

綜 述

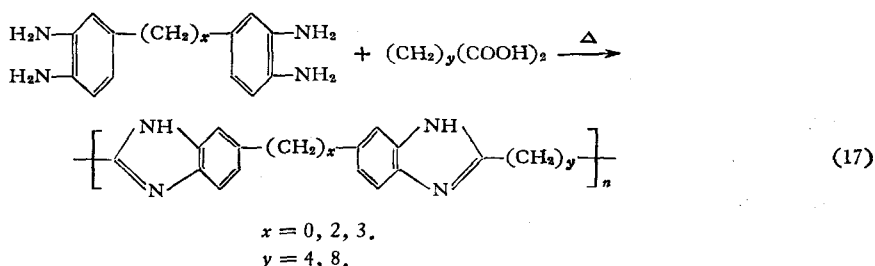
主链中含杂环结构的高分子化合物(續一)

王 葆 仁

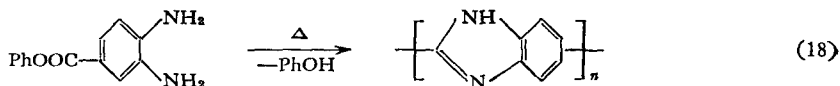
(中国科学院化学研究所)

(二) 聚 咪 唑*

专利文献上, Brinker, Robinson^[19]曾报告以芳族四胺同脂族二酸共热得到可以挤压辗压成型的聚咪唑。它们强度很高,并能耐高温耐老化:

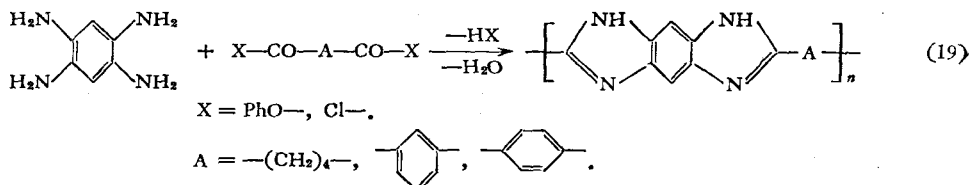


Marvel 及其同工作者^[20-22]首先研究 3,4-二氨基苯甲酸的缩聚,用游离酸或其盐酸盐直接加热,或在催化剂(甲苯磺酸)存在下,或在溶剂(苯酚,二苯醚)中加热,均发生脱羧作用。但以酸的酚酯熔融,可以得到分子量高的聚咪唑:



产物表现良好的热稳定性。

作者等又以 1,2,4,5-苯四胺(均苯四胺)与二元酸的酚酯进行熔融缩聚,或以均苯四胺的盐酸盐与二元酰氯进行界面缩聚,都可以得到苯并二咪唑的聚合物:

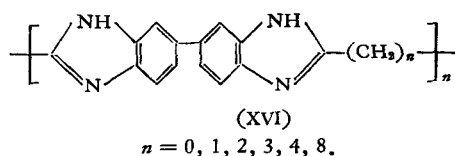


作者等还以 3,4,3',4'-四氨基联苯(简称联苯四胺),与各种二元酸的酚酯相缩聚得

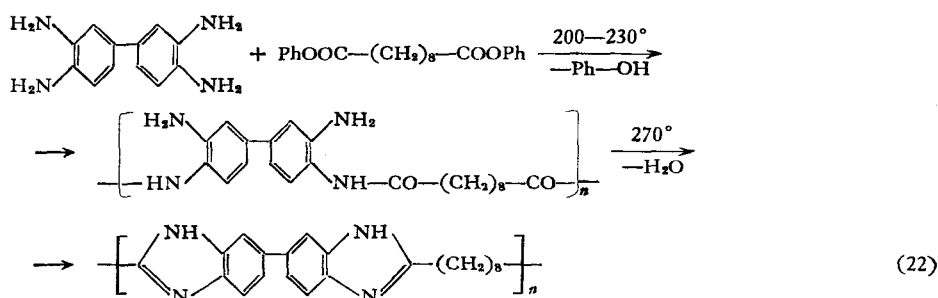
* 主链中含咪唑环的聚合物,本文中简称为“聚咪唑”,作为系统命名并不妥当(以后各章均仿此,不再加注)。

发生变化产生交联。

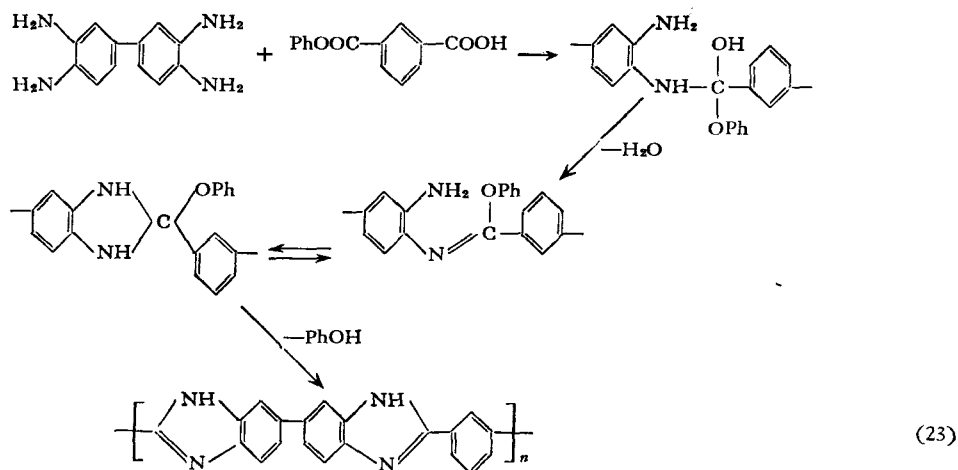
Адрова, Котон 等^[24]也利用酚酯法合成了一系列的脂族聚咪唑:



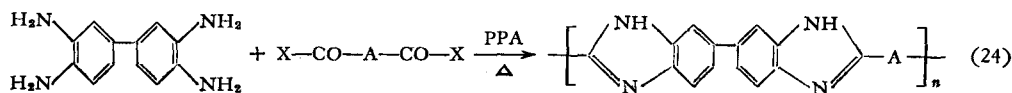
关于聚咪唑形成的反应历程, Коршак 等^[25,26]在不同温度、不同反应时间、不同原料配比等条件下,研究癸二酸二酚酯与联苯四胺的缩聚反应,认为在 200—230° 时先脱酚形成聚氨基酰胺,以后在 270° 时再失水形成聚咪唑:

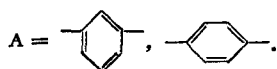
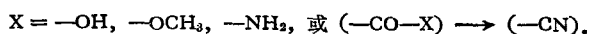


Wrasidlo, Levine^[27]用动力学方法研究间苯二甲酸二酚酯和联苯四胺的反应机理,认为系经过下列过程:

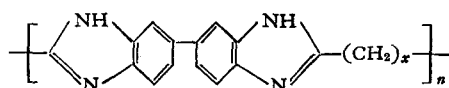


关于合成方法的改进方面, Iwakura 等^[28]开始以联苯四胺的盐酸盐与二元酸的各种衍生物,如甲酯、酰胺、腈等,在多聚磷酸中共热,均可得到高产率的聚咪唑,而以应用二元酸本身最为方便:





