., Muhr H., Läuger P./Helv. Chim. acta. 1954. V. 37. № 6. P. 1627.
66. Lesiak T., Nowakowski J. Пат. 216,194 ПНР. 1979.
67. Porejko S., Brzozowski Z. K., Maczynski S., Wielgosz Z. Пат. 48,893 ПНР. 1964.
68. Porejko S. at al./Chim. et Ind. 1964. V. 92. № 3. P. 243.
69. Porejko S., Wielgosz Z./Polimery. 1968. V. 13. № 2. P. 55.
70. Новаковски Е./Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. № 7. С. 1482.
71. Brzozowski Z. K., Żurakowska B. IUPAC Macro-83. Bucharest, 1983. VII-26. P. 343.
72. Kirkwood S., Phillips P. H./J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 4. P. 934.
73. Миронов Г. С., Устинов В. А., Фарберов М. И./Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. № 7. С. 1509.
74. Forest J., Stephenson O., Waters W. A./J. Chem. Soc. 1946. № 5. P. 333.
75. Backeberg O. G., Marais J. L. O./Ibid. 1945. V. 54. № 11. P. 803.
76. Дорофеев В. Т., Соколенко В. Н. А. с. 793,989 СССР//Б. И. 1981. № 1. С. 92.
77. Хараев А. М., Кехарсаева Э. Р., Шустов Г. Б., Дорофеев В. Т./Поликонденсационные процессы и полимеры Нальчик: Изд-во КБГУ, 1984. С. 51.
78. Дорофеев В. Т., Матиншян А. А., Мордзон М. Г., Григорян С. Г./Реактивы и особы чистые вещества. М.: НИИТЭХим, 1980. Вып. 6.
79. Lesiak T., Nowakowski J. Пат. 219,827 ПНР. 1979.
80. Clayton B. G., Williams F. G. Пат. 3,944,517 США//РЖХим. 1976. 22C322.
81. Clayton B. G., Williams F. G. Пат. 3,956,222 США//1976. V. 946. № 2.
82. Takekoshi T., Kochanowski J. E., Manello J. S., Webber M. J./J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 6. P. 1759.
83. Jedlinski Z., Gaik U., Kowalski B. Пат. 131,685 ПНР//РЖХим. 1986. 18C554.
84. Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалитадзе Ю. Н., Махарашили Н. З./Высоко-молекуляр. соединения. 1988. Т. 30Б. № 3. С. 114.
85. Lesiak T., Nowakowski J./J. prakt. Chem. 1979. B. 321. № 6. S. 921.
86. Montagne P./Ber. 1915. B. 48. № 10. S. 1027.
87. Burger A., Graeff E., Bailey M. S./J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 9. P. 1725.
88. Вороненков В. В., Лазурин Е. А./Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. № 8. С. 1764.
89. Миронов Г. С., Будний И. В., Черняковская К. А., Фарберов М. И./Там же. 1972. Т. 8. № 3. С. 597.
90. Устинов В. А., Миронов Г. С., Копейкин В. В. и др./А. с. 529,149 СССР//С. А. 1976. V. 85, 192378.
91. Adam G. A., Husein N./Brit. Polym. J. 1979. P. 190.
92. Consonna F./Gazz. Chim. Ital. 1904. V. 34. P. 374.
93. Коршак В. В. и др./Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 2. С. 367.
94. Шнелл Г./Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967.
95. Смирнова О. В., Ерофеева С. Б./Поликарбонаты. М.: Химия, 1972.
96. Коршак В. В., Виноградова С. В./Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
