

УДК 547.585.1 : 541.64

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ТЕТРААМИНОВ

А. А. Берлин, Б. И. Лизогонский и Г. М. Шамраев

Обзор посвящен рассмотрению методов получения, свойствам и строению полимеров на основе диангидридов ароматических тетракарбонных кислот и тетрааминов. Соединения такого типа обладают высокой термостабильностью, радиационной и химической стойкостью, каталитической активностью, полупроводниковыми свойствами.

Рассмотрены области практического применения полимеров.

Библиография — 77 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

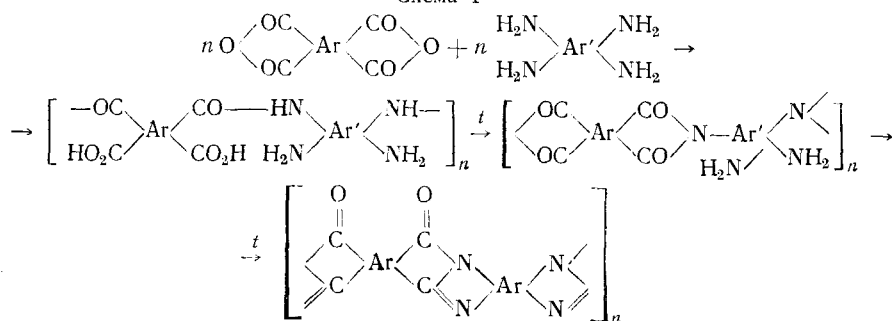
I. Введение	513
II. Исследование реакции взаимодействия ароматических ангидридов с о-диами- нами	514
III. Синтез полимеров	516
1. Поликонденсация в расплаве и твердой фазе	517
2. Поликонденсация в растворе	518
IV. Свойства полимеров	532
1. Термическая стойкость	532
2. Радиационная и химическая стойкость	539
3. Электрические, магнитные и каталитические свойства	540
4. Механические свойства	543

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу и исследованию термостойких полимеров¹. Это вызвано потребностями быстро развивающейся техники, особенно таких ее наиболее прогрессивных областей, как самолето- и космическое аппаратостроение, атомная энергетика и электротехника, в материалах, способных работать в жестком режиме, в условиях действия высоких температур, газовых потоков, радиации. Достижением последних лет было создание ряда полимеров с системой сопряжения с различными карбо- и гетероциклами в макромолекулярной цепи лестничной и блок-лестничной структуры.

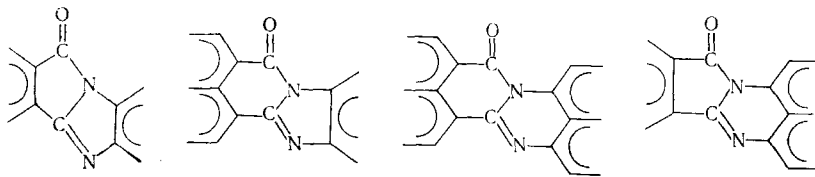
В этом ряду значительный интерес представляют высокомолекулярные продукты взаимодействия диангидридов ароматических тетракарбонных кислот и тетрааминов (схема 1). Они являются полимерными ана-

Схема 1



логами известных в органической химии соединений, составляющих группу высокопрочных ароилбензимидазольных красителей².

Повторяющееся звено в макромолекулярных цепях включает в себя систему конденсированных ароматических карбо- и гетероциклов. В за-



висимости от типа формируемых в процессе синтеза гетероциклов полимеры были названы поли-(имидазопирролонами) (пирронами), поли-(ароилбен-бис-бензимидазолами) или поли-(ароилбензимидазолами) (ПАБ), поли-(перимидинтетраилами), поли-(бис-бензимидазофенантролинами) и др. В принципе ни одно из этих названий не отражает полностью структуру полимеров, особенно при наличии промежуточных группировок и сложных конденсированных карбо- и гетероциклов.

Поэтому авторы обзора считают целесообразным пользоваться в ходе изложения тривиальным, однако уже достаточно распространенным названием «пирроны» с указанием исходных компонентов для синтеза и лишь в отдельных случаях сохранять названия полимеров, данные им в оригинальных работах. Первые работы по синтезу полимеров этого класса были опубликованы в 1965—1966 гг.³⁻⁸. В настоящее время ведутся интенсивные работы по синтезу и исследованию свойств пирронов и, по-видимому, в самом ближайшем будущем они найдут широкое применение.

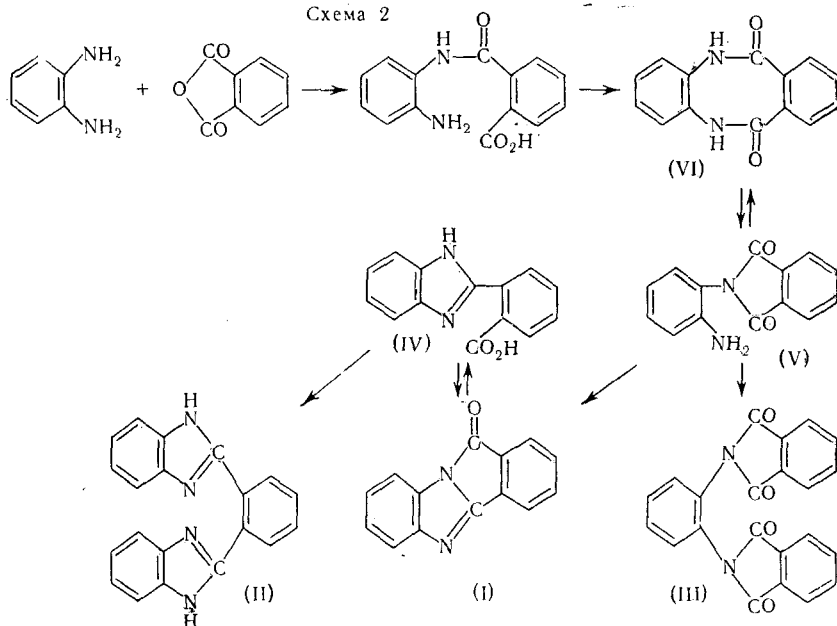
II. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АНГИДРИДОВ С *o*-ДИАМИНАМИ

При взаимодействии ароматических диангидридов с тетрааминами образованию полимеров конечной структуры предшествует образование нескольких промежуточных структур, поэтому для выяснения механизма поликонденсации целесообразно рассмотреть работы, посвященные взаимодействию ароматических *o*- или пери-диаминов с ангидридами.

При конденсации фталевого ангидрида с *o*-фенилендиамином возможные направления реакции можно представить в виде схемы 2.

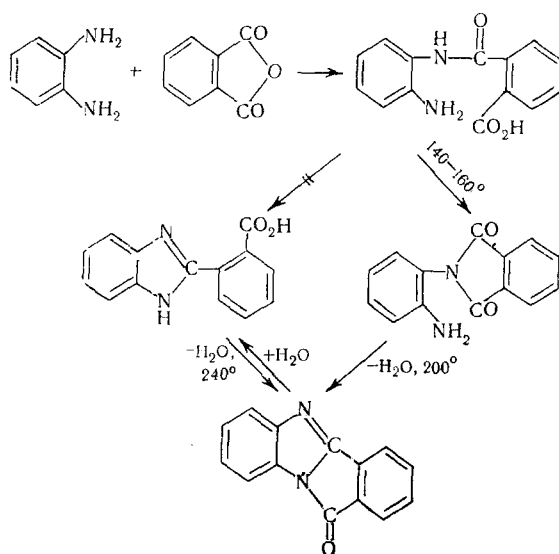
Продукты их взаимодействия описаны в работах^{2, 3, 8-10}. В зависимости от условий реакции были выделены 1,2-бензоилбензимидазол (I), *o*-фенилендибензимидазол (II), N,N-дифталоил-*o*-фенилендиамин (III), бензимидазол-*o*-бензойная кислота (IV), (*o*-аминофенил)фталмид (V). Вещество с восьмичленным циклом (VI) получил Стеттер¹¹ при взаимодействии дихлорангидрида фталевой кислоты с *o*-фенилендиамином. Порай-Кошиц и Антошульская¹² получили соединения (II) — (V) сплавлением компонентов в различных соотношениях и установили, что наиболее трудно образуется соединение (III), тогда как соединения (II) и (IV), содержащие имидазольные циклы, образуются легче. Ариент и Марган установили¹³, что при умеренных температурах в метаноле вначале образуются небольшие количества соединений (V) и (VII). При температуре кипения в смеси находится только соединение (V) и образуется имидазольное производное (IV). Состав смеси при дальнейшем нагревании почти не изменяется; продукт реакции содержит оба вещества в соотношении ~1:1. Исследование продуктов, полученных при про-

Схема 2



ведении реакции в среде диметилсульфоксида (ДМСО), провели методом ЯМР Дауэнс и Марвел⁴. Спектры ЯМР указывали на наличие смеси конечных продуктов. По мнению авторов⁴, имеют место конкурирующие реакции образования кислоты (IV) и амина (V), преимущественное образование одного из них зависит от условий проведения реакции. Коулсон и др. установили⁸, что при нагревании *o*-фенилендиамин с фталевым ангидридом до 140—160° в течение 30 мин. образуется только аминоконимид (V). Полученный аминоконимид при нагревании до 200° превращается в бензоилбензимидазол. Последний не может образоваться из кислоты (IV) ниже 240—250°, что является дополнительным доказательством схемы циклизации, приведенной Коулсоном с сотр. (схема 3).

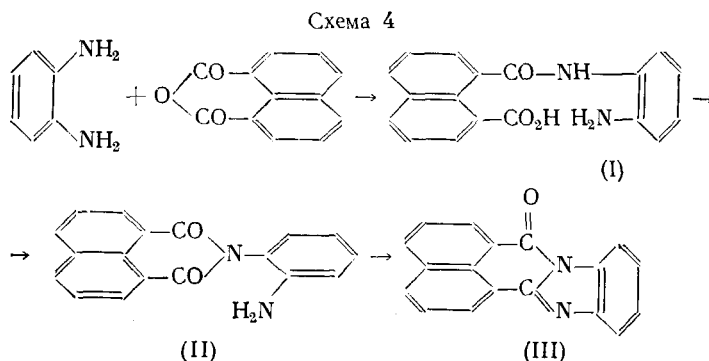
Схема 3



Эти данные согласуются с результатами, приведенными Ариентом², который показал, что бензимидазол-*о*-бензойная кислота образуется лишь в результате гидролиза 1,2-бензоилбензимидазола. Если процесс протекает в безводной среде (в уксусном ангидриде или при сплавлении), реакция останавливается на первой стадии.

При взаимодействии нафталевой кислоты с *о*-фенилендиамином в различных растворителях при температуре до 60° постепенно образуется амид (I) и из него — N-(*о*-аминофенил)-нафталимид (II). Во всех случаях конечными продуктами реакции являются имид (II) и небольшое количество 1,2-нафтоилбензимидазола (III)¹⁴. При более высоких температурах конденсации было получено соединение (III). Реакция протекает очень легко и с количественным выходом^{15–17}. В отличие от 1,2-бензоилбензимидазола 1,2-нафтоилбензимидазол более устойчив при длительном кипячении в кислой и в щелочной среде. Это приводит к тому, что реакция *о*-фенилендиамина с нафталевой кислотой прекращается на стадии образования 1,2-нафтоилбензимидазола.

На основании приведенных выше результатов предложен механизм реакции (см. схему 4):



Таким образом, из рассмотренного материала вытекает, что при взаимодействии ароматических диангидридов с тетрааминами в безводной среде процесс конденсации протекает последовательно в три стадии: образование аминокислоты, циклизация ее в аминоксид * и, наконец, превращение последнего в ароилбензимидазол.

III. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Пирроны были синтезированы почти одновременно и независимо друг от друга Беллом и Пездиртом³, Дауэнсом и Марвелом⁴, авторами обзора⁵ и некоторыми другими исследователями^{6–8}. Для синтеза были использованы диангидриды различных *о*- или пери-тетракарбоновых кислот и тетраамины, приведенные в табл. 1. В отдельных случаях вместо диангидридов применяли более реакционноспособные симметричные диметилвые эфиры дихлорангидридов кислот, а вместо легкоокисляющихся тетрааминов использовали их стабильные тетрагидрохлориды.

Опубликованы сообщения о синтезе полимеров на основе диангидридов алициклических тетракарбоновых кислот — диангидрида 3,6-эндо-этен-9-бицикло-2,4-октан-1,2,4,9-тетракарбоновой кислоты и диангидрида 4-метильного производного этой кислоты, 1,2,3,4-бутантетракарбоно-

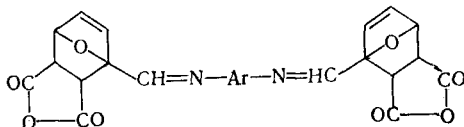
* Недавно показано, что при взаимодействии 1,8-нафтилендиамина с фталевым ангидридом соответствующий аминоксид не образуется¹⁸.