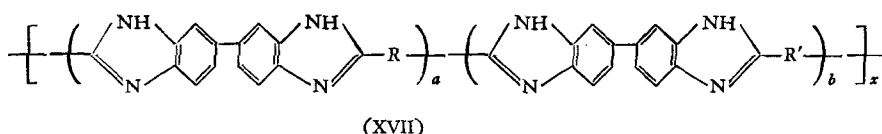
作者等直接用二元酸与联苯四胺在多聚磷酸中共热,制备了一系列的脂族聚咪唑^[29]:



$$x = 4, 7, 8, 11, 20.$$

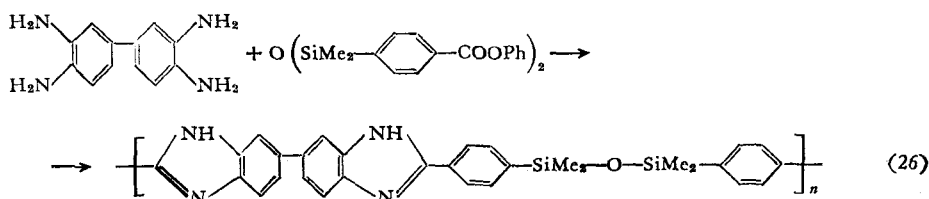
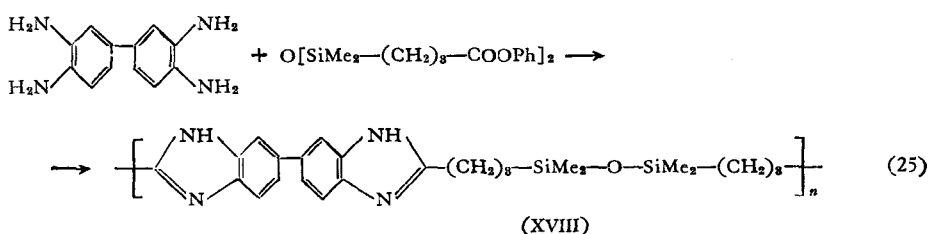
还应用这一方法于 3,4-二氨基苯甲酸得到高产量的聚苯并咪唑^[30](参阅反应 18)。发现这一化合物在 450°C 时不失重。

用两种二元酸同时作用于联苯四胺可以形成共聚咪唑, Plummer, Marvel^[22] 以间苯二甲酸二酐酯和 2,2'-联苯二甲酸二酐酯(4:6)与联苯四胺共缩聚,得到下列共聚咪唑:



Коршак 等^[31]也以不同比例的间苯二甲酸二酐酯和对苯二甲酸二酐酯进行共聚,以及不同配比的癸二酸二酐酯与间苯二甲酸二酐酯或对苯二甲酸二酐酯进行共缩聚,得到一系列的共聚咪唑,它们在 400°C 以下均稳定。

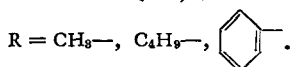
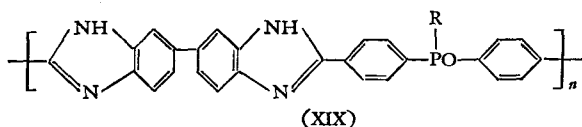
应用含非典型元素的二元酸二酐酯与联苯四胺缩聚,制备元素聚咪唑的工作有: Mulcaney, Marvel^[32] 以含硅二元酸二酐酯合成下列两种聚咪唑:



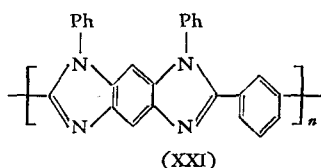
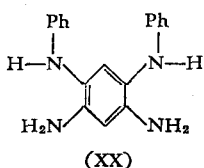
它们都可以成膜,但稍脆;聚合物 (XVIII) 在 280—290°C 12 小时失重 8.3%, 34 小时失重 21%, 稳定性并不高。

Коршак 等^[31]以甲基磷氧二苯甲酸二酐酯与联苯四胺缩聚得到聚合物 (XIX, R =

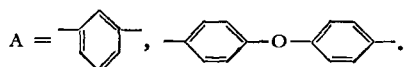
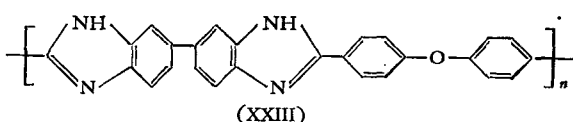
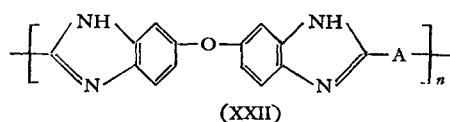
CH₃—)。此物在 500℃ 以前几不失重。徐羽梧等^[33]也合成了三种聚合物 (XIX, R = CH₃—, C₄H₉—, C₆H₅—), 它们均可以成比较脆的膜, 对碱稳定, 对酸稳定性较差。失重以苯基的较好, 在 312℃ 二小时失重 4.4%, 400℃ 一小时继续失重 3.4%。



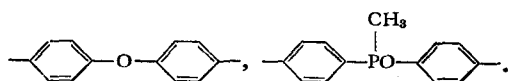
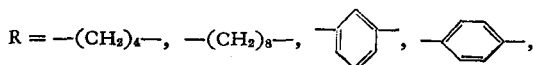
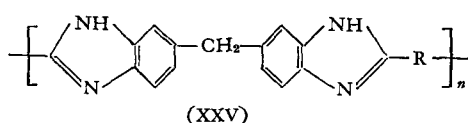
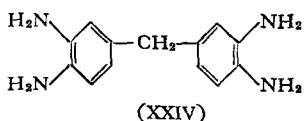
为了提高聚咪唑的耐热性, Vogel, Marvel^[21]把咪唑环N原子上的H以苯基取代, 即以 N, N'-二苯基均苯四胺 (XX) 与间苯二甲酸二酞酯缩聚得到聚合物 (XXI), 发现它的耐热性反较未取代者稍差。可是 Mitsuhashi, Marvel^[34]进行了类似的工作, 以甲基取代得到的聚合物 (XXI, Ph— 换成 CH₃—), 其性能比未取代者为佳, 在 500℃ 时几不失重。



为了增加分子链的柔性, 改进成膜性能, Foster, Marvel^[35]用四氨基二苯醚合成两种聚咪唑 (XXII) 并拟之与聚合物 (XXIII) 相比较, 它们都具有良好的耐热性, 比如聚合物 XXII, (A =), 在 N₂ 中 500℃ 时只失重 5%, 在 900℃ 失重 35%。聚合物 (XXIII) 在 720℃ 时失重 20.1%。

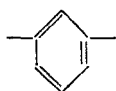


Фрунзе, Коршак 等^[36,37]用四氨基二苯甲烷 (XXIV) 与几种二元酸二酞酯相缩合, 得到两个咪唑环中隔有亚甲基的聚合物 (XXV)。它们的耐热性是: 脂族的在 250℃ 左右开



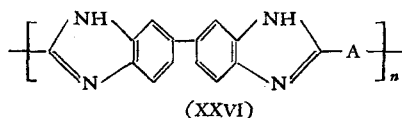
始失重,在 460°C 时分解,芳族的在 400°C 开始失重,在 500°C 时分解。

关于聚咪唑的耐热性, Phillips, Wright^[38] 研究聚间苯联苯并二咪唑 (XXVI, A =



) 在空气中的失重,结果如下:

温度 °C	480	530	560	600	665	680	总失重
失重, %	6.3	0.5	1.3	1.2	0.9	2.6	12.8



Коршак 等^[39] 比较单聚咪唑与共聚咪唑的耐热性,发现单聚咪唑的耐热性比共聚咪唑为好。芳族与脂族共聚咪唑耐热性最差,结果如下:

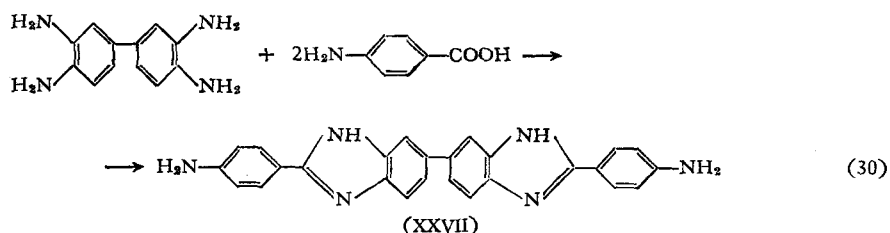
表 4 聚咪唑的耐热性^[39]