97. Fox D. W./Encyclopedia of Chemical Technology. 1982. V. 18. N. Y.: Wiley and Sons, P. 479.
98. Fox D. W./ACS Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 474.
99. Dobkowski Z., Krajewski B., Wielgosz Z./Polimery. 1970. V. 15. № 8. P. 428.
100. Sobczewski Z., Wielgosz Z./Plast. und Kautsch. 1968. B. 15. S. 176.
101. Sobczewski Z., Wielgosz Z., Janicka K./Ibid. 1969. B. 16. S. 99.
102. Boromowska Z., Wielgosz Z./Polimery. 1970. V. 15. P. 12.
103. Porejko S., Wielgosz Z./Ibid. 1971. V. 16. P. 495.
104. Prejko S., Wielgosz Z./Ibid. 1972. V. 17. P. 76.
105. Boromowska Z., Wielgosz Z./Ibid. 1975. V. 20. P. 1.
106. Cleveland W. K. S., Webb I. L., Orlando C. M. Пат. 4,117,018 США. 1978.
107. Factor A., Orlando C. M./J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 2. P. 579.
108. Brzozowski Z. K./Polimery. 1984. V. 29. P. 415.
109. Sannes K. N., Factor A. Пат. 4,118,370 США. 1978.
110. Cornahan J. C., Colley A. M./ACS Polym. Prepr. 1972. V. 20. № 2. P. 353.
111. Nelson G. L., Hixson E. J., Denike E. P./J. Combust. Toxicol. 1978. V. 5. P. 222.
112. Hilado C. J., Slattengren C. L., Fryst A. et al./J. Combust. Toxicol. 1976. V. 3. P. 270.
113. Коршак В. В., Виноградова С. В./Полиарилаты. М.: Наука, 1964.
114. Brzozowski Z. K., Kielkiewicz J., Gozlawski Z./Angew. Makromol. Chem. 1975. B. 44. S. 1.
115. Kielkiewicz J., Porejko S./Ibid. 1979. B. 78. S. 75.
116. Brzozowski Z. K., Kaczorowski J., Traczewski C./Prepr. Int. Symp. Macromolek. Helsinki, 1972. V. 4. Sec. 3. P. 373.
117. Brzozowski Z. K./XXXI IUPAC Macromolecular Symp. Merseburg (GDR) 1987. Microsymp. I. Abstracts. P. 60.

118. Хараев А. М. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. A28. № 6. С. 1325. 1986. Т. A28. № 6. С. 1325.
119. Brzozowski Z. K., Kielkiewicz J., Porejko S., Kaczorowski J. Пат. 3.887.522 США. 1975.
120. Brzozowski Z. K., Kielkiewicz J., Porejko S., Kaczorowski J. Пат. 1.384.975 Великобритания. 1975.
121. Brzozowski Z. K., Petrus J., Dubczynski J.//J. Macromol. Sci. Chem. 1979. V. A13. № 7. P. 887.
122. Brzozowski Z. K.//Chem. Prumysl. 1976. V. 26. P. 315.
123. Brzozowski Z. K., Jozwik B.//J. Photochim. 1986. V. 35. № 3. P. 341.
124. Brzozowski Z. K., Kielkiewicz J., Bukat K. et al.//II Internat. Conf. Simp. 1979. 3B.
125. Brzozowski Z. K., Kielkiewicz J., Goslanka K.//Plast. und Kautsch. 1979. B. 26.
126. Brzozowski Z. K., Porejko S., Kaczorowski J., Kielkiewicz J. Пат. 3.856.558 США. 1975.
127. Микитаев А. К. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25Б. № 12. С. 916.
128. Хараев А. И., Кехарсаева Э. Р., Шустов Г. Б., Дорофеев В. Т.//Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1984. С. 51.
129. Плясовская С. В., Воронина М. А., Хохлявина Л. Д.//Вопросы химии и химической технологии. 1983. Т. 72. С. 43; С. А. 1984. V. 101, 171863.
130. Хараев А. М. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28A. № 6. С. 1325.
131. Микитаев А. К. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26A. № 6. С. 1207.
132. Кехарсаева Э. Р., Микитаев А. К., Шустов Г. Б. и др.//Пласт. массы. 1985. № 7.
133. Таова А. Ж., Кошиева Ф. Ф., Хараев А. М., Бетрозова З. М.//Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1985. С. 133; РЖХим. 1986. 14C347.
134. Brozozowski Z. K., Zurakowska B.//IUPAC Macro-83. Bucharest. 1983. VII-26. P. 343.
135. Brzozowski Z. K., Jozwik B., Wojnar K., Priffer P.//Ibid. VII-27. P. 347.
136. Brzozowski Z. K., Kaminski P.//Pr. nauk. Inst. technol. org. i tworzyn sztucz. PW. rocl. 1985. № 39. P. 25. РЖХим. 1986. 15C189.