ТАБЛИЦА 1

Исходные тетраамины и диангидриды для синтеза пирронов

Исходные компоненты	Ссылки на литературу
<i>Тетраамины</i>	
1,2,4,5-Тетрааминобензол (ТАБ)	3,4,19—22
3,3'-Диаминобензидин (ДАБ)	3,4,5,7,8,19,21,24—34
3,3',4,4'-Тетрааминодифениловый эфир (ТАДФЭ)	3,4,8,19,28,31,34—38
3,3',4,4'-Тетрааминодифенилметан (ТАДФМ)	19,28,31—34,39
1,4,5,8-Тетрааминонафталин (ТАНФ)	4,21,22,40
3,3',4,4'-Тетрааминобензофенон (ТАБФ)	41
Бис-(3,4-диаминофениловый) эфир гидрохинона (БДЭГ)	34,38
<i>Диангидриды тетракарбоновых кислот</i>	
Пиромеллитовой (ДПК)	3,4,7,8,19,23,27—29,33,38,39,42—44
3,3',4,4'-Дифенил (ДДФК)	32
3,3',4,4'-Дифенилоксид (ДДОК)	7,34
3,3',4,4'-Бензофенон (ДБК)	3,19,28,34,41
1,4,5,8-Нафталин (ДНФК)	5,20,24—26,31,33,35,36,40,42,43
3,4,9,10-Перилен (ДПЛК)	5,7,25,31,37
3,4,9,10-Периксантеноксантен (ДПСК)	45

вой; 1,2,3,4-циклопентантетракарбоновой кислот³³, а также не описанных ранее диангидридов следующего строения^{26, 37, 46}:



и некоторых других³⁴.

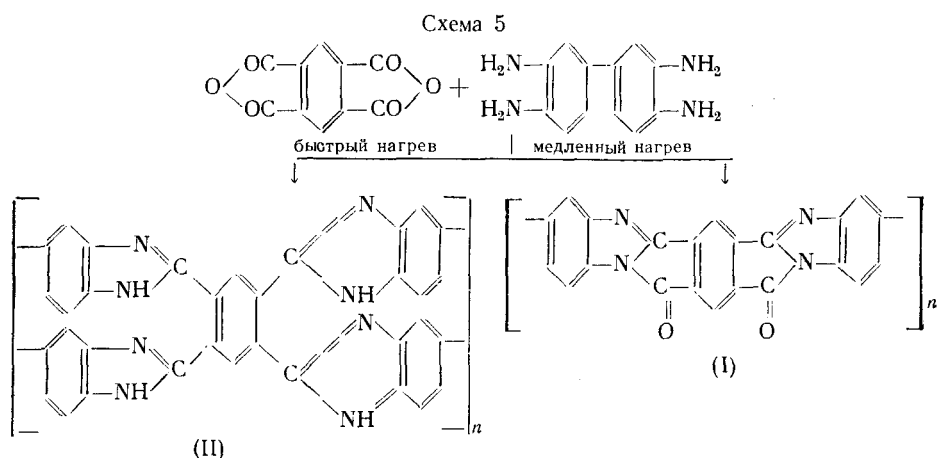
Для синтеза использовались также тетраамины спирановой структуры^{42, 43}.

Пирроны получали при проведении поликонденсации в расплаве, в твердой фазе и в растворе. Наиболее широкое распространение нашли двухстадийные и одностадийные методы синтеза пирронов в растворе.

1. Поликонденсация в расплаве и твердой фазе

В расплаве были синтезированы полимеры на основе ДПК и различных тетрааминов⁴. Смесь диангидрида и тетраамина нагревали при постепенном подъеме температуры в атмосфере азота до 220°, а затем несколько часов в высоком вакууме при 300—330°. Полученные полимеры имели преимущественно линейную структуру (I); они были растворимы в муравьиной и конц. серной кислотах, но в большинстве случаев нерастворимы в органических растворителях. Их характеристическая вязкость составляла 0,2—0,5 дЛ/г. Найдено, что при быстром подъеме температуры синтеза образуются преимущественно полимеры (II) (схема 5), имеющие сетчатую структуру.

Полимеры с высоким молекулярным весом образуются при эквимолекулярном соотношении исходных реагентов. При избытке ангидрида возрастает выход полимера (I), но молекулярный вес его уменьшается. Элементарный состав полимеров в большинстве случаев указывал на соответствие с предполагаемой структурой. Чтобы способствовать внутримолекулярной циклизации, Дауэнс и Марвел⁴ пытались проводить де-



гидратацию нециклизованных полимеров при низких температурах в присутствии серной кислоты или уксусного ангидрида. Однако в присутствии уксусного ангидрида (чистого или разбавленного в пиридине) авторы вместо реакции дегидратации наблюдали ацетилирование, а при нагревании с серной кислотой — частичное сульфирование полимера.

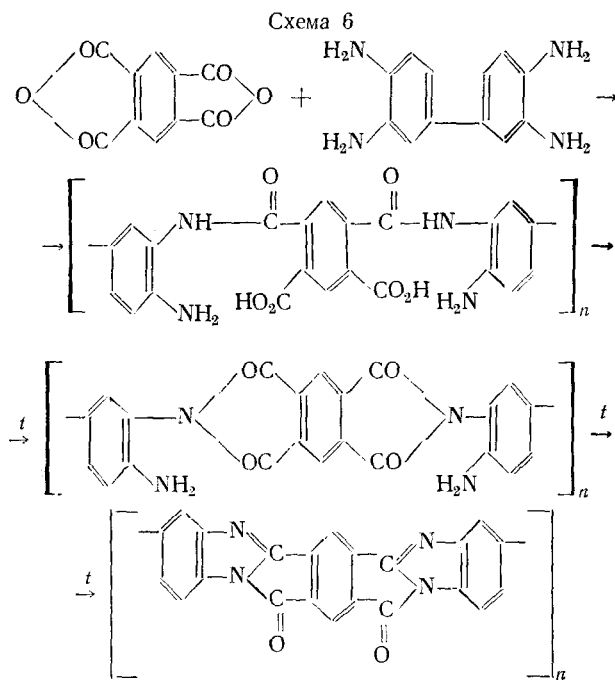
Методом поликонденсации в твердой фазе получены полимеры на основе диагидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина. Смесь исходных веществ нагревали при незначительном избыточном давлении азота до 285—295° в течение 4 часов. Продукты реакции охлаждали в атмосфере азота и растворяли в концентрированной серной кислоте. После переосаждения логарифмическая вязкость полученного полимера была равна 0,22 дЛ/г.

Недавно Морган и Скотт⁴⁷ предложили метод получения полимеров указанного типа непосредственно в стадии формирования изделий. Метод осуществляется при медленном нагревании до 450° под высоким давлением (280 атм) эквимолекулярной смеси диангидрида (ДПК или ДНФК) и тетрамина (ДАБ) в пористой реакционной камере (облицовка из пористого графита). Под давлением и при высокой температуре удалялись газообразные и жидкие продукты. Полученные полимеры обладали высокими механическими показателями и высокой термической стабильностью.

2. Поликонденсация в растворе

Поликонденсацию в растворе можно проводить в одну или две стадии. При двухстадийном синтезе на первой стадии получают высокомолекулярную растворимую полиаминоамидокислоту (ПААК). В качестве растворителей применяли пиридин, диметилсульфоксид (ДМСО), N,N-диметилацетамид (ДМАА), N,N-диметилформамид (ДМФА), N-метил-2-пирролидон, тетраметилмочевину, гексаметилфосфорамид^{3-5, 31, 36, 37}. На второй стадии при нагревании ПААК происходит ее полициклодегидратация, приводящая к образованию пиррона. При одностадийном методе синтеза в результате нагрева исходных реагентов до 180—230° в таких растворителях, как полифосфорная кислота (ПФК) или диметилловый эфир диэтиленгликоля (диглим), сразу получают полимеры конечной структуры.

Последовательность реакции поликонденсации ДПК с тетраминами предложена Коулсоном и др.⁸ на основании результатов исследования взаимодействия модельных соединений (схема 6):

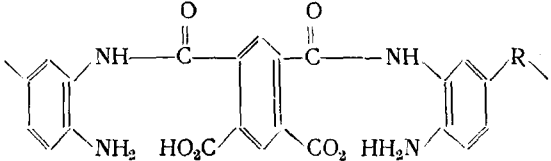
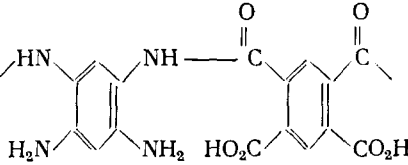
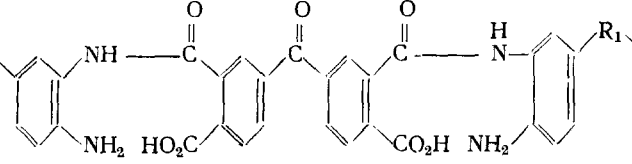
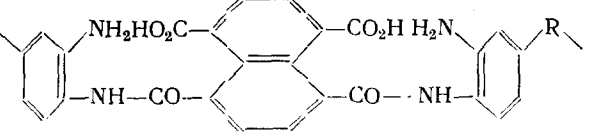


*а. Низкотемпературная поликонденсация. Синтез и свойства
полиаминоамидокислот*

Первая стадия синтеза пирронов — образование ПААК и, в меньшей степени, стадия образования полиаминоимидов являются равновесными и, следовательно, молекулярный вес полимеров зависит от многочисленных факторов. Как правило, низкотемпературную поликонденсацию проводят в апротонных растворителях. Оптимальная температура реакции зависит от активности применяемого диангидрида. По своей активности в реакции образования ПААК диангидриды кислот располагаются в следующий ряд: ДПК > ДНФК > ДПЛК^{25, 31, 36, 37}. Такая пассивация диангидридов в указанном ряду обусловлена увеличением компенсации положительных зарядов на атомах углерода ангидридного цикла за счет увеличения электронодонорной способности ароматической части. Наиболее высокомолекулярные ПААК были получены из ДПК при температуре от -30 до $+20^\circ$ ^{27-29, 39}, из ДНФК — при $65-80^\circ$ ^{24, 31, 35-37}; из ДПЛК полиаминоамидокислоты не были получены с заметным выходом даже при нагревании реагентов до $150-160^\circ$. Лишь при длительном нагревании при $170-200^\circ$ получены частично циклизированные полимеры^{25, 31}, близкие по своему составу к структуре полиаминоимидов (см. табл. 2). В последнее время авторам обзора удалось значительно снизить температуры первой стадии синтеза с применением солей лития. При исследовании синтеза ПААК из диангидрида нафталинтетракарбоновой кислоты и тетрааминодифенилового эфира авторы обзора установили следующие закономерности^{31, 36, 37}: вязкость реакционного раствора до 50° нарастает весьма медленно и не превышает $0,2$ дл/г; значительно увеличивается скорость нарастания вязкости в интервале $65-80^\circ$; при повышении температуры до 100° в результате циклизации в цепи ПААК образуются отдельные аминоимидные фрагменты. Существенное влияние на скорость нарастания молекулярного веса ПААК оказывают порядок и скорость прибавления реагентов.

ТАБЛИЦА 2

Полиаминоамидокислоты, полученные методом низкотемпературной поликонденсации

Исходные вещества		Формула звена	Условия синтеза			Вязкость	Ссылки на литературу
диангидрид или его производные	тетрамин или его тетрагидрохлорид		R	температура, °C	растворитель		
ДПК	ДАБ		—	20	ДМФА	0,81—0,99 ^a	19, 27
	ДАБ, тетрагидрохлорид		—	20	ДМАА	0,47 ^a	19
	ТАДФЭ		—O—	20 20	ДМФА ДМАА	0,25 ^b 0,59 ^a	4 19
	ТАДФМ		—CH ₂ —	20 —20 ÷ +30	ДМАА ДМФА	0,74 ^a —	19 39
Диметилловый эфир дихлорангидрида пиромеллитовой кислоты	ТАБ		—	20	ДМСО	0,25 ^b	8
	ТАБ, тетрагидрохлорид		—	20	ДМСО	0,77 ^a	19
ДБК	ДАБ		—	20	ДМФА	1,45 ^a	19
	ТАДФЭ		—O—	20	ДМАА	1,11 ^a	19
	ТАДФМ		—CH ₂ —	20	ДМАА	0,72 ^a	19
	ТАБФ		—CO—	20	ДМФА	0,43 ^г	19
ДНФК	ДАБ		—	75	ДМСО	0,43 ^г	31
	ТАДФЭ		—O—	75 80	ДМСО ДМФА	0,79 ^г 0,59 ^г	31
	ТАДФМ		—CH ₂ —	75	ДМСО	0,36 ^г	31

^a Характеристическая вязкость при 25° в растворителе, взятом для синтеза.
^г Удельная вязкость 1%-ного раствора в ДМФА при 25°.

^b Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в муравьиной кислоте при 20°.

^в Характеристи-

Эти же факторы определяют возможность и время образования гелей. При медленном прибавлении диангидрида к раствору тетраамина скорость увеличения молекулярного веса ПААК мала, так как в этом случае существенную роль играют реакции переаминирования. Гелеобразование наблюдается на глубоких стадиях поликонденсации³⁶. Время гелеобразования уменьшается с увеличением температуры синтеза, скорости нарастания молекулярного веса ПААК, а также с повышением локальной концентрации диангидрида в реакционном растворе. Гели частично растворимы в апротонных растворителях и в значительной степени — в концентрированной серной кислоте. При длительном выдерживании они переходят в набухающий, нерастворимый в серной кислоте продукт. По своему составу гели мало отличаются от растворимых ПААК и, так же как и последние, имеют аморфную структуру.