聚 合 物 (XXVI) A =	失 重, %			分解温度, °C	急剧失重 温度, °C
	到 550°C	到 600°C	到 650°C		
	6.1	15.2	28.0	520	520
	3.7	9.3	17.7	510	510
+					
0.8 0.2	7.5	14.4	27.1	500	503
0.6 0.4	8.3	13.6	28.3	490	550
0.2 0.8	6.1	13.9	27.4	450	560
+ $-(CH_2)_8-$					
0.2 0.8	14.8	20.0	26.5	480	500
0.5 0.5	13.7	24.9	42.6	400	465
0.8 0.2	6.1	13.9	27.4	445	520
+ $-(CH_2)_8-$					
0.2 0.8	19.5	25.4	38.9	400	475
	10.1	15.9	21.8	520	520

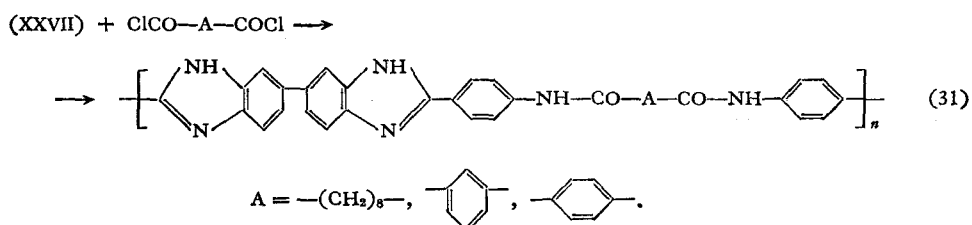
Адрова, Котон 等^[24] 研究脂族聚咪唑在真空中的耐热性,发现脂族聚咪唑在 300°C 时失重并不比芳族者为多,但在 300°C 以上时脂族的聚合物失重突增(表 5)。

表 5 脂族聚咪唑的耐热性^[24]

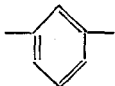
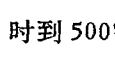
Iwakura 等^[43]合成了一类含咪唑环的聚酰胺,先以对氨基甲酸与联苯四胺反应合成了含咪唑环的二元胺 (XXVII):



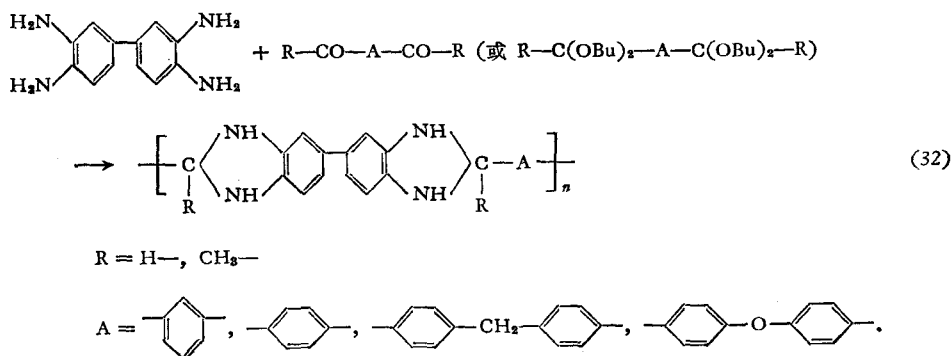
用这一二元胺与二元酰氯在 DMAc 中进行溶液缩聚得到聚酰胺:



这种聚合物,实际上可以看作是聚咪唑和聚酰胺的交替共聚物。它们的耐热性也相当好,

比如 A =  时到 450°C 不失重, A =  时到 500°C 不失重。

含有二氢咪唑环的高分子化合物可以借二元酮与联苯四胺的缩聚反应制得。Адрова, Котон 等人^[44]利用下列反应合成了一系列的聚二氢咪唑:



产物在 400°C 以下失重都不大,但超过 400° 就急剧分解。

含有四氢咪唑环的高分子是从二个在相邻碳原子上的异氰酸基通过环化聚合得到的, King^[45]以二异氰酸基乙烷用氰化钠在 DMF 中进行低温环化聚合,得:

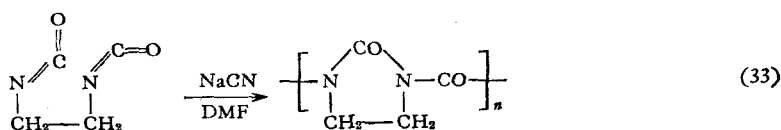
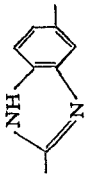
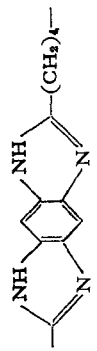
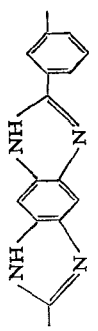
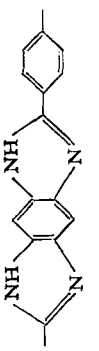
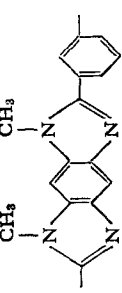
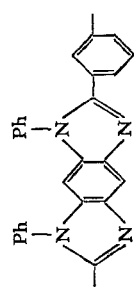
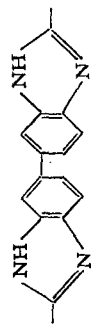
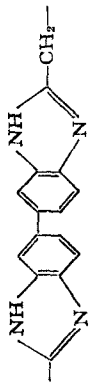
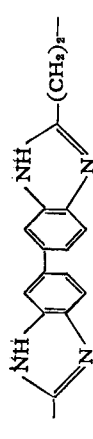
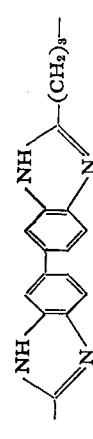
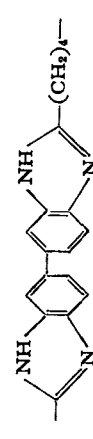
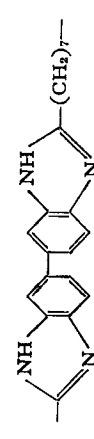
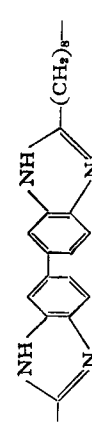
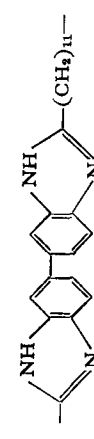
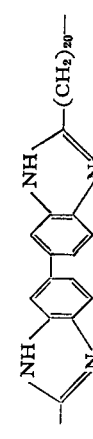
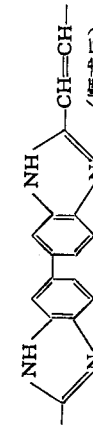
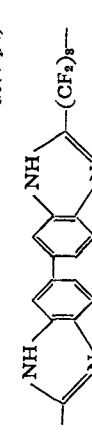
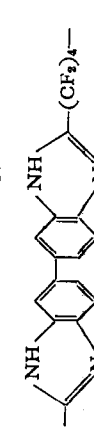
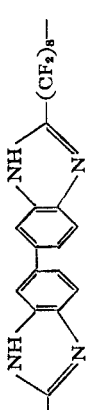
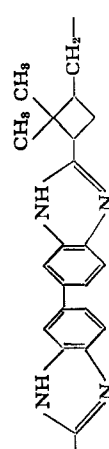
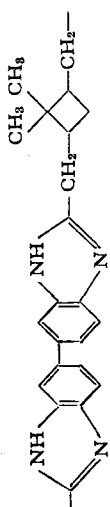
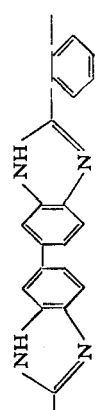
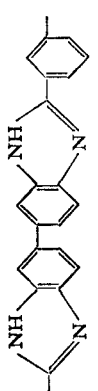
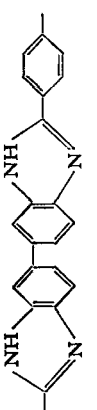
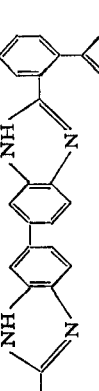
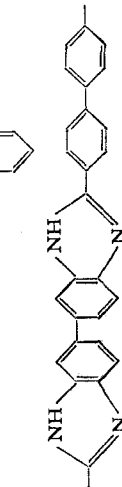