137. Williams F. J., Hay A. S., Reilles H. M. et al.//New Monomers and Polymers/Eds Culbertson B. M. et al. N. Y.—L.: Plen. Press, 1984.
138. Johnson R. N.//J. Polym. Sci. 1967. A1, V. 5. № 4. P. 1237.
139. Hay A. S.//Adv. Polym. Sci. 1967. V. 4. P. 496.
140. Brzozowski Z. K., Rokicki G., Pogorzelska-Marciniak B.//Angew. Makromol. Chem. 1976. V. 43. P. 59.
141. Brzozowski Z. K., Kielkiewicz J.//Polymery. 1973. V. 18. P. 315.
142. Clendinning R. A., Farnham A. G., Johnson R. N.//ACS Polymer Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 478.
143. Rose J. B.//Ibid. 1986. V. 27. № 1. P. 480.
144. Johnson R. N. et al.//J. Polym. Sci. 1967. A1. V. 5. № 9. P. 2375.
145. Attwood T. A., Dawson P. C., Freeman J. L. et al.//Polymer. 1981. V. 22. P. 1096.
146. Kelsey D. R. Пат. 4.638.944 США//РЖХим. 1987. 17C406.
147. Фукава И., Комэда Х., Сакураи Х. Заявка 61-143 438 Япония//РЖХим. 1987. 12C521.
148. Фукава И., Комэда Х., Сакураи Х. Заявка 61-200127 Япония//РЖХим. 1987. 17C440.
149. Лесяк Т., Новаковски Е.//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22Б. № 7. С. 498.
150. Adam G. A., Husain M. A., Barbooti M. M.//Thermochimica Acta. 1980. V. 37. P. 173.
151. Takekoshi T.//Polymer J. 1987. V. 19. № 1. P. 191.
152. Radtmann E., Schmidt W., Nischk G. E.//Makromol. Chem. 1969. B. 130. S. 45.
153. Brzozowski Z. K., Grabowska-Rostek A., Przybysz Z.//J. Macromol. Sci. Chem. 1981. V. A16. № 7. P. 1193.
154. Brzozowski Z. K., Przybysz Z., Grabowska-Rostek A.//Ibid. 1981. V. A16. № 7.
155. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х. и др.//Тр. X Междунар. микросимп. по поликонденсации. Солнечный Берег (НРБ). 1985. Изд-во Болг. АН, 1986. С. 123.
156. Коршак В. В., Русанов А. Л., Махаришили Н. З., Казакова Г. В.//Пласт. массы. 1987. № 11. С. 18.
157. Дорофеев В. Т., Соколенко В. Н., Олексюк И. А., Середина Л. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20Б. № 10. С. 737.
158. Буря А. И. и др.//Вопр. хим. и хим. технол. 1979. Вып. 57. С. 109.
159. Дорофеев В. Т.//Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23Б. № 12. С. 925.
160. Karydas A. C., Whang W. T., Pearce E. M.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 847.
161. Pearce E. M.//Polym. Prepr. Jap. 1983. V. 32. № 5. P. 975.
162. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27Б. № 3. С. 220.
163. Hergenrother P. M.//Angew. Makromol. Chem. 1986. B. 145/146. S. 323.
164. Hergenrother P. M.//Polymer J. 1987. V. 19. № 1. P. 73.
165. Korshak V. V. et al.//Faserforsch. und Textiltechn. 1978. B. 29. H. 11/12. S. 649.
166. Wrastidlo W., Augl J. M.//Macromolecules. 1970. V. 3. № 5. P. 544.
167. Hergenrother P. M.//J. Macromol. Sci. Rews. 1971. V. C6. № 1. P. 1.
168. Hergenrother P. M.//Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 1779.
169. Hergenrother P. M.//Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. № 5. P. 303.
170. Augl J. M., Duffy J. V.//J. Polym. Sci. 1971. V. A9. P. 1343.