После проведения высокотемпературной циклизации гели в отличие от растворимых ПААК образуют полимеры, нерастворимые в серной кислоте³⁶. По-видимому, кроме основной реакции образования ПААК может протекать побочная реакция, заключающаяся во взаимодействии диангидрида с аминогруппами в цепи образующейся ПААК. Хотя основность, а следовательно, и реакционная способность последних понижена, вероятность их взаимодействия с диангидридом увеличивается на глубоких стадиях поликонденсации, когда в системе мало свободного тетраамина и реакционно-способных концевых аминогрупп (схема 7).

Интенсивность реакций переаминирования и вероятность протекания побочных реакций, приводящих к гелеобразованию существенным образом зависит от основности тетраамина и активности диангидрида. Так, в работах^{19, 21} показано, что введение ДПК в раствор тетраамина во всех случаях приводит к образованию большого количества геля. При изменении порядка смешения растворов весь полимер мгновенно высаживается в виде геля. При использовании диангидрида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и различных тетрааминов при том же порядке прибавления реагентов гелеобразование наблюдается лишь через 2—6 час.^{31, 36}

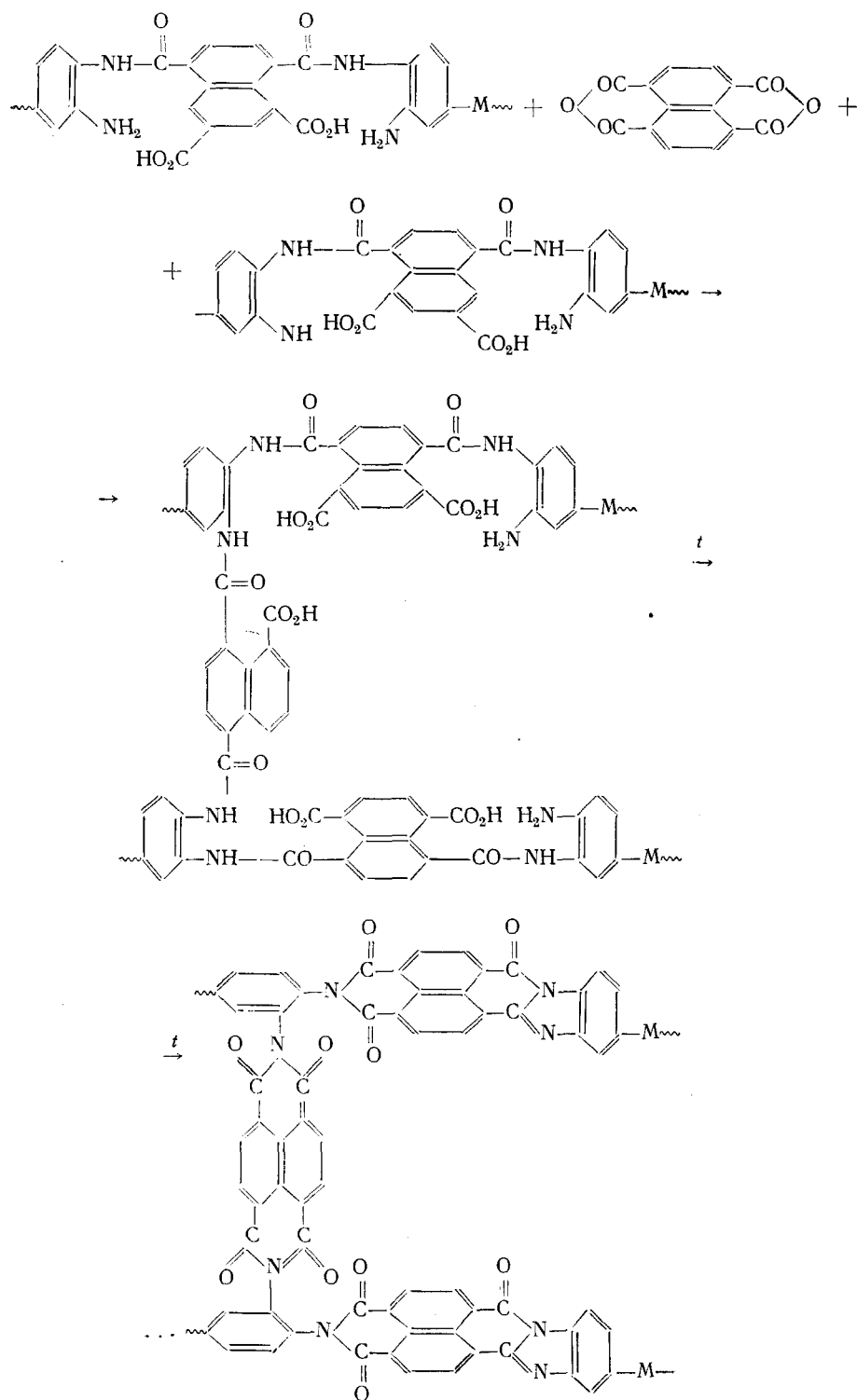
Тетраамины с пониженной основностью, например 3,3,4,4-тетрааминодифенилсульфон, активны в реакциях переаминирования. Однако при их использовании уменьшается разница в основности концевых аминогрупп и аминогрупп в цепи ПААК. Это способствует интермолекулярному сшиванию цепей.

Использование для синтеза неорганических солей и в данном случае позволило авторам обзора изменить оптимальные условия синтеза высокомолекулярных ПААК и устранить возможность гелеобразования.

При поликонденсации ДПК с тетрааминодифенилметаном Коршак с сотр.³⁹ также наблюдали довольно быстрое образование геля при комнатной температуре. Снижение температуры синтеза до $-20 \div -30^\circ$ позволило получить линейный продукт. Поликонденсация при повышенной температуре приводит к частичной имидизации. Температура начала имидизации в апротонном растворителе определяется природой диангидрида и тетраамина.

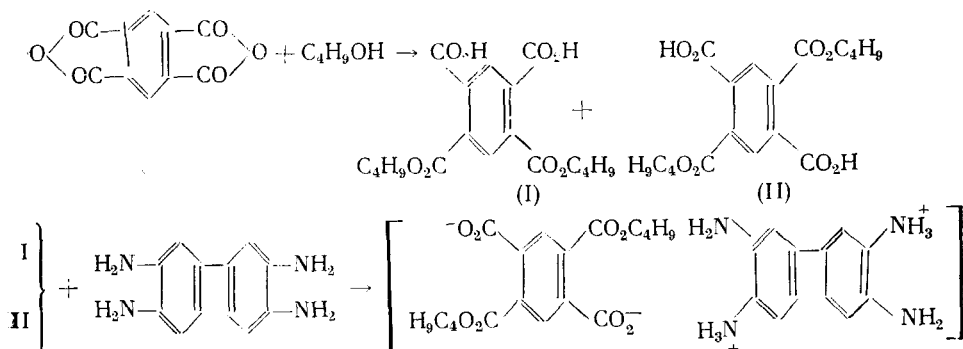
Реакции имидизации сопровождаются выделением некоторого количества воды, в присутствии которой диангидрид переходит в менее реакционную тетракарбоновую кислоту. Для восстановления эквимолекулярности необходим небольшой избыток диангидрида (1—2%). Дальнейшее увеличение избытка диангидрида (более 2%) при взаимодействии ДПК с тетрааминами приводит к увеличению вязкости ПААК и быстрому гелеобразованию¹⁹. При синтезе ПААК из ДНФК и тетрааминов характерно уменьшение вязкости при избытке диангидрида, превышающего 2%³⁶. Падение вязкости наблюдается и при использовании избытка тетраамина (схема 8).

Схема 7



Строгой эквимолекулярности компонентов Белл⁴⁸ достигал, предварительно получая соли из *m*- или *p*-диалкиловых эфиров пиромеллитовой кислоты и тетрааминов (схема 8).

Схема 8



Из этих солей при нагревании в ДМАА получены полимеры, обладающие преимущественно структурой ПААК. При нагревании сухой соли в вакууме или в инертной атмосфере получены полибензимидазопирролоны.

Лучшими растворителями для проведения реакции являются ДМАА, ДМСО, N-метил-2-пирролидон^{31, 36, 37}. Показано^{39, 49}, что приведенная вязкость ПААК зависит от концентрации реагирующих веществ. Наличие влаги в растворителе снижает вязкость получаемых форполимеров.

При поликонденсации с диангидами вместо легко окисляющихся тетрааминов, например 1,2,4,5-тетрааминобензола, использовали его стабильный тетрагидрохлорид^{3, 19}. По этому методу к суспензии последнего добавляли в течение 2—20 час. раствор ДПК в присутствии акцепторов хлористого водорода. Полученные полимеры по структуре и свойствам были идентичны полимерам, полученным другими способами. Вместо диангида, который очень медленно реагирует с тетрагидрохлоридами тетрааминов, Белл и Джевэл¹⁹ использовали *симм.*-диметилловый эфир дихлорангида пиромеллитовой кислоты. В этом случае *трет.*-амины в качестве акцепторов хлористого водорода неэффективны, а применение свободного амина приводит к выпадению полимера в осадок.

ПААК представляют собой окрашенные порошки (от светло-желтых до коричневых тонов), растворимые в апротонных растворителях. Хранение разбавленных (1—2%-ных) полимерных растворов при 20° приводит к уменьшению вязкости ПААК. Более существенно падение вязкости во влажном растворителе. При длительном хранении 10%-ных растворов ПААК (из ДНФК и ТАДФЭ) наблюдалось гелеобразование³⁶.

Имеющиеся данные о молекулярно-весовых характеристиках ПААК обычно сводятся к указанию значений характеристической или приведенной вязкости. Для полимеров на основе ДПК и некоторых тетрааминов найденный молекулярный вес, измеренный осмометрически, равнялся 7000—20 000, а характеристическая вязкость составляла 0,4—1,5 дл/г (в ДМФА при 25°)^{19, 30}.

Большинство ПААК образуют прозрачные прочные пленки при испарении их растворов. Для приготовления пленок пригодны полимеры с характеристической вязкостью, равной и превышающей 0,4 дл/г. Предел прочности пленок, высушенных при 125° (получены из ДПК и тетрааминов) составляет 700—1050 кгс/см², их относительное удлинение — 25—35%, а модуль упругости — (14—28) · 10³ кгс/см²^{29, 30}. Прочность на разрыв пленок ПААК на основе ДНФК и тетрааминов составляла 850—950 кгс/см²^{31, 36}. Эти пленки содержали, как правило, 9—12% растворителя.

б. Превращение полиаминоамидокислот

Процесс превращения ПААК в пирроны представляет собой вторую стадию поликонденсации и заключается во внутримолекулярной полидегидратации, сопровождающейся образованием полиаминоимида и затем полимера конечной структуры. Реакции полициклизации проводят при термической обработке пленок или порошков ПААК в вакууме или в инертной атмосфере, а также при нагревании растворов ПААК в ПФК. Нагревание осуществляли при плавном или ступенчатом подъеме температуры до 200—400° и выдержке полимеров при этих температурах. Метод термогравиметрического анализа оказался малоприменимым для изучения кинетики полидегидратации пленок^{3, 35}, так как растворитель образует с ПААК комплекс, разлагающийся при температурах, соответствующих началу циклизации ПААК.

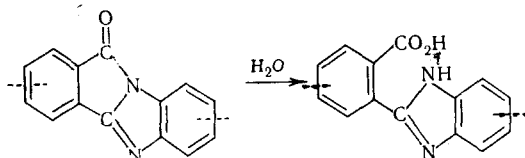
Термогравиметрический метод использован для исследования кинетики циклодегидратации порошков ПААК различной структуры (ДДФ—ДАБ, ДДФ—ТАДФЭ, ДДФ—ТАДФМ, ДПК—ДАБ, ДНФК—ДАБ)^{32, 33}. Показано, что реакция циклодегидратации подчиняется первому порядку³² и протекает в две стадии³³.

В ряде работ^{3, 8, 24, 31, 41, 44, 50, 51} процесс циклизации изучали методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах ПААК на основе ДПК и тетрааминов наблюдаются характеристические полосы поглощения вторичных амидов в области 1660, 1650, 1540, 1505, 1305 и 1280 см^{-1} , полосы поглощения в области 1720 и 1605 см^{-1} , обусловленные наличием карбоксильных групп, и полосы поглощения amino- и imino-групп в области 3200—3400 см^{-1} . При циклизации ПААК появляется поглощение в области 1710 и 1720 см^{-1} , характерное для имидных циклов, поглощение в области 1310 см^{-1} , обусловленное наличием третичного атома азота, и полоса 1470 см^{-1} , характерная для валентных колебаний C=N-связей.

Для полимеров, синтезированных из ДНФК и ряда других диангидридов, в основном наблюдались аналогичные закономерности изменения ИК-спектров при переходе от ПААК к полимерам конечной структуры^{24, 31, 50, 51}. Следует отметить, что наиболее характерным при переходе к полимерам конечной структуры является сохранение лишь одной интенсивной полосы поглощения, как правило, проявляющейся в области 1695—1720 см^{-1} и отсутствие других полос поглощения в области 1680—1800 см^{-1} , характерных для полимеров с незавершенной структурой. Это согласуется с результатами исследования ИК-спектров, соответствующих модельных соединений.