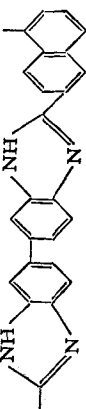
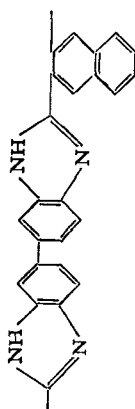
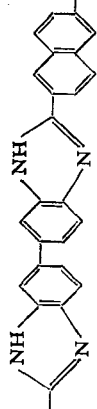
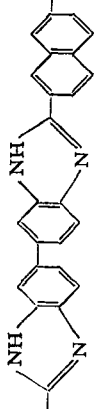
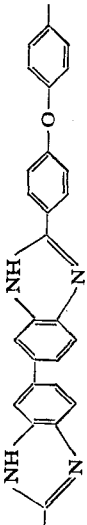
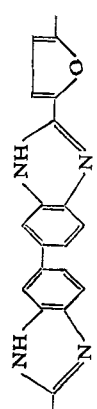
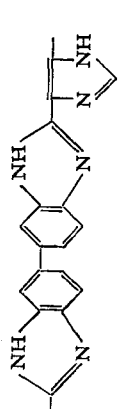
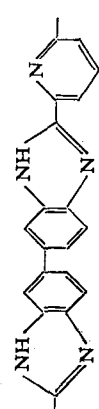
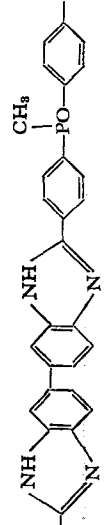
表 6 聚咪唑的性能

聚 合 物 (重 复 链 节)	合成反应	熔 点 °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(18)	—	1.27	甲酸, 硫酸	[20][30]
	(19)	490d.	2.51	甲酸, 硫酸	[20]
	(19)	530	1.10	甲酸, 硫酸	[20]
	(19)	510	0.80	甲酸, 硫酸	[20]
	(19)	—	2.14	硫酸	[34]
	(19)	>500	1.08	甲酸, 硫酸, CF_3COOH	[21]
	(20)	—	0.24	硫酸	[22][24]
	(20)	—	0.3	甲酸	[24]

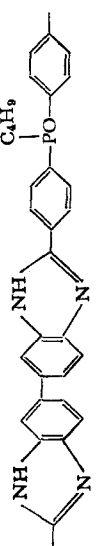
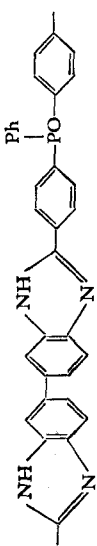
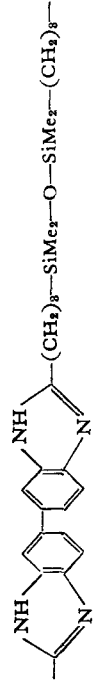
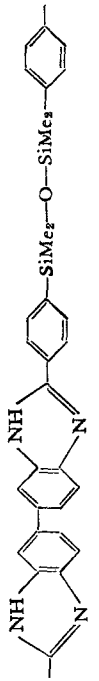
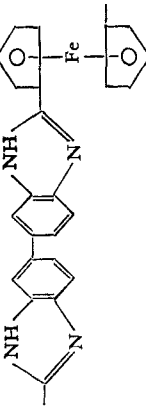
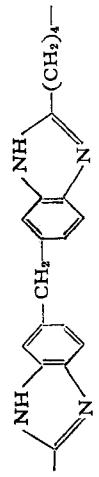
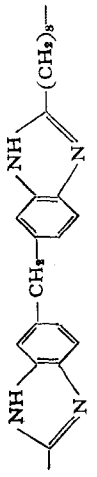
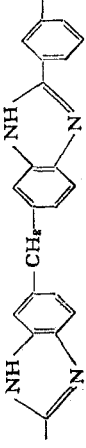
	(20)	470d.	1.2, 2.71	甲酸	[21][24]
	(20)	—	0.49, 1.19, 2.15	甲酸, 甲酚	[21][23][24]
	(24)	>400	0.25	硫酸	[29]
	(24)	>400	0.94	硫酸	[29]
	(20)(24)	280, 400d.	1.05, 2.54	硫酸, 甲酸	[19][24][29] [25][26][31]
	(24)	>400	0.73	硫酸	[29]
	(24)	>400	—	不溶	[29]
	(20)	—	0.07	DMSO	[22]
	(20)	220—230d.	0.055, 0.20	DMSO, 甲酚	[22][23]
	(20)	240d.	—	不溶	[31]

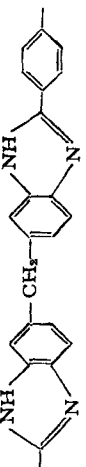
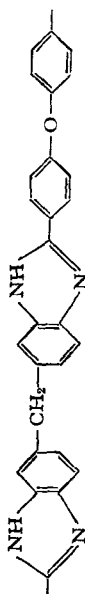
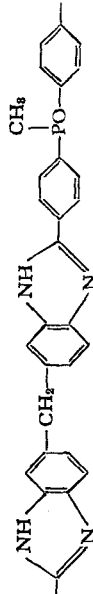
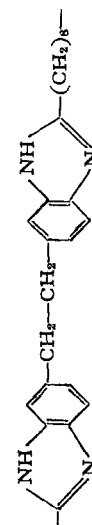
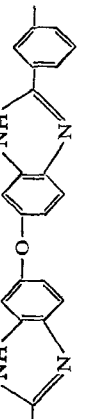
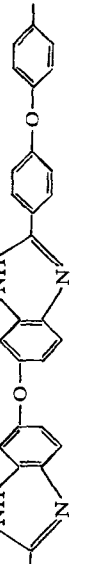
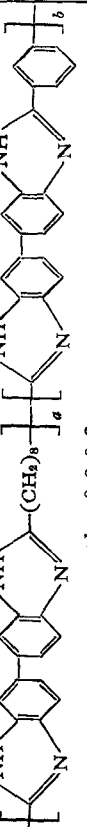
续 表

聚 合 物 (重 复 链 节)	合成反应	熔 点 °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(20)	—	0.17	硫酸	[22]
	(20)	400d.	1.03	甲酸	[20]
	(20)	400d.	1.38	甲酸	[20]
	(21)	—	5.01	甲酸	[21]
	(20)(24)	—	3.34	甲酸, DMSO	[20][28] [31][38]
	(20)(24)	—	1.00	甲酸, DMSO, DMAc NMP	[20][24][28] [31]
	(20)	430	2.99	甲酸, DMSO, DMF	[20]
	(20)	—	0.86	甲酸	[20]

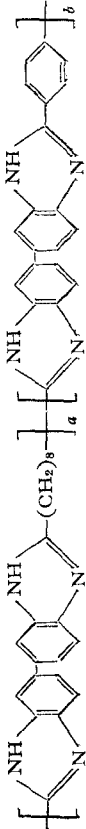
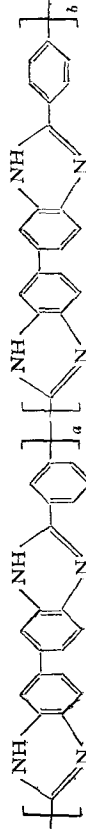
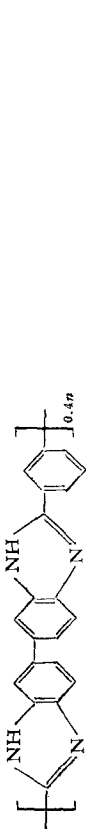
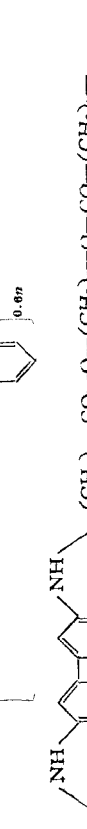
	(20)	—	2.70	甲酸, DMSO	[20]
	(20)	—	1.10	甲酸	[22]
	(20)	—	1.26	硫酸	[22]
	(20)	—	0.61	甲酸	[22]
	(20)	460—470	0.7, 1.14	DMSO, 硫酸, 甲酸, DMF	[35]
	(20)	480d.	0.74	甲酸, DMSO, DMF	[20]
	(20)	—	0.16	甲酸, 硫酸	[22]
	(20)	—	1.48	甲酸, DMSO	[20]
	(20)	480	—	甲酸, 硫酸	[31][33][39]

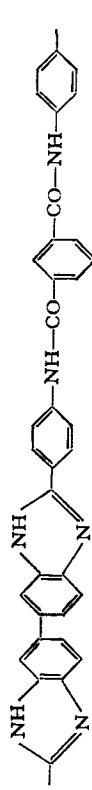
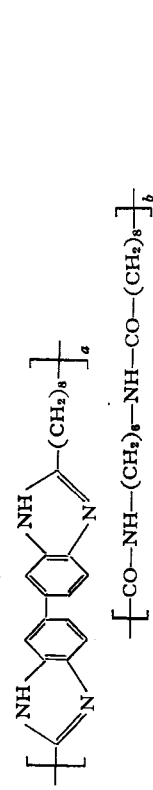
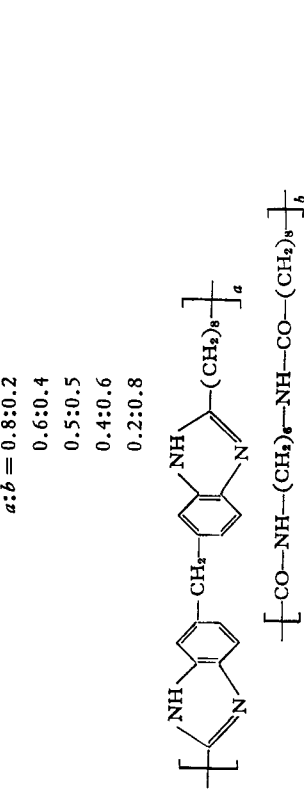
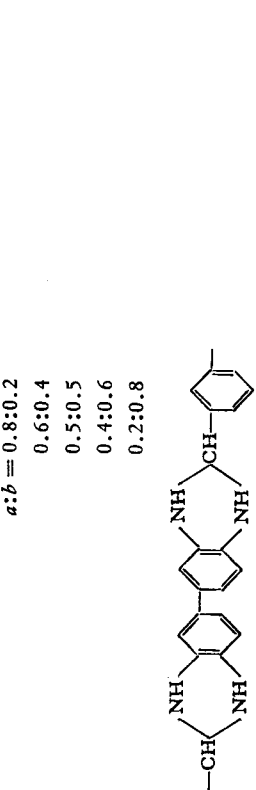
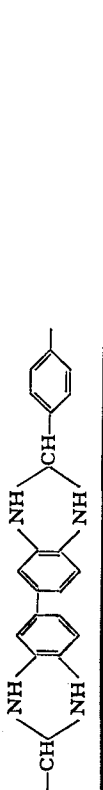
续表

聚 合 物 (重 复 链 节)	合成反应	熔 点 °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(20)	>400	—	甲酸, 硫酸	[33]
	(20)	>400	—	甲酸, 硫酸	[33]
	(25)	215—220	0.12	甲酸, 硫酸, 乙醇, DMF, DMSO	[32]
	(26)	420—450	0.49	甲酸, 硫酸, DMF DMSO	[32]
	(20)	—	0.20	甲酸	[22]
	(29)	290—300	8.16	甲酸, 硫酸	[36]
	(29)	260—270	4.62	甲酸, 硫酸, 甲酚 DMF	[36][42]
	(29)	380—390	1.82	甲酸, 硫酸	[36]

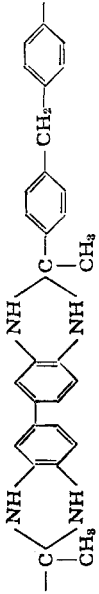
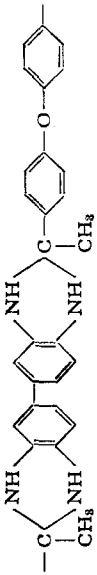
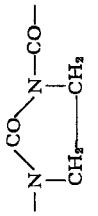
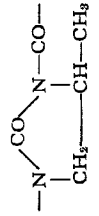
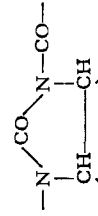
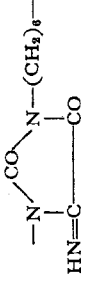
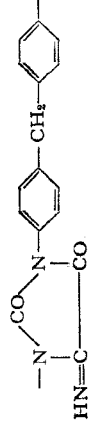
	(29)	400—410	1.06	甲酸, 硫酸	[36]
	(29)	350—370	1.58	硫酸, 甲酸, DMF, DMSO	[37]
	(29)	380—400	1.00	硫酸, 甲酸, DMF, DMSO	[37]
	(18)	—	—	—	[19]
	(18)	—	—	—	[19]
	(18)	—	—	—	[19]
	(20)	—	0.5—0.6	DMSO, DMAc	[35]
	(20)	—	0.5	DMSO	[35]
	(20)	270 300 320 340 265	2.70 3.06 1.98 1.56 0.98	硫酸, 甲酸, DMSO 硫酸, 甲酸 硫酸, 甲酸 硫酸, 甲酸 硫酸, 甲酸	[31][39]

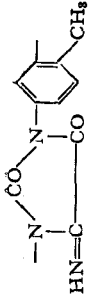
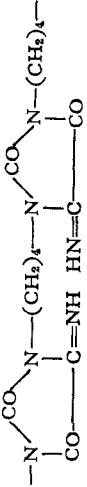
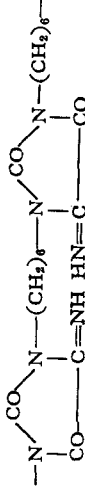
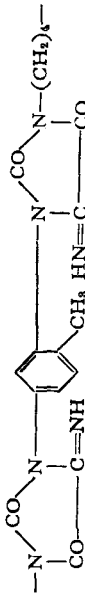
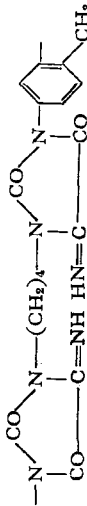
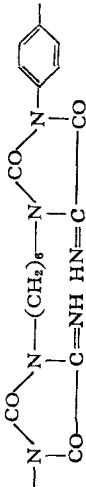
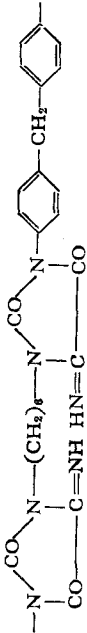
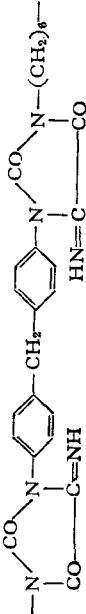
续 表

聚 合 物 (重 复 链 节)	合成反应	熔 点 °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
 $a:b = 0.8:0.2$ $0.5:0.5$ $0.2:0.8$	(20)	255 — —	2.88 1.58 —	硫酸, 甲酸 硫酸, 甲酸 硫酸, 甲酸	[31][39]
 $a:b = 0.8:0.2$ $0.6:0.4$ $0.5:0.5$ $0.4:0.6$ $0.2:0.8$	(20)	— — — — —	— — — — —	不溶 不溶 不溶 不溶 不溶	[31][39]
	(20)	> 530	1.85	甲酸	[22]
	(28)	450—460	—	—	[42]
	(31)	—	0.34—0.45	DMSO, DMF, DMAc, NMP	[43]