Сохранение других полос поглощения (1775, 1760 см^{-1} и др.) при циклизации ПААК на основе диангидрида *о,о*-тетракарбоновых кислот и *о,о*-тетрааминов⁴¹, по-видимому, указывает на трудность их циклизации по сравнению с ПААК на основе соответствующих пери-соединений.

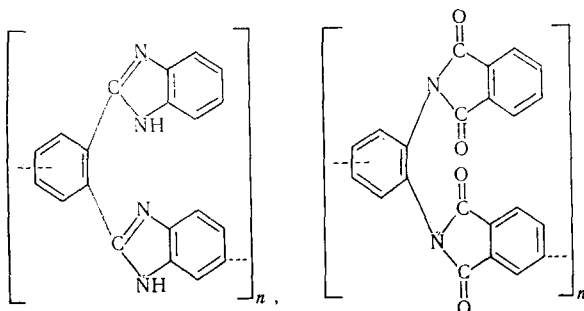
Праведников и др. показали⁴⁴, что прогрев пленок ПААК, полученных из ДПК и тетрааминов при 150—160° приводит в основном к образованию полимеров аминокимидной структуры. Однако при этих температурах скорость образования имидных циклов мала и степень превращения быстро достигает предельного значения. Повышение температуры прогрева до 200° не приводило к полной циклизации ПААК. Это объясняется энтропийными факторами (увеличивается жесткость полимерных цепей)^{8, 35, 52}, а также возможностью образования карбоксибензимидазольных звеньев в результате гидролиза звеньев конечной структуры водой, выделяющейся при циклизации⁸:



Высокая степень превращения ПААК в полимеры конечной структуры достигалась при 250—400°. Исследование ИК-спектров и элементарного состава пленок и порошков ПААК, полученных из ДНФК и тетрааминов, подвергнутых термической обработке в вакууме, показало^{31, 36, 40}, что циклизация ПААК практически завершается при 300—350°.

В этом же температурном интервале могут протекать процессы структурирования, приводящие к образованию некоторого количества нерастворимого полимера^{31, 36}. Интенсивность межмолекулярного сшивания зависит от подвижности молекулярных цепей и минимальна для полимеров, не содержащих шарнирные —CH₂— и —О— группы. По-видимому, при этих температурах остается какое-то количество (<5%) незаключенных звеньев, не проявляющееся в ИК-спектрах.

Коршак с сотр.^{34, 58} при взаимодействии ПААК в растворе с ангидридами ароматических дикарбоновых кислот и последующей термической обработке получили полиимиды, содержащие ариимидные подвески к основной цепи. При обработке ПААК *о*-фенилендиаминном в ПФК получены полибензимидазолы, содержащие бензимидазные подвески к основной цепи полимера:



в. Высокотемпературная поликонденсация в растворе

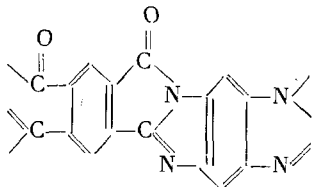
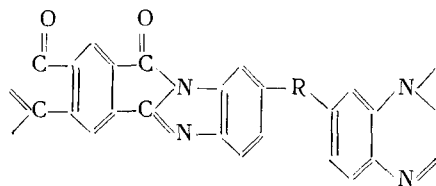
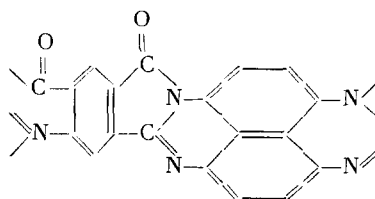
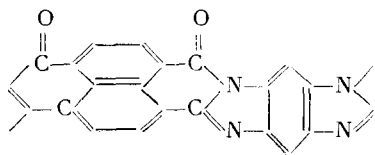
В отличие от низкотемпературной высокотемпературная поликонденсация проходит при 115—240° и приводит к получению полимеров преимущественно аминокимидной или ароилбензимидазольной структуры. Для проведения реакции в качестве растворителей использовали расплавленный фенол, пиридин, ДМАА, ДМСО, *N*-метил-2-пирролидон, диглим и ПФК.

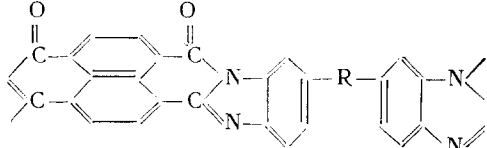
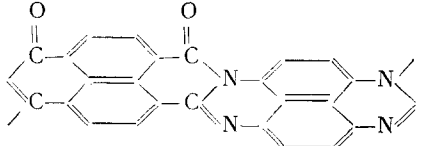
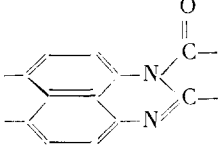
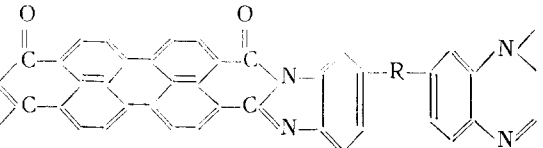
Нагреванием ДПК и ДАБ в пиридине при температуре его кипения в течение 70 час. Дауэнс и Марвел⁴ получили с выходом 90% полимер ($[\eta]_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,65 \text{ дл/г}$), соответствующий по структуре полиаминопиромеллитимиду. Нагревание продукта до 300° в вакууме позволило получить пиррон. Более высокомолекулярный ($[\eta] = 0,94 \text{ дл/г}$), частично циклизированный полимер получен при нагревании реагентов в ДМАА при 160°. Нагревание исходных веществ в смеси диглима и пиридина до 240° привело к получению полимера с высокой степенью циклизации.

При взаимодействии диангирида перилентетракарбоновой кислоты с ДАБ, а также с ТАДФЭ или с ТАДФМ в *N*-метил-2-пирролидоне или

ТАБЛИЦА 3

Пирроны, полученные методом высокотемпературной поликонденсации в растворе

Исходные вещества		Формула звена	Условия синтеза			Температура дополнитель- ной термооб- работки, °C	В конц. H ₂ SO ₄	Ссылки на лите- ратуру
диангид- рид	тетраамин или его тетрагидрохлорид		R	Темпера- тура, °C	Растворитель			
ДПК	ТАБ, тетрагидрохлорид		—	200	ПФК	—	1,10	4
	ДАБ, тетрагидрохлорид		—	160	Диглим или ДМАА	—	0,71—0,94 ^a	4
	ДАБ		—	200	ПФК	—	1,25—1,80 ^b	4
	ТАДФЭ		—O—	200	ПФК	—	1,26	4
	ТАНФ		—	230—300	Диглим	—	0,34—0,41	4
	ТАБ		—	190—220	ПФК	—	0,34—0,90 5	20, 22, 40

ДНФК	ДАБ, тетрагидрохлорид		—	110—200	ПФК	300	0,57—1,90	5, 20, 24, 31
	ТАДФЭ тетрагидрохлорид		—O—	200	ПФК	300	1,10	31, 35
	ТАДФМ		—CH ₂ —	200	ПФК	300	1,40	31, 35
	ТАНФ		—	180	Диглим	350	0,15 ^в	40
Диметиловый эфир 4,5-диаминафталин-1,8-дикарбоновой кислоты			—	100—250	ПФК	—	0,08—0,25	40
Ангидрид 4,5-диаминафталиндикарбоновой кислоты			—	100—250	ПФК	—	—	21, 40
ДПЛК	ДАБ тетрагидрохлорид		—	230	ПФК	350	0,21	25, 31
	ДАБ		—	160—175	ДМСО, ДМАА	350	0,32	25, 31
	ТАДФЭ		—O—	185—190	МП	350	0,06	31
	ТАДФМ		—CH ₂ —	185—190	МП	350	0,07	31

^а Логарифмическая вязкость 0,25%-ного раствора в концентрированной H₂SO₄.
97%-ной H₂SO₄ при 30° (0,3 г/100 мл).

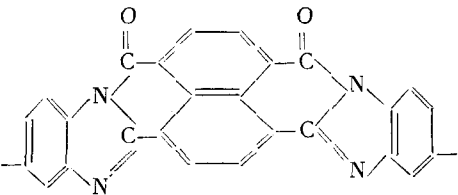
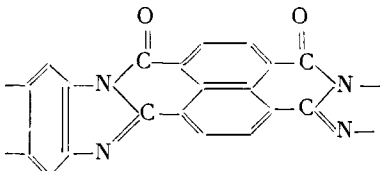
^б Характеристическая вязкость, измеренная в ДМСО.

^в Логарифмическая вязкость в

ДМСО при 160—200°, а также в кипящем ДМАА были получены полимерные продукты, которые, судя по ИК-спектрам и элементарному составу, близки к структуре полиаминоимида^{5, 7, 25, 31, 37}. Они не растворялись в органических растворителях, но растворялись в конц. H_2SO_4 и в ПФК. Циклодегидратацию полимеров осуществляли нагреванием в вакууме при 350°^{25, 31}.

ТАБЛИЦА 4

Условия поликонденсации в полифосфороой кислоте и вязкости получаемых полимеров^{20, 31}

Формула звена полимера	Концентрация мономера, моль/л*	Условия проведения реакции		Вязкость в конц. H_2SO_4 , η
		температура, °C	время, часы	
	0,40	110—120	18	0,57
	0,22	180—190	20	1,35
	0,40	200—220	3,5	0,75
	0,12	195—200	8	1,1
	0,12	205—210	8	1,8
	0,20	100—130	18	0,28
	0,18	180—190	20	0,63
	0,13	190—195	24	0,90
	0,19	200—220	4,5	0,34

* Общая концентрация обоих мономеров в полифосфорной кислоте.

Проведение одностадийного синтеза пирронов в растворе ПФК позволяет вместо малостабильных на воздухе ароматических тетрааминов использовать их стабильные соли и тем самым весьма точно выдерживать желаемое соотношение компонентов. При проведении синтеза в ПФК получены наиболее высокомолекулярные пирроны с высокой степенью циклизации^{5, 21, 24, 24}. В отличие от синтеза в апротонных растворителях, отклонение от эквимолекулярного соотношения исходных компонентов при проведении поликонденсации в ПФК приводит к снижению молекулярного веса полученных пирронов^{4, 31, 36}.

Температура поликонденсации в растворе ПФК составляла обычно 180—220° (табл. 3). Полибензимидазопирролоны в растворе ПФК получены Дауэнсом и Марвелом⁴ при нагревании тетрагидрохлоридов тетрааминов с ДПК при 200° в течение 2—40 час. Поликонденсацию проводили при концентрации реагентов от 0,6 до 3,0 вес. % от ПФК. Полученные полимеры представляли собой неплавкие порошки, не растворимые в органических растворителях, но растворимые в конц. H_2SO_4 и в ПФК. Берлин с сотр.^{5, 24, 25, 31, 35—37}, а также Ван-Дойзен с сотр.^{20, 22, 23, 40} получили поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолы) на основе ДНФК и тетрааминов. Было выяснено, что на вязкость (табл. 4) и растворимость получаемых полимеров влияют не только конечная температура синтеза, но и скорость подъема температуры. Оптимальна температура 200—210°^{31, 37}. Наиболее быстрый рост вязкости происходит в первые два часа синтеза, после чего скорость повышения вязкости весьма мала и практически через 6—8 час. реакцию можно считать завершенной.

Полимеры растворимы в конц. H_2SO_4 , 85%-ной фосфорной и полифосфорной кислотах, в бензол- и метилсерной кислотах. Они не разлагаются при нагревании до 320—425° (температурные пределы приборов)^{20, 24}. Полимеры на основе ДНФК и ДАБ растворяются сравнительно медленно. Растворы 5—10%-ной концентрации были получены при температуре ~100°. Для полимеров на основе того же диангидрида и ТАДФЭ или ТАДФМ 5—6%-ные растворы в серной кислоте можно получить при комнатной температуре²⁰. Разработана методика улучшения растворимости полимеров путем сушки влажных продуктов вымораживанием. Это позволило получить пористый и, следовательно, более легко растворимый полимер.

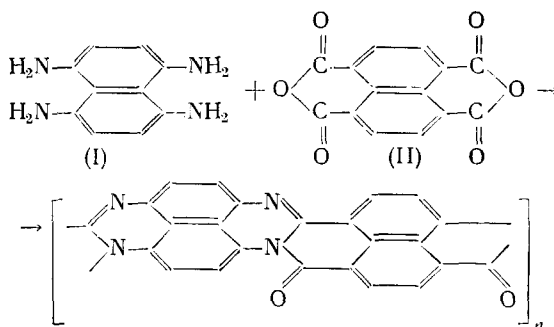
При нагревании пирронов в вакууме выше температуры синтеза в ПФК молекулярный вес их увеличивается^{20, 31, 37}, что, по-видимому, объясняется протеканием твердофазной поликонденсации по концевым группам. Так, при 4-часовом нагревании поли-(нафтоилен)-*бис*-бензимидазола ($[\eta] = 0,9 \text{ дл/г}$) при 215, 250, 275, 300 и 325° в вакууме характеристическая вязкость полимера увеличивалась и достигала 1,3 дл/г , причём нерастворимых в конц. H_2SO_4 продуктов не образовалось^{31, 37}.

Показано^{21, 54, 55}, что пирроны на основе ДНФК и ряда тетрааминов обладают волокнообразующими свойствами. Согласно рентгеноструктурному анализу полимеры представляют собой либо аморфные, либо полукристаллические материалы.

Берри и Фоксу⁵¹ удалось восстановить поли-(нафтоилен-*бис*-бензимидазол) (ДНФК—ДАБ) гидросульфитом в водно-пиридиновом растворе. Полученный растворимый полимер легко окислялся на воздухе. Методом светорассеяния в пучке лазера авторам удалось измерить молекулярный вес различных фракций полимера ($M = 81\text{—}167$ тыс. при $[\eta] = 2,02\text{—}5,48 \text{ дл/г}$).

Поликонденсацией 1,4,5,8-тетрааминонафталина (I) с ДНФК (II) и гомополиконденсацией диметилового эфира 4,5-диаминонафталин-1,8-дикарбоновой кислоты (III) или ангидрида 4,5-диаминонафталин-1,8-дикарбоновой кислоты (IV) получены полимеры полностью лестничной структуры — поли-(перимидинтетраилы)³⁸. Ввиду того, что I в свободном виде выделить не удалось, каталитически восстанавливали ТАНФ в диглиме и к полученному раствору добавляли диангидрид. Поликонденсацию проводили в атмосфере азота при 180° в течение 12 час.; после удаления диглима полимер нагревали в вакууме при 350° в течение 2 час. (табл. 6, схема 9).

Схема 9



По данным элементарного анализа и ИК-спектроскопии полимеры циклизованы не полностью, что объясняется неполнотой восстановления тетранитронафталина или окислением I в процессе поликонденсации.

ТАБЛИЦА 5

Условия синтеза и свойства поли-
(перимидинтетраилов)⁴⁰

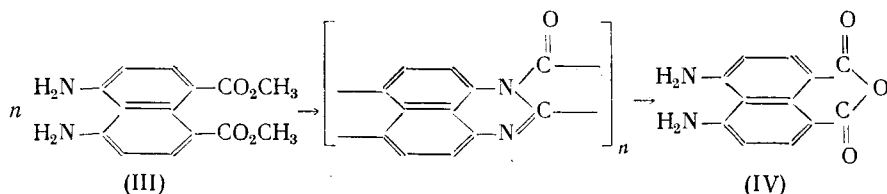
Исходные соединения	Растворитель	Температура, °С	Цвет полимера	Логарифмическая вязкость**
I + II	Диглим	180 350*	Синий	0,15
III	ПФК	200	Темно-синий	0,25
IV	ПФК	100	Желтый	—
	ПФК	200	Коричневый	—

* Температура термической обработки в вакууме.

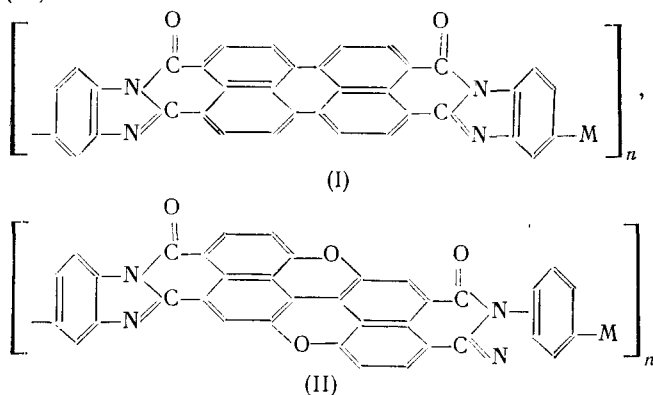
** 0,3 г/100 мл 97%-ной H₂SO₄ при 30°.

Трудности, связанные с неустойчивостью I, исключены путем проведения поликонденсации III или IV в ПФК при 100—250° (см. табл. 5). Полимеры из III растворимы в конц. H₂SO₄. Их элементарный состав удовлетворительно согласуется с расчетным. Полимеры, полученные при поликонденсации IV, не растворялись в конц. H₂SO₄ (схема 10).

Схема 10



При поликонденсации в ПФК диангидридов перилена^{5, 25, 31, 37}, а также периксантеноксантентетракарбоновых⁴⁵ кислот с ароматическими тетрааминами были получены поли-(ароилен-бис-бензамидазолы) структуры (I) и (II).

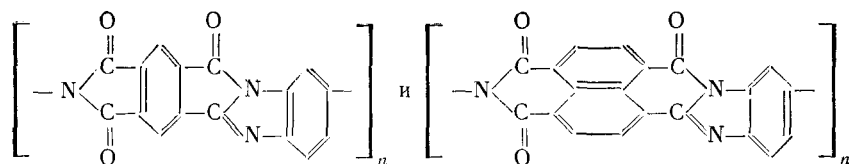


Полимер (I) (M — отсутствует, $[\eta] = 0,2-0,3$ дл/г) был получен при нагревании исходных компонентов в ПФК до 230° и проведения поликонденсации при этой температуре в течение 16 час. При использовании других тетрааминов (M = —O—, —CH₂—) полимеры (I) получены с малыми выходами и с меньшим значением $[\eta]$. Синтез полимеров (II) (M = отсутствует, —CH₂—) проводили при 200—210°. С повышением температуры и времени синтеза увеличивался молекулярный вес полимеров (II) ($[\eta] = 0,6$ дл/г), однако вместе с тем увеличивался и выход нерастворимых продуктов.

Пирроны были получены также при использовании для поликонденсации в ПФК (200°, 8 час.) диангидридов-бис-аддуктов диенового синтеза между малеиновым ангидридом и различными бис-фурановыми соединениями^{26, 37, 56}.

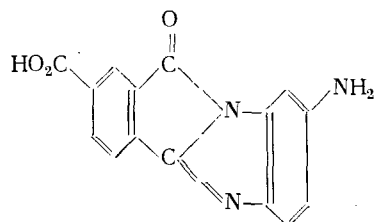
г. Синтез полимеров, родственных пирронам

Алелио и Кеффер⁵⁷ при поликонденсации 1,2,4-триаминобензола с диангидридом пиромеллитовой и бензофенонтетракарбоновой кислот в растворе ДМАА и последующей термической циклизации соответствующих форполимеров получили полиимидазопирролон-имиды с высокой вязкостью. При использовании ДНФК синтезированы полимеры с очень низким молекулярным весом ($\sim 0,1$ дл/г). При проведении поликонденсации 1,3,4-триаминобензола или его дигидрохлорида с ДПК или с ДНФК в полифосфорной кислоте при 180° (12—14 час.) получены полимеры



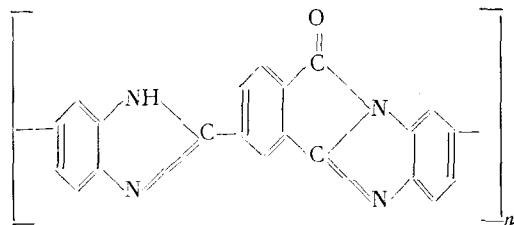
с характеристической вязкостью 0,63 и 0,88 дл/г соответственно.

При взаимодействии 1,2,4-триаминобензола с тримеллитовым ангидридом в ДМАА или в ПФК получены лишь низковязкие продукты, что, по мнению авторов, связано с образованием малоактивного соединения:



Полимеры с большим молекулярным весом ($[\eta] = 0,29—0,45$ дл/г) получены из хлорангидрида тримеллитовой кислоты и 1,2,4-триаминобензола в вышеуказанных растворителях в присутствии триэтиламина в качестве акцептора хлористого водорода.

При поликонденсации тримеллитового диангидрида с ДАБ в ПФК были получены полимеры ($[\eta] = 0,51$ дл/г) следующей структуры^{57, 58}:



Сополимеры имидоароилбензимидазольной структуры были получены при совместной поликонденсации ДНФК и ДАБ с бензидином или 4,4'-диаминодифениловым эфиром^{31, 59}.

Для синтеза сополимеров были использованы различные молярные соотношения диангидрида, ди- и тетрааминов (1:0,2:0,8; 1:0,5:0,5; 1:0,8:0,2). Синтез сополимеров осуществляли двухстадийно или одностадийно в ПФК. Первую стадию двухстадийного синтеза проводили при нагревании смеси диангидрида, ди- и тетраамина в ДМАА, ДМСО или N-метил-2-пирролидоне при 75—85° в течение 6 час. При последующей термической обработке форполимеров в вакууме при 200—300° происходит их внутримолекулярная циклизация с образованием сополимеров блок-лестничной имидоароленбензимидазольной структуры. При одностадийном методе синтеза сополимеров поликонденсацию в ПФК осуществляли при 200° в течение 8 час. Вследствие различной активности ди- и тетрааминов состав сополимеров отличался от состава исходной смеси. Соплимеры конечной структуры — темные аморфные порошки, растворимые в ПФК, серной и муравьиной кислотах и нерастворимые в органических растворителях. Их характеристическая вязкость составляла 0,2—0,6 дЛ/г.

IV. СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

1. Термостойкость пирронов

Основным свойством, которое в первую очередь привлекает внимание исследователей к пирронам, является их высокая термо- и теплостойкость. Несмотря на повышенный интерес к таким полимерам, к настоящему времени имеются лишь единичные публикации, специально посвященные подробному исследованию их термической стойкости. В большинстве же работ в качестве характеристики и меры термической устойчивости синтезированных пирронов приводятся термогравиметрические кривые, снятые при различных скоростях подъема температуры. Эти данные затрудняют сравнительную оценку термической стабильности пирронов различной структуры. В то же время они несут весьма малую информацию о химизме процессов, протекающих в полимерах при высоких температурах в окислительной и инертной средах, а также в вакууме.

Авторы ряда работ^{60–63}, посвященных исследованию механизма деструкции полимеров с гетероциклами в основной цепи (полиимидов, полибензимидазолов, полиоксадиазолов и др.), связывают термостабильность полимеров в основном с устойчивостью гетероциклов. При этом не учитывается специфика рассматриваемых полимеров, определяемая наличием в них системы сопряженных связей, распространяющейся на большие участки макромолекулярной цепи, и наличием в них парамагнитных центров, структура которых не остается постоянной в широком интервале температур^{64, 65, 67}.

Дауэнс и Марвел⁴ при изучении термической деструкции динамическим термогравиметрическим методом показали, что полибензимидазопирролоны на основе ДПК стабильны в атмосфере азота до 450—500°; при 800—900° они теряют 25—40 вес.%. На воздухе те же полимеры окисляются довольно быстро при 350—400°. Термическая стабильность пирронов, синтезированных в ПФК, выше, чем тех же полимеров, полученных двухстадийно и в расплаве (рис. 1)*. Наличие в макромолекулярной цепи промежуточных —СН₂— или —О— групп приводит к некоторому уменьшению термостабильности полимеров (рис. 2 и 3). Полибенз-

* Повышенной термостабильностью на воздухе и в инертной атмосфере обладают пирроны, полученные в расплаве под высоким давлением⁴⁷.

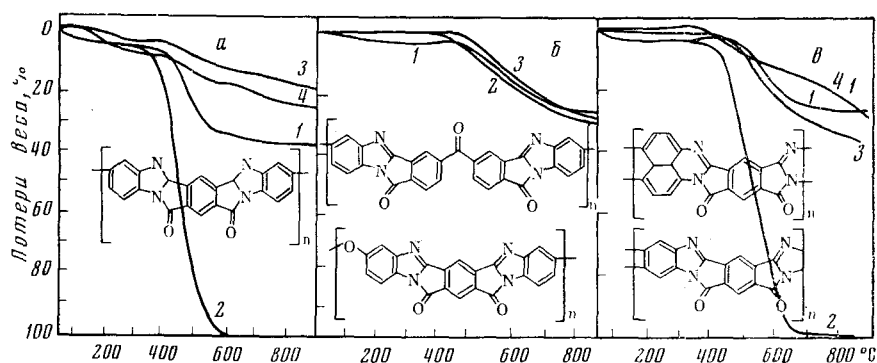
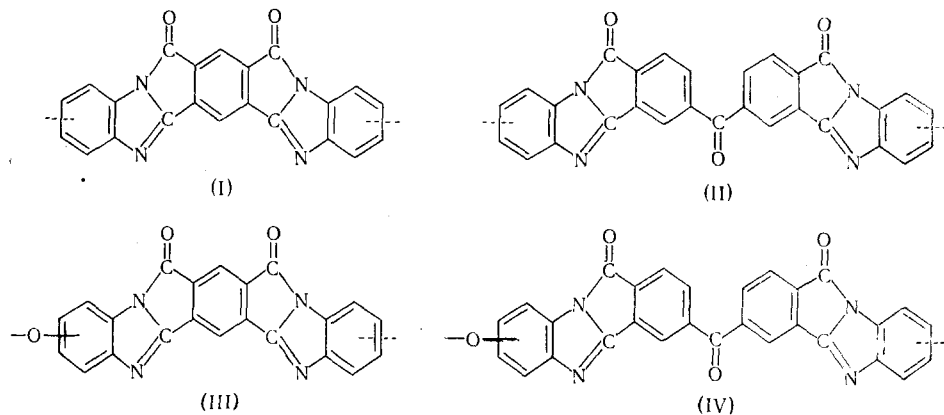


Рис. 1. Термогравиметрические кривые (скорость подъема температуры, $\Delta T = 6^\circ/\text{мин.}$). 2 (а, в) — в атмосфере азота, остальные — на воздухе. Полимеры получены: 1 (а, б, в), 2 (а, б, в) и 3, в — в расплаве; 3 (а, б), 4, в — в растворе ПФК; 4, а — двухстадийно

имидазопирролоны на основе бензофенонтетракарбоновой кислоты не уступают по термической стабильности тем же полимерам на основе ДПК (рис. 3).