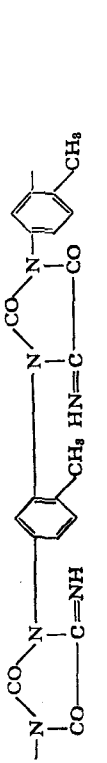
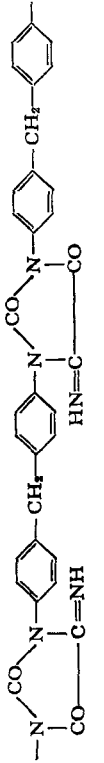
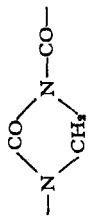
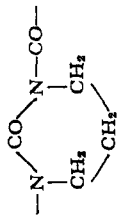
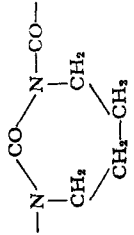
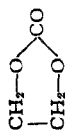
	(31)	—	0.36—0.59	DMSO, DMF, DMAc, NMP	[43]
	(31)	—	0.41	DMSO, DMF, DMAc, NMP	[43]
 $a:b = 0.8:0.2$ $0.6:0.4$ $0.5:0.5$ $0.4:0.6$ $0.2:0.8$	(27)	214—8 190—5 176—180 170—4 162—6	1.24 1.21 0.92 1.08 0.64	甲酚, 甲酸 甲酚, 甲酸 甲酚, 甲酸 甲酚, 甲酸 甲酚, 甲酸	[41][42]
 $a:b = 0.8:0.2$ $0.6:0.4$ $0.5:0.5$ $0.4:0.6$ $0.2:0.8$	(29)	195—8 190—5 170—3 163—8 180—6	3.16 2.72 4.68 2.44 2.20	甲酸, 硫酸, 甲酚 甲酸, 硫酸, 甲酚 甲酸, 硫酸, 甲酚 甲酸, 硫酸, 甲酚 甲酸, 硫酸, 甲酚	[42]
	(32)	—	—	不溶	[44]
	(32)	—	—	不溶	[44]

续表

聚 合 物 (重 复 链 节)	合成反应	熔 点 °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(32)	—	—	不溶	[44]
	(32)	—	—	不溶	[44]
	(33)	270—280, 365	0.08, 0.85	DMSO, 硫酸	[45][46]
	(33)	287	1.35	甲酸, DMF, DMSO CH ₃ NO ₂	[45]
	(33)	303	0.38	吡啶, DMF, CH ₃ NO ₂	[45]
	(36)	85—90	0.30	NMP	[47]
	(36)	>250	0.45	NMP	[47]

	(36)	>250	0.11	吡啶	[47]
	(37)	80—105	0.08—0.2	吡啶, NMP	[47]
	(37)	95	0.32	NMP	[47]
	(37)	>250	0.21	吡啶	[47]
	(37)	>250	0.17	DMSO	[47]
	(37)	>250	0.31	NMP	[47]
	(37)	>250	1.25	NMP	[47]
	(37)	195	0.36	NMP	[47]

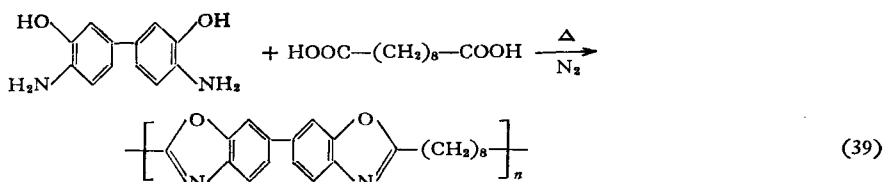
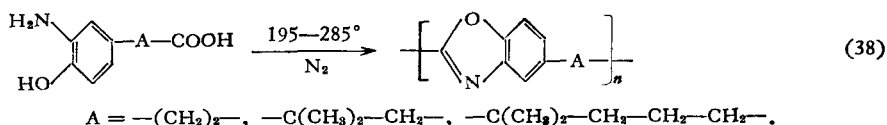
续 表

聚 合 物 (重 复 链 节)	合成反应	熔 点 °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(37)	>250	0.26	DMSO	[47]
	(37)	>250	0.70	NMP	[47]
	(33)	365—400	0.28	硫酸	[45]
	(34)	>350	—	硫酸, DMSO, NMP	[46]
	(34)	>350	0.16	甲酚, 硫酸	[46]
	(34)	>350	0.08	硫酸, 	[46]

附:

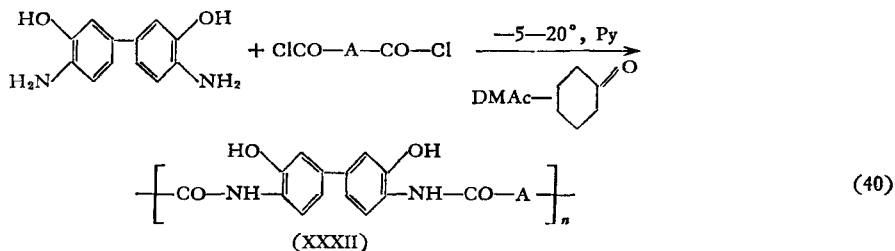
(三) 聚 噁 唑

专利文献^[48]曾报告利用下列两种方法, 制得主链中含噁唑环的高分子化合物:

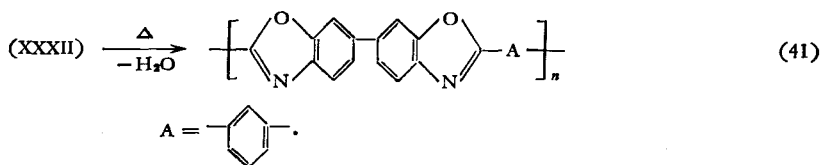


它们能耐高温、耐老化, 在一般有机溶剂中不溶, 可以辗压成韧性薄膜。

Kubota, Nakanishi^[49] 用芳族二元酸与 3,3'-二羟基联苯二胺在多聚磷酸中于 200—215° 加热, 得到芳族聚噁唑, 所制成的薄膜比较脆。但如以二元酰氯与二羟基二胺进行低温溶液缩聚, 先得到羟基聚酰胺 (XXXII):



在这阶段制成膜, 再在真空中加热脱水, 形成聚噁唑:



这样得到的膜韧性好, 在空气中, 500°C 时开始分解, 而在氮气中 900°C 时只失重 27%。

Якубович 等^[50]与此同时也制得同样的化合物, 在真空中 400° 时失重 3.67%, 到 450° 继续失重 0.61%, 到 500° 时继续失重 2.45%。

Imai, Iwakura 等^[51]也用多聚磷酸催化法从 3,3'-二羟基联苯二胺或 4,4'-二羟基 3,3'-二氨基联苯与二元酸缩聚, 得到下列两类聚噁唑:

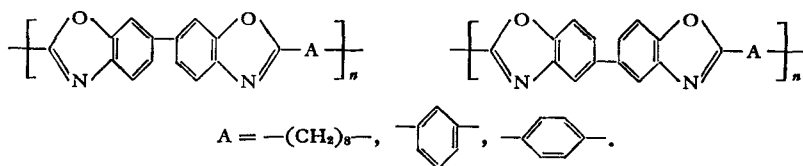
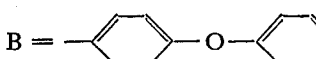
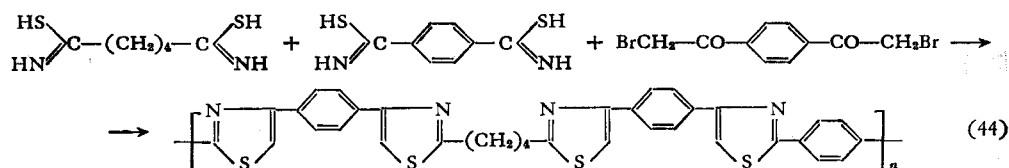