Джевелл при изучении термической деструкции пленок пирронов (I—IV) в изотермических условиях нашел⁶⁶, что первоначальные потери веса пленок происходят за счет удаления абсорбированной влаги (~ 7 вес. % до $100\text{--}150^\circ$) и дальнейшей внутримолекулярной циклизации. Пленки, предварительно прогретые при 350° в течение 2 час. не теряли в весе вплоть до прогрессирующего разложения полимера, которое начиналось при температурах выше 400° (рис. 4).



Эффективная энергия активации термоокислительной деструкции, рассчитанная на участках с постоянной скоростью, в интервале температур $440\text{--}460^\circ$ составляла для полимеров (I)—(IV) соответственно 31, 34, 28 и 30 ккал/моль. Из результатов дифференциального термического анализа авторы сделали вывод, что полимеры не претерпевают никаких фазовых превращений. При нагревании полимеров в вакууме основные потери веса наблюдаются в начальный период деструкции. В дальнейшем вес остатка стремится к некоторому предельному значению. Общие потери веса исследованных пирронов до 800° составляют 28—38 вес. %. Энергия активации деструкции полимеров (I)—(IV) в вакууме равна 47—50 ккал/моль. Исследование продуктов деструкции полимера (II)

показало, что потери веса до 380° обусловлены удалением воды. Выше 420° наблюдается последовательное увеличение скорости деструкции; она достигает максимального значения при 550° и резко снижается при температуре выше 620° . В этом интервале температур выделяется большое количество окиси и двуокиси углерода. Кроме того, около 500° происходит отщепление групп $-\text{NCN}-$. При повышении температуры до 650° отщепляются группы $-\text{NCN}-$, $\text{CN}-$ и $\text{HCN}-$. Выделение следов аммиака наблюдается лишь в период основного разложения полимера. Таким образом, в начальный период происходит дегидратация, а затем термический разрыв связей в макромолекулярной цепи.

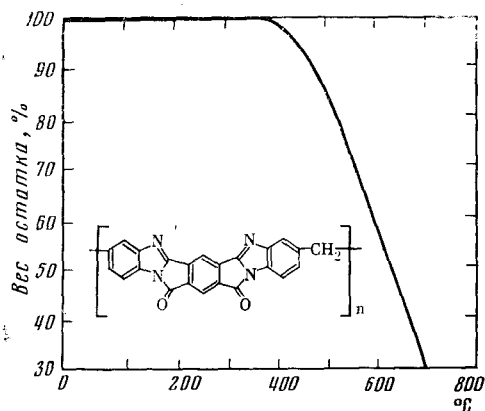


Рис. 2

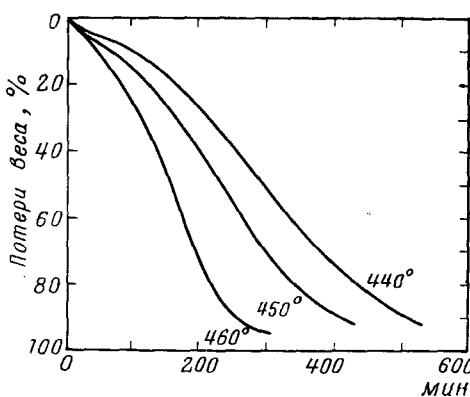


Рис. 4

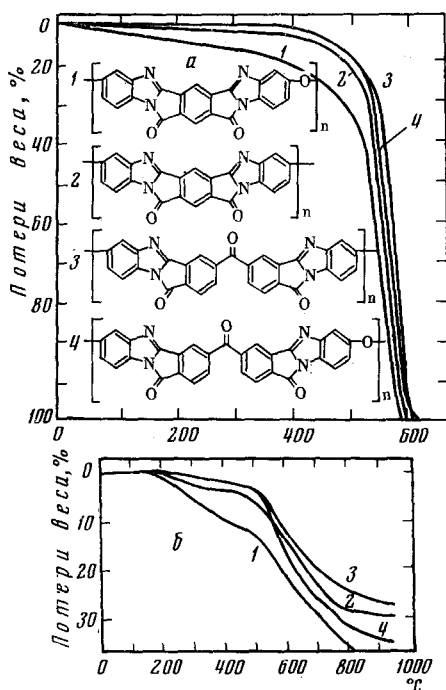


Рис. 3

Рис. 2. Термогравиметрическая кривая ($\Delta T = 4^\circ/\text{мин.}$, воздух)

Рис. 3. Термогравиметрические кривые пирроновых пленок ($\Delta T = 5^\circ/\text{мин.}$): а — на воздухе, б — в вакууме

Рис. 4. Термогравиметрические кривые пирроновой пленки (ДФК-ДАБ) (воздух)

Исследование термоокислительной деструкции поли-(нафтоилен-бисбензимидазолов), проведенное авторами обзора^{5, 24, 31, 35, 67}, а также Ван-Дойзенем с сотр.^{6, 20, 40}, указывает на их более высокую стабильность по сравнению с соответствующими полиимидами, а также по сравнению с пирронами на основе пиромеллитового диангидрида (рис. 5). Установлено, что стойкость их к термоокислительной деструкции до некоторого предела зависит от величины молекулярного веса, что, по-видимому, связано с влиянием концевых групп. Особенно существенное снижение стабильности наблюдалось для полимеров с низким значением молекулярного веса (при $[\eta] = 0,37 \text{ дл/г}$) — начало прогресси-

рующего распада смещалось на 75° в сторону более низких температур.

В вакууме или в инертной атмосфере при нагревании до $800\text{--}900^{\circ}$ полимеры теряют в весе $18\text{--}30\%$. В этих условиях влияние молекулярного веса сказывается в значительно меньшей степени, однако при низких значениях молекулярного веса полимеры и в этом случае начинают терять в весе при более низких температурах. Полимеры на основе ДНФК и ДАБ с характеристической вязкостью $0,8\text{--}1,15 \text{ дЛ/г}$ совсем не

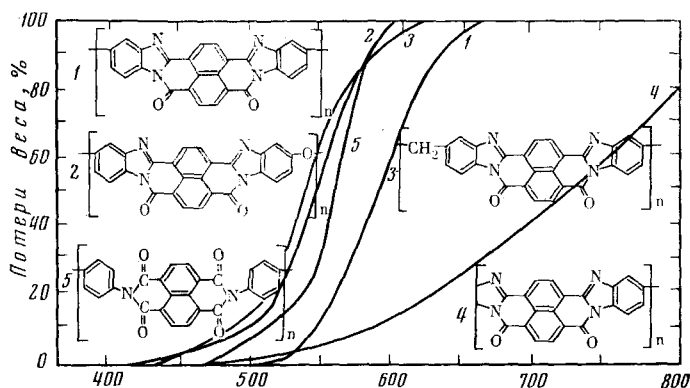


Рис. 5. Термогравиметрические кривые на воздухе: 1, 2, 3, 5— $\Delta T = 2^{\circ}/\text{мин.}$, 4— $\Delta T = 2,5^{\circ}/\text{мин.}$

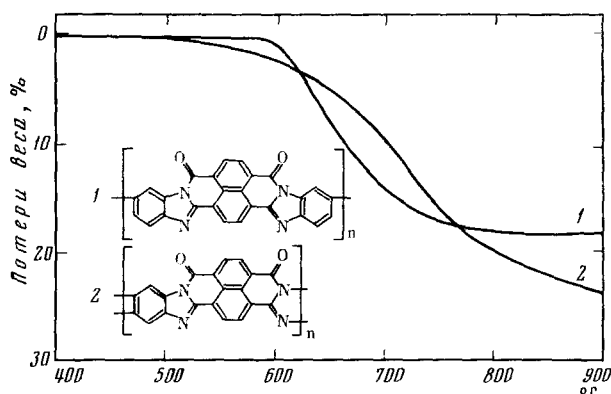


Рис. 6. Термогравиметрические кривые в атмосфере азота ($\Delta T = 2,5^{\circ}/\text{мин.}$)

разлагаются при нагревании их в азоте до 600° (рис. 6), тогда как тот же полимер с вязкостью $0,12 \text{ дЛ/г}$ теряет до $10 \text{ вес.}\%$. Полимеры полностью лестничной структуры, полученные из ДНФК и ТАБ, в тех же условиях теряют $4 \text{ вес.}\%$. Более низкую термостабильность полимеров лестничной структуры ряд авторов⁵², по-видимому, справедливо объясняет отсутствием глубокой полигетероциклизации на жестких макромолекулах, т. е. наличием большого количества дефектов.

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 7) поли-(нафтоилен-бис-бензимидазола) (ДНФК—ДАБ) показали³¹, что при нагревании полимера в инертной атмосфере, в инертной атмосфере с примесью воздуха и на воздухе протекают реакции, приводящие к сложным внутри- и межмолекулярным перестройкам.

При нагревании полимера до 110—120° появляется эндотермический пик, который свидетельствует о выделении 4—5% адсорбированной воды. Повышение температуры до 270—330° приводит к протеканию процессов циклизации оставшихся незациклизованных звеньев полимеров, что сопровождается появлением экзотермического пика на кривых. Дальнейшее нагревание полимера на воздухе до 540° и в аргоне до 655° характеризуется незначительными потерями веса, однако выше этих температур имеет место быстрое разрушение образца на воздухе и потери веса до 20—25% в инертной атмосфере. Одновременно с распадом полимера происходит его структурирование. Наиболее благоприятные условия для процесса карбонизации создаются в инертной атмосфере. На воздухе и даже при небольшом содержании кислорода (7%) процессы деструкции преобладают над процессами структурирования, что ведет к прогрессирующим потерям веса полимера.

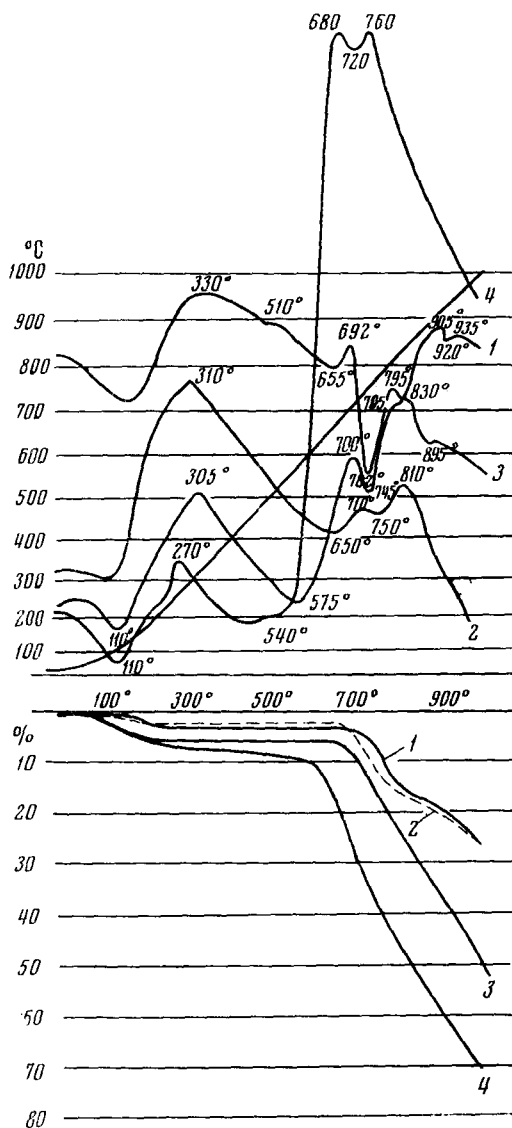


Рис. 7. Дифференциально-термический анализ поли-(нафтоилен-бис-бензимидазола) (ДНФК—ДАБ) $\Delta T = 6^\circ/\text{мин.}$: 1 — аргон (под крышкой), 2 — аргон (открытый тигель), 3 — аргон + 7% O₂, 4 — воздух

Испытания на изотермическое старение пирронов (ДНФК — ДАБ) показали, что после прогрева на воздухе в течение 1500 час. при 315° они теряют лишь 10% веса²⁰. При 400° потери веса полимера того же типа не превышают 10% за 7—8 час. Кинетика его термоокислительной деструкции была изучена в интервале 450—570° (рис. 8)^{31, 67}.

Процесс носит явно выраженный автокаталитический характер. Эффективная энергия активации, рассчитанная на участках с постоянной скоростью, составляет 28,8 ккал/моль в области температур 470—502°. При более высоких температурах процесс идет без индукционного периода и его энергия активации

снижается до 7,4 ккал/моль, что свидетельствует об изменении механизма термоокислительной деструкции. Малые добавки (1%) предварительно термолитованного полимера вызывают увеличение максимальной скорости деструкции. Автокаталитический характер деструкции поли-

мера и специфическое влияние термолизированных добавок в работе объясняется с позиции «эффекта локальной активации», характерного для полимеров с системой сопряжения^{65, 67}.

Результаты масс-спектрального анализа указывают, что при прогреве поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолов) в вакууме до 800° основными газообразными продуктами распада являются CO, N₂ и некоторое количество CO₂; выделяются также H₂ и H₂O. Это в сочетании с результатами

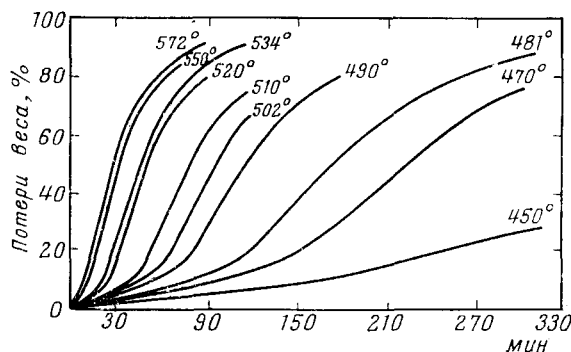


Рис. 8. Термогравиметрические кривые на воздухе поли-(нафтоилен-бис-бензимидазола) (ДНФК — ДАЗ, $[\eta] = 1,0$ дл/г)

исследования состава остатков (табл. 6) указывает на протекание процессов карбонизации и образование многоядерных конденсированных систем, включающих сопряженные карбо- и гетероциклы.

Изучение термо- и термоокислительной деструкции пирронов, полученных из диангирида перилентетракарбоновой кислоты и ДАБ, ТАДФЭ или ТАДФМ привело к следующим результатам (рис. 9)^{24, 31, 67}. По данным термогравиметрического анализа эти полимеры менее стабильны на воздухе, чем соответствующие поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолы) с высоким молекулярным весом ($[\eta] \geq 1,0$ дл/г).

В то же время они более стойки к термоокислительной деструкции по сравнению с низкомолекулярным поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолами) ($[\eta] < 0,4$ дл/л). По всей вероятности такое различие обусловлено влиянием концевых групп. В вакууме они по своей термической стабильности находятся на одном уровне или даже несколько превышают высокомолекулярные поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолы), что, по-видимому, связано с более сильным межмолекулярным взаимодействием полимеров, содержащих периленовые циклы, и с их более высокой склонностью к структурированию.

Высокой термической стабильностью на воздухе и в вакууме обладают также пирроны, синтезированные в ПФК из ДАБ и диангидридов-

ТАБЛИЦА 6

Изменение состава полимера после прогрева в вакууме^{31, 37, 50}

Формула звена полимера	Состав	Температура прогрева, °C				
		300	400	500	600	800
	C/N	5,6	5,8	5,7	9,7	10,9
	C/H	27,7	29,5	30,7	47,5	61,3

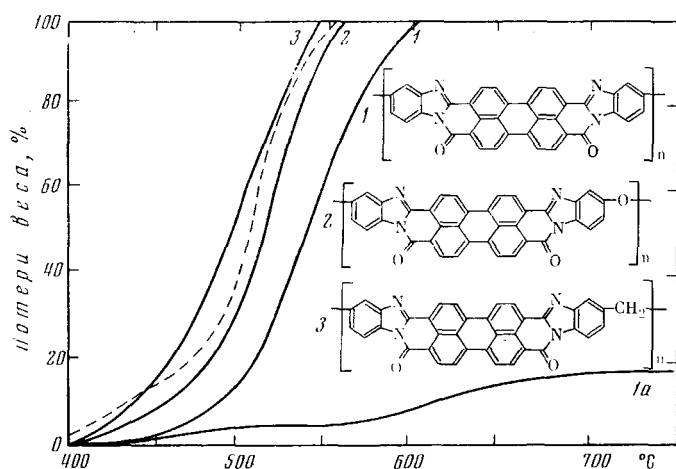
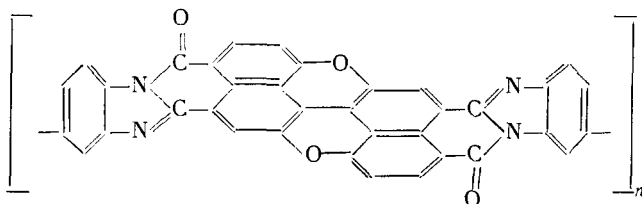


Рис. 9. Термогравиметрические кривые ($\Delta T = 2^\circ/\text{мин.}$): 1, 2, 3 — на воздухе, 1, а — в вакууме, пунктир — поли-(нафтоилен-бис-бензимидазол) (ДНФК—ДАБ, $[\eta] = 0,37 \text{ дл/г}$)

бис-аддуктов малеинового ангидрида с бис-фурановыми соединениями^{26, 56}, а также из ДАБ и диангидрида периксантеноксанта-тетракарбоновой кислоты⁴⁵.



Как указывалось выше, применение термостабильных полимеров наиболее перспективно в космической технике. Такие полимеры, а также композиции на их основе используют для абляционной защиты поверхностей, летательных аппаратов, двигательных систем от действия высокотемпературных газовых потоков. О перспективности применения гетероциклических полимеров лестничной и блок-лестничной структуры в качестве абляциостойких покрытий указано в работе⁶⁸. Целый ряд пирронов, синтезированных из ароматических тетрааминов и различных диангидридов (ДНФК, ДПАК, диангидридов-бис-аддуктов диенового синтеза между малеиновым ангидридом и бис-фурановыми соединениями) оказались стойкими к действию высокотемпературных воздушных потоков⁶⁹⁻⁷². Они удовлетворяют таким критериям абляционной

стойкости, как низкая интенсивность абляции $A_v (A_v = \frac{\Delta m}{\tau \cdot F} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1})$,

где Δm — потеря в весе, F — площадь поверхности образца, τ — время испытания) и стойкость к действию больших градиентов температур. Образцы полимеров и композиций готовили методом горячего прессования. Показано, что, начиная с некоторых значений молекулярного веса ($[\eta] \geq 0,9 \text{ дл/г}$), интенсивность абляции полимера почти не зависит от его молекулярного веса и определяется стойкостью полимера к термоокислительной деструкции и склонностью его к структурированию. Наименьшую интенсивность абляции показывали пирроны на основе НФТК, и особенно пирроны, содержащие периленовые циклы. Введение промежуточных групп $-\text{O}-$ и $-\text{CH}_2-$ несколько повышает интенсивность абляции пирронов; резкое снижение абляционной стойкости наблюдалось для полимеров с низкой степенью циклизации. Абляционная стойкость пирронов превышает абляционную стойкость соответ-

ствующих полиимидов и немодифицированных фенолформальдегидных смол. Стойкость образцов испытанных полимеров к действию градиента температур резко повышается после их термической обработки в инертной атмосфере, а также при горячем прессовании полимеров с добавками, выполняющими роль временных пластификаторов.

2. Радиационная и химическая стойкость полимеров

Пирроны весьма стойки к действию ионизирующих излучений (см. табл. 7). Так, прочностные свойства пирроновых пленок не ухудшились после облучения электронами с энергией 2—3 Мэв при дозе облучения 10 000 Мрад, в то время как пленки из полиэфиров разрушаются при дозе 200 Мрад^{3, 19, 73, 74}.

Исследование химической стабильности полибензимидазопирролонов показало, что механическая прочность пленок на их основе уменьшается при выдержке в 96%-ной серной кислоте сравнительно медленно (табл. 8). В щелочных растворах пленки быстро теряют свою прочность.

Реакцию полимера со щелочью можно представить, как превращение имидазопирролоновой структуры в поли-(карбоксибензимидазольную) структуру:

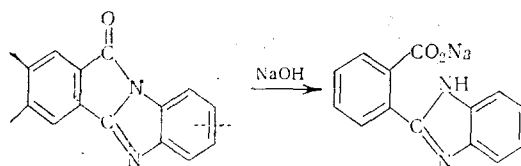


ТАБЛИЦА 7

Влияние радиации на механические свойства пирроновых пленок^{3,19}

Полимерная пленка	Доза, Мрад	Напряжение в точке течения, кг/см ²	Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, кг/см ²
Пиррон (ДПК—ДАБ)*	0	930	1 170	3,2	56 800
	1 100	995	1 460	4,5	61 800
	5 500	1 010	1 460	3,9	62 200
	11 000	1 020	1 340	3,1	62 400
	21 000	1 090	1 560	3,3	69 200
	58 300	875	1 070	2,7	57 800
Пиррон (ДПК — ТАДФЭ)**	0	647,9	1 260	9,0	51 408
	1 000	859,1	1 183	3,0	58 450
	5 000	1 007	1 422	3,0	57 756
	10 000	1 098	1 218	3,0	60 000

* Т. циклиз. 300°, т. обл. 250°. Пучок электронов с энергией 3 Мэв, мощность дозы 5500 Мрад/час.

** Облучение электронами с энергией 2 Мэв, мощность дозы 1000 Мрад/час.

Поли-(нафтоилен-бис-бензимидазолы) в отличие от полибензимидазопирролонов весьма стойки к действию конц. H₂SO₄^{31, 36}. Растворы полимеров практически не изменяют вязкости после выдерживания в кислоте при комнатной температуре в течение 700 часов. После выдер-

ТАБЛИЦА 8

Химическая стабильность* полибензимидазопирролоновой пленки¹⁹

Реагент	Модуль упругости, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Предел прочности при растяжении, кг/см ²
Исходная пленка	43 000	5,5	1 560
	27 500	7,5	900
96%-ная H ₂ SO ₄	41 600	4,6	1 190

* Испытывали пленки толщиной 0,025 мм, циклизация при 250° (1 час). Образец выдерживали при комнатной температуре (1 час), промывали водой и сушили при комнатной температуре в течение 1 часа.

живания поли-(нафтоилен-бис-бензимидазола) в 40%-ном растворе щелочи (KOH) его характеристическая вязкость уменьшается за 2 суток от 1,8 до 1,1 дл/г.

3. Электрические и магнитные свойства полимеров

Сведения об электрических свойствах полибензимидазопирролонов весьма скудны^{3, 4}. Известно, что их удельное сопротивление и электрическая прочность оказались характерными для изоляционных органических полимеров (табл. 9).

Полибензимидазопирролоны представляют собой парамагнитные материалы с концентрацией неспаренных электронов 10^{16} — 10^{19} на 1 г вещества⁷.

Более подробно магнитные и электрические свойства полимеров на основе ДНФК и ДПАК и ароматических тетрааминов, а также сополи-

ТАБЛИЦА 9

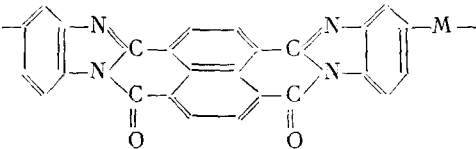
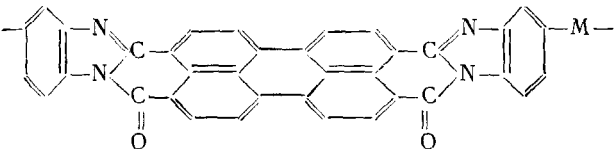
Электрические свойства полимеров^{3, 4}

Полимер		Удельное сопротивление, ом·см	Электрическая прочность, в/см	Диэлектрическая постоянная
На основе ДПК и ТАДФЭ	ПААК	$6 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^5$	—
	Пиррон	$(3-5) \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^5$	—
На основе ДПК и 1,4,5,8-тетрааминонафталина	Пиррон	$5 \cdot 10^{10}$	—	4,0

меров ДНФК и ди- и тетрааминами изучены в работах^{5, 24, 25, 31, 35, 50}. Установлено, что температурная зависимость электропроводности этих полимеров характерна для органических полупроводников. Как видно из табл. 10, характеристики электропроводности (энергия активации E_a и сопротивление ρ_i) существенно зависят от характера взятых для синтеза диангидрида и тетраамина, а для сополимеров и от соотношения ди- и тетраамина.

ТАБЛИЦА 10

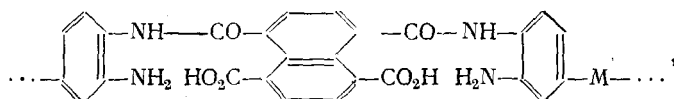
Электрические свойства поли-(аролен-бис-бензимидазолов) и сополимеров^{31, 50}

Полимер	№ п. п.	—M—	Интервал измерения электропроводности до 200°	
			E_{σ}	$\lg \rho_{150^{\circ}}$
	I	Отс.	0,47	5,70
	II	—O—	0,67	9,35
	III	—CH ₂ —	0,57	8,35
	IV	Отс.	0,32	4,60
	V	—O—	0,48	7,10
	VI	—CH ₂ —	0,42	6,50
Сополимеры*, полученные из ДНФК, ДАБ и ДАДФЭ	VII	—	0,74	9,75
	VIII	—O—	0,60	7,60
	IX	—	0,59	6,25

* Соотношение компонентов ДНФК : ДАБ : ДАДФЭ, взятое для синтеза, составляло для VII 1:0,2:0,8, для VIII 1:0,5:0,5 и для IX 1:0,8:0,2.

Нарушение цепи сопряжения приводит к ухудшению проводимости. При увеличении количества конденсированных циклов в исходном диангидриде значения ρ и E_{σ} полимеров уменьшаются, по-видимому, вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия.

ПААК имеют более низкие значения электропроводности, причем их электропроводность в меньшей степени зависит от характера —M—^{31, 50}.



где M = —O—, CH₂— или отсутствует.