表 7 聚噁唑的性能

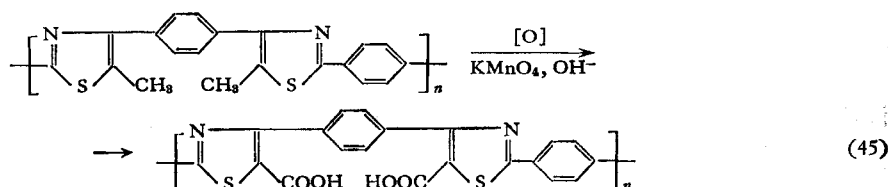
聚 合 物 (重 复 链 节)	合 成 反 应	熔 点 $^{\circ}\text{C}$	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(38)	>450	0.72—2.21	硫酸	[30]
	(38)	>450	1.08—1.40	硫酸	[30]
	(38)	—	—	硫酸	[48]
	(38)	—	—	—	[48]
	(38)	—	—	—	[48]
	(39)	~250	1.34	DMF, DMSO	[51]
	(39)	>400	2.09	硫酸	[51]
	(39)	>400	1.60	硫酸	[51]
	(39)	~250	0.40	DMF, DMSO	[48][51]
	(39)	>400	1.20, 1.50	硫酸	[49][50][51]
	(39)	>400	1.36	硫酸	[51]

Craven, Fischer^[62] 以 4,4'-二(氯乙酰基)二苯醚合成了两种聚噻唑 (XXXIII, A = , ; B = ). 它们都可成膜,介电性能和耐热性都很好。以 A =  者为例,在氮中加热,积累失重是 $\rightarrow 500^{\circ}\text{C}$, 2%; $\rightarrow 590^{\circ}\text{C}$, 20%; $\rightarrow 700^{\circ}\text{C}$, 40%。

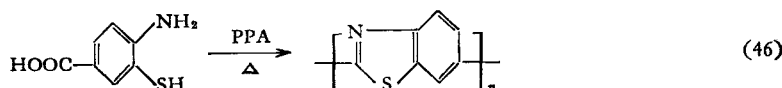
最近 Sheehan 等^[63]利用这一反应合成了 15 种聚噻唑,他们研究用不同溶剂与不同温度对于产物分子量的影响。他们还研究聚合物的结晶度,溶解性及成丝成膜的性能。他们还用两种二元硫酰胺与一种二卤代二酮相作用,合成了共聚噻唑:



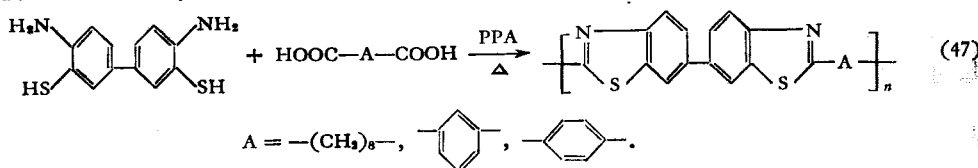
他们还把下列聚噻唑氧化,使甲基氧化成羧基,但是噻吩环主链不受影响:



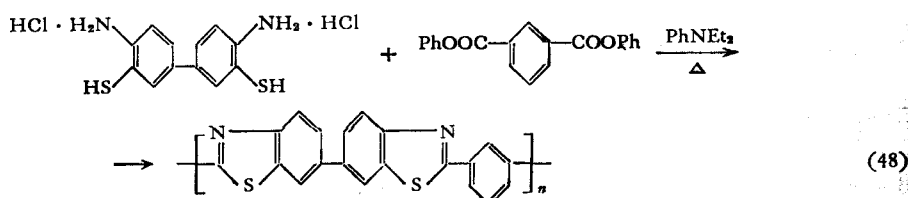
合成苯并噻唑的方法之一是合成苯并咪唑和苯并噻唑相似,用邻巯基氨基苯甲酸缩合; Imai, Iwakura 等^[30]以 3-巯基 4-氨基苯甲酸在多聚磷酸中加热得到聚苯并噻唑:



他们还用二元酸与 3,3'-二巯基联苯二氨缩聚得到聚合物^[51]:



Hergenrother 等^[64]用二元酸的二酚酯与二巯基联苯二胺的盐酸盐在二乙基苯胺中回流去酚得到:



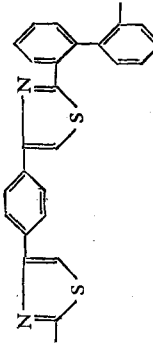
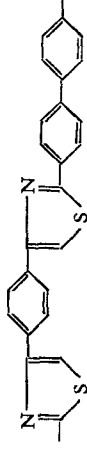
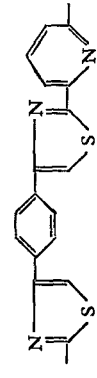
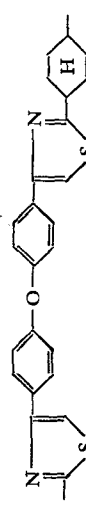
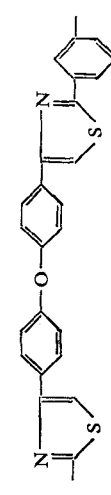
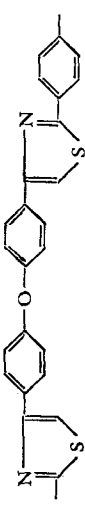
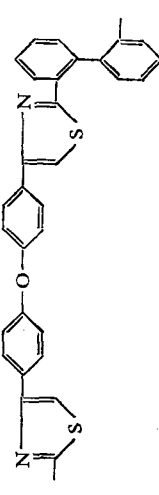
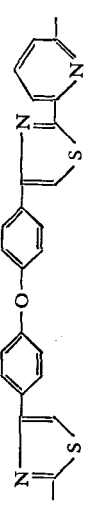
这一聚合物在 538°C 时不失重,在 593°C 只失重 6%。

表 8 聚噻唑的性能

聚 合 物 (重 复 链 节)	合成反应	熔 点 °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(42)	—	—	盐酸	[55]
	(42)	> 360	3.5—5.53 (6400)	甲酸, 盐酸, 硫酸, 有机溶剂	[52][58][60]
	(42)	150—5	—	甲酸, 盐酸, 硫酸, 有机溶剂	[58]
	(42)	> 360	—	甲酸, 盐酸, 硫酸, 有机溶剂	[54]
	(42)	—	—	不溶	[56]
	(42)	135—145	—	盐酸, 有机溶剂	[58]
	(42)	64	—	盐酸, 有机溶剂	[58]
	(42)	142—4	—	盐酸	[58]
	(42)	70—3	—	盐酸	[58]

续 表

聚 合 物 (重 复 链 节)	合成反应	熔 点 °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(42)	60	—	盐酸, 有机溶剂	[58]
	(42)	—	0.21	硫酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	—	0.24	硫酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	265	0.87	甲酸, 硫酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	250	2.51 5.53 (6400)	甲酸, 硫酸, 苯磺酸, 盐酸	[63]
	(42)	164	1.78	甲酸, 硫酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	—	0.17 0.095 (5800)	硫酸, 苯磺酸, 甲酸, 盐酸	[61][63]
	(42)	—	0.12 (5300)	硫酸, 苯磺酸, 甲酸, 盐酸	[61][63]
	(42)	—	—	硫酸	[60]

	(42)	240—250	0.26	甲酸, 硫酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	—	0.10	甲酸, 硫酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	—	0.13	硫酸, 甲酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	226	2.27 (8900)	甲酸, 硫酸, CF ₃ COOH	[62]
	(42)	340, 368	0.49, 0.74 (13000)	硫酸, 苯磺酸, CHCl ₃ —COOH	[62][63]
	(42)	—	0.22	硫酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	220—240	0.59 (7800)	甲酸, 硫酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	—	0.33	硫酸, 甲酸, 苯磺酸	[63]
	(42)	—	0.08	硫酸, 甲酸, 苯磺酸	[63]