Полимеры конечной структуры, а также форполимеры дают сигнал ЭПР, характерный для полимеров с системой сопряжения^{5, 24, 25, 31, 35, 50}. Концентрация парамагнитных центров ПААК значительно ниже, чем в циклизованных полимерах. В работе²⁴ парамагнетизм ПААК объясняется возможностью образования изоимидной формы. Кроме того, в таких полимерах внутри- и межмолекулярная передача сопряжения может осуществляться за счет комплексообразования между NH₂- и COOH-группами.

Было изучено изменение электрофизических свойств ПААК на различных стадиях генезиса полимерных молекул при прогреве их в вакууме от 50÷100° до 800°^{31, 37, 50}.

Установлено, что при прогреве ПААК различной структуры имеет место общая тенденция изменения электрических и магнитных свойств (рис. 10) от температуры прогрева.

До 150—200° протекают лишь процессы внутримолекулярной циклизации. При температуре выше 300° наряду с внутримолекулярной циклизацией в незначительной степени (зависит от структуры ПААК и ПАК) начинаются процессы структурирования, усиливающиеся при 400°. В этом температурном интервале улучшаются электрические свойства полимеров, увеличивается интенсивность и уменьшается ширина узкого сигнала ЭПР — увеличивается фон в ИК-спектрах, происходит переход

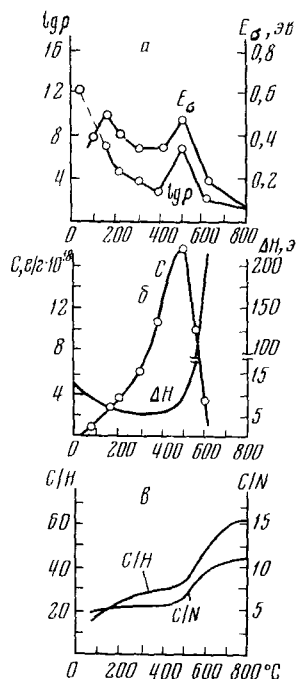


Рис. 10. Изменение электрических (E_σ и ρ_σ) и магнитных (C ΔH и ΔH эрст. ЭПР) свойств и элементарного состава ПААК в процессе прогрева в вакууме (время прогрева 2 часа при каждой температуре)

аморфных образцов в поликристаллические. При 500° начинают протекать процессы, связанные с частичной деструкцией макромолекул по слабым связям (дефекты структуры). Эти процессы сопровождаются уменьшением степени упорядоченности в полимерном образце и резким ухудшением электрических свойств. При 600°, наряду с газообразными продуктами, из полимера выделяются более тяжелые возгоняющиеся активные осколки, происходит рекомбинация и дальнейшее структурирование ранее образовавшихся при деструкции блоков, улучшаются электрические свойства полимеров, уменьшается интенсивность узкого сигнала ЭПР и появляется широкий сигнал ЭПР. Повышение температуры пиролиза до 800° приводит к дальнейшему улучшению электрических свойств и чрезвычайно сильному уширению сигнала ЭПР остатков, которые содержат значительное количество азота (до 8%) и некоторое количество кислорода, и, по-видимому, представляют собой крупные блоки многоядерной ароматики, включающие в свой состав гетероциклы.

Пирроны являются катализаторами полупроводникового типа^{7, 75, 76}. При изучении каталитической активности пирронов в модельной реакции разложения закиси азота найдено, что последняя в значительной степени зависит от характера сопряжения в макромолекулах катализатора. Так, энергия активации разложения при использовании пирронов блочной лестничной структуры составляет 40—52 ккал/моль и при использовании пирронов лестничной структуры 18—27 ккал/моль.

4. Механические свойства

Ввиду высокой термостабильности пирроны перспективны для получения пленок, связующих, волокон и литых изделий.

Прочность пирроновых пленок высока¹⁹, однако, как и следовало ожидать для таких жестких цепей, они имеют высокий модуль упругости и малое относительное удлинение (табл. 11).

ТАБЛИЦА 11

Механические свойства пленок пирронов¹⁹

Пиррон	Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, кг/см ²
ДПК — ДАБ	1430	2,8	66 500
ДПК — ТАДФЭ	1530	4,8	57 000
ДПК — ТАДФМ	975	3,9	37 400
ДПК — ТАБФ	930	2,6	41 500
ДБК — ДАБ	1420	4,3	42 000
ДБК — ТАДФЭ	1320	3,8	43 800
ДБК — ТАДФМ	680	1,9	41 900
ДБК — ТАБФ	840	3,1	34 800

ТАБЛИЦА 12

Влияние температуры циклизации на механические свойства пирроновых пленок¹⁹

Пиррон*	Температура циклизации, °С	Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Напряжение в точке течения, кг/см ²	Модуль упругости, кг/см ²	Относительное удлинение, %
ДПК — ДАБ	150	775	1 140	35 600	5,4
	225	920	1 200	38 200	4,1
	300	1 030	1 320	44 000	3,8

* Продолжительность циклизации 1 час.

ТАБЛИЦА 13

Влияние атмосферы на механические свойства пленок¹⁹

Полимер*	Атмосфера	Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, кг/см ²
ДПК — ДАБ	Воздух	1090	4	48 600
	Вакуум	1100	3,8	47 600
	Азот	990	2,1	60 000

* Пленки прогревали 3 часа при 250°.

На механические свойства пленок большое влияние оказывает температура проведения циклизации (табл. 12) и в меньшей степени атмосфера, в которой проводится циклизация (табл. 13).

Влияние температуры испытания на прочностные свойства пирроновых пленок приведены в табл. 14.

Следует отметить, что прочность пирроновых пленок гораздо выше, чем пленок из ПААК. Так, например, предел прочности на растяжение пленок из ПААК на основе пирромеллитового диангирида и ТАДФЭ равен 704—1060 кг/см², а соответствующей пирроновой пленки³ — 1060—1550 кг/см².

Прочные пленки получены из полиаминоамидокислот на основе ДНФК, ТАДФЭ и ТАДФМ^{31, 36}. Их разрывная прочность составляла соответственно 910 и 850 кг/см². После циклизации при 300° прочность пленок повысилась до 1200 и 1050 кг/см². По-видимому, нахождение оптимальных режимов получения пленок позволит повысить их механические показатели.

Из полимеров на основе ДНФК и ДАБ были получены волокна^{21, 54, 55, 77}. При влажном прядении в качестве растворителя применяли конц. Н₂SO₄. Использовались полимеры с характеристической вязкостью 1,15—2,45 дл/г. Нити после вытяжки (360—540°) имели прочность 0,85—1,33 г/денье при степенях вытяжки 1,10—1,29; удлинение при разрыве составляло 6,8—10,0%. При непрерывной вытяжке нитей при 260—565° и степени вытяжки 1,06—1,31 в атмосфере аргона и на воздухе прочность их достигала 2 г/денье при удлинении 19%.

ТАБЛИЦА 14

Влияние температуры испытания на механические свойства пирроновых (ДПК — ДАБ) пленок¹⁹

Температура, °С	Напряжение в точке течения, кг/см ²	Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, кг/см ²
25	900	1190	2,8	60 000
100	685	1110	3,7	50 000
200	529	800	3,7	36 800

Для получения прочных нитей при сохранении высоких значений удлинения при разрыве была проведена горячая вытяжка единичной нити в атмосфере аргона. Получены нити с прочностью 4 г/денье и удлинением при разрыве 4—5%. У нити, вытянутой при 650°, удлинение при разрыве уменьшается до 3%. По данным авторов, мокрое прядение из растворов в конц. Н₂SO₄ можно использовать для практического получения термостойкого волокна. Полученное волокно сохраняет 55% исходной прочности после выдержки в течение 1 мин. при 600° на воздухе и 50% прочности после выдержки 30 час. при 360° на воздухе; оно обладает весьма высокой устойчивостью к УФ-облучению.

В США ведутся интенсивные исследования по синтезу высокомолекулярных пирронов лестничной структуры (ДНФК-ТАБ) и получению волокон на их основе^{21, 22}.

В последнее время найдены пути переработки пирронов в термостабильные прочные литые изделия путем добавления временного пластификатора^{31, 72}. Высокой прочностью и твердостью обладают также полимерные изделия, полученные непосредственно из мономеров в расплаве при высоком давлении⁴⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
2. И. Ариент, Усп. химии, **34**, 1908 (1965).
3. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., **B3**, 977 (1965).
4. F. Davans, C. S. Marvel, Там же, **A3**, 3549 (1965).
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 945.
6. R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., **B4**, 211 (1966).
7. B. Sillion, A. Reboult, C. r., **262 C**, 471 (1966).
8. J. A. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, J. Polymer Sci., **4**, A1, 59 (1966).
9. J. B. Wright, Chem. Rev., **48**, 397 (1951).

10. K. Hoffman, Imidasole and its Derivates, Intersc. Publ. N. Y., 1953.
11. H. Stetter, L. Marx-Moll, H. Rutzen, Chem. Ber., **91**, 1775 (1958).
12. Б. А. Порай-Кошиц, М. А. Антошувльская, ЖОХ, **13**, 339 (1943).
13. J. Arient, J. Marhan, Coll. Ceskosl. Chem. Comm., **26**, 98 (1961).
14. J. Arient, J. Marhan, Там же, **26**, 2774 (1961).
15. Герм. пат. 430632; Frdl., **15**, 788 (1926).
16. Герм. пат. 457980; Frdl., **16**, 1364 (1927).
17. A. Bistrzyski, J. Risi, Helv. chim. acta, **8**, 810 (1925).
18. В. И. Роговик, В. А. Лаврищев, В. И. Тихонов, Химия гетероцикл. соед., **1969**, № 6, 1099.
19. V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., **5**, A1, 3043 (1967).
20. R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicree, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, **7**, 528 (1966); J. Polymer Sci., **A1**, 1777 (1968).
21. W. E. Gibbs, J. Macromol. Sci. Chem., **A2**, 1291 (1968); F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, AFML-TR-68-T (1968).
22. F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, Macromolecules, **2**, 497 (1969).
23. Е. П. Фокин, С. Л. Гершкохен, Т. Л. Колченко, Авт. свид. СССР 202518, Бюлл. изобрет., **1967**, № 19, 131.
24. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомол. соед., **9A**, 1936 (1967).
25. Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Там же, **10B**, 574 (1968).
26. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, Б. И. Западинский, Там же, **10B**, 315 (1968).
27. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, ДАН, **172**, 1347 (1967).
28. V. L. Bell, R. A. Jewell, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, **8**, 235 (1967).
29. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, 8th Nat. SAMPE Sympos. Aerospace-Hydrospace, San Francisco, Calif., **1965**, Preprints.
30. Chem. a. Engng. News, **43**, N 20, 38 (1965).
31. Г. М. Шамраев, Синтез и исследование поли-(ароилен-бис-бензимидазолов), Канд. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1968.
32. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбауэр, В. Г. Шелгаева, Высокомол. соед., **9B**, 201 (1967).
33. Б. А. Зубанов, О. А. Альмабеков, Н. И. Любченко, JUPAC Internat. Sympos. on Macromolec. Chem., Budapest, 1969, Preprints, **1**, 41.
34. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарова, Там же, Preprints, **1**, 59.
35. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, Высокомол. соед., **10B**, 678 (1968).
36. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, Там же, **12A**, 938 (1970).
37. А. А. Berlin, B. I. Liogon'kii, B. I. Zapadinsky, G. M. Shamraev, Abstr. on Macromol. Chem., Budapest, 1969.
38. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН, **182**, 1327 (1968).
39. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН, **178**, 105 (1968).
40. F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., **B6**, 815 (1968).
41. R. A. Jewell, J. Macromol. Sci. Chem., **A3** (6), 1147 (1969).
42. J. Heller, I. H. Hodgkin, F. I. Martinelli, J. Polymer Sci., **B6**, 153 (1968).
43. J. H. Hodgkin, J. Heller, J. Macromol. Sci., Chem., **A3**, 1067 (1969).
44. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблюм, А. И. Праведников, Высокомол. соед., **10A**, 422 (1968).
45. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, С. И. Белых, В. Е. Привалов, М. И. Рудкевич, Г. И. Шрам, Высокомол. соед., **13A**, 198 (1971).
46. Б. И. Западинский, Б. И. Лиюгонький, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971** (в печати).
47. P. E. D. Morgan, H. Scott, J. Polymer Sci., **B7**, 437 (1969).
48. V. L. Bell, J. Polymer Sci., **b5**, 941 (1967).
49. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Б. В. Волков, Высокомол. соед., **12A**, 677 (1970).
50. Г. М. Шамраев, А. А. Дулов, Б. И. Лиюгонький, А. А. Берлин, Высокомол. соед., **12A**, 401 (1970).
51. G. C. Berry, T. G. Fox, J. Macromol. Sci., Chem., **A3**, 1125 (1969).
52. Уно Кейкити, Пурасуттикусу Japan Plast, **19**, 41 78 (1968). Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1969, № 8, 1.
53. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 728.
54. W. H. Gloag, Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, **9**, 1174 (1968).
55. W. H. Gloag, Там же, **7** (2), 819 (1966).
56. Б. И. Западинский, Б. И. Лиюгонький, Тезисы докладов на XVII конф. по высокомул. соед., М., 1969.
57. G. F. D'Alelio, H. E. Kieffer, J. Macromol. Sci., Chem., **A2**, 1275 (1968).
58. B. M. Culbertson