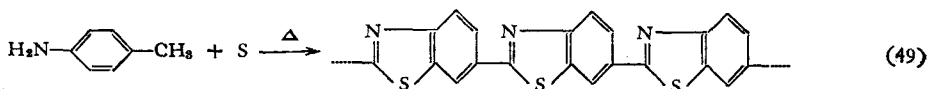
续表

聚 合 物 (重 复 链 节)	合成反应	熔 点 °C	η_{inh}	溶 剂	文 献
	(45)	—	—	硫酸, 甲酸, 苯磺酸	[63]
	(44)	240	0.34	硫酸, 甲酸, 苯磺酸	[63]
	(46)	—	0.43—2.03		[30]
	(47)	~250	0.31		[51]
	(47)(48)	>400	0.43		[51][64]
	(47)	>400	1.02		[51]
	(50)	350—360	—	HMP*	[66]
	(50)	267—275	—	CHCl ₃ —CHCl ₃	[66]

	(50)	149—156	0.30	CH_2Cl_2	[66]
	(50)	317—322	—	—	[66]
	(50)	182—213	1.07	$\text{CHCl}_3\text{—CHCl}_3$	[66]
	(50)	287—295	—	HMP*	[66]
	(50)	180—226	0.81	$\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_3$	[66]
	(50)	335—340	—	氯苯-苯酚(1:1)	[66]
	(50)	285—293	0.16	$\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_3$	[66]
	(50)	197—220	0.23	$\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_3$	[66]

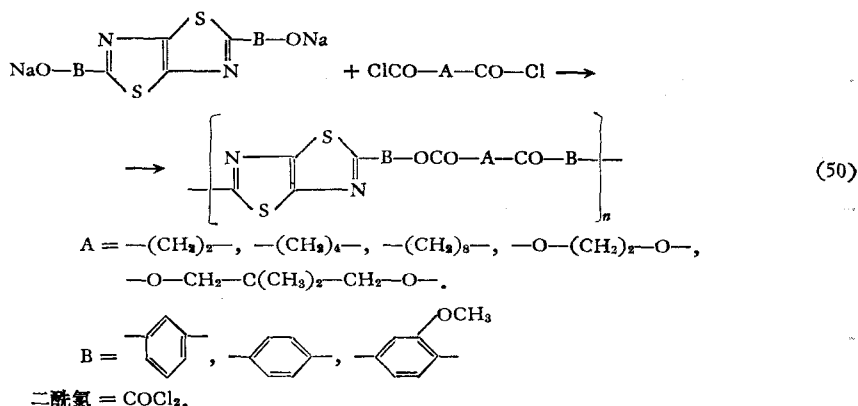
* HMP 为六甲基磷酸胺。

另一合成方法,是古老的制备原棕 (Primulin) (一种染料中间体)的反应:



这一反应,也在近期得到应用, Morton 等^[65]用硫与混合的含甲基的芳胺共热,得到可耐 700°C 的含噻唑环的胶粘剂,其详细结构未曾阐明。

在主链中含有二并噻唑的聚合物, Fox^[66]用介面缩聚法合成聚酚酯:



产物均有较高的结晶性,对于它们的其它性能未曾报告。

参 考 文 献

- [19] K. C. Brinker, J. M. Robinson (to du Pont), U. S. P. 2,895,948 (1959).
- [20] H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci. **50**, 511 (1961).
- [21] H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci. **A1**, 1531 (1963).
- [22] L. Plummer, C. S. Marvel, J. Polymer Sci. **A2**, 2559 (1964).
- [23] A. Я. Якубович, Г. Г. Розанцев, Г. И. Браз, В. П. Базов, Высокомол. соед. **6**, 838 (1964).
- [24] Н. А. Адлова, М. М. Котон, А. М. Дубнова, Е. М. Москвина, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Высокомол. соед. **7**, 305 (1965).
- [25] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изынеев, ДАН **149**, 104 (1963).
- [26] А. А. Изынеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Изв. АН ОХН 1828 (1963).
- [27] W. Wrasidlo, H. H. Levine, J. Polymer Sci. **A2**, 4795 (1964).
- [28] Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, J. Polymer Sci. **A2**, 2605 (1964).
- [29] Y. Iwakura, K. Uno, Y. Amai, Makromol. Chem. **77**, 33 (1964).
- [30] Y. Imai, K. Uno, Y. Iwakura, Makromol. Chem. **83**, 179 (1965).
- [31] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Г. П. Лонпашина, Высокомол. соед. **6**, 1251 (1964).
- [32] J. E. Mulcahey, C. S. Marvel, J. Polymer Sci. **50**, 541 (1961).
- [33] 徐羽梧、叶大强、黄裕源、林頌庚、方先璋、张杨凯, 高分子通讯 **7**, 252 (1965).
- [34] K. Mitsuhashi, C. S. Marvel, J. Polymer Sci. **A3**, 1661 (1965).
- [35] R. T. Foster, C. S. Marvel, J. Polymer Sci. **A3**, 417 (1965).
- [36] Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, Высокомол. соед. **7**, 280 (1965).
- [37] Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, А. А. Изынеев, В. В. Крашев, Высокомол. соед. **7**, 285 (1965).
- [38] R. Phillips, W. W. Wright, J. Polymer Sci. **B2**, 47 (1964).
- [39] В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Высокомол. соед. **6**, 1394 (1964).
- [40] А. А. Изынеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Ш. Алдарова, В. В. Курашев, Изв. АН ОХН 2019 (1963).
- [41] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынеев, Т. Н. Шишкина, Высокомол. соед. **6**, 901 (1964).
- [42] В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, А. А. Изынеев, Изв. АН ОХН 2104 (1964).

- [43] Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, M. Fukai, *Makromol. Chem.* **77**, 41 (1964).
[44] Н. А. Адлова, А. М. Дубнова, М. М. Котон, *Высокомол. соед.* **6**, 1493 (1964).
[45] C. King, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 437 (1964).
[46] Y. Iwakura, K. Uno, K. Ichikawa, *J. Polymer Sci.* **A2**, 3387 (1964).
[47] A. Oku, M. Okano, R. Oda, *Makromol. Chem.* **78**, 186 (1964).
[48] B. P. 811,758; U.S.P. 2,904,537.
[49] T. Kubota, R. Nakanishi, *J. Polymer Sci.* **B2**, 655 (1964).
[50] В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, *ДАН* **159**, 630 (1964).
[51] Y. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, *Makromol. Chem.* **83**, 167 (1965).
[52] H. Lehr, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **27**, 489 (1944).
[53] G. Bischoff, O. Weber, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **27**, 947 (1944).
[54] H. Erlenmeyer, W. Büchler, H. Lehr, *Helv. Chim. Acta* **27**, 969 (1944).
[55] H. Lehr, W. Guex, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **27**, 970 (1944).
[56] H. Erlenmeyer, M. Erne, *Helv. Chim. Acta* **29**, 275 (1946).
[57] H. Erlenmeyer, K. Degan, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1080 (1946).
[58] H. Erlenmeyer, W. Büchler, *Helv. Chim. Acta* **29**, 1924 (1946).
[59] W. Büchler, *Diss. Basel* (1945).
[60] 井上博夫、足立昌治、副井种臣、井本英二, *工业化学杂志(日本)* **63**, 1014 (1960).
[61] J. E. Mulvaney, C. S. Marvel, *J. Org. Chem.* **26**, 95 (1961).
[62] J. M. Craven, T. M. Fischer, Jr., *J. Polymer Sci.* **B3**, 35 (1965).
[63] W. C. Sheehan, T. B. Cole, L. G. Picklesimer, *J. Polymer Sci.* **A3**, 1443 (1965).
[64] P. M. Hergenrother, W. J. Wrasidlo, H. H. Levine, 美国化学会 147 次全国会议高分子组报告 [引自 *Chem. & Eng. News* **4**, No. 15, 57 (1964)].
[65] A. A. Morton, J. B. Littlefield, W. D. Mecum, U. S. P., 3,047,543 (1962).
[66] C. J. Fox, *J. Polymer Sci.* **A2**, 267 (1964).

(全文未完, 待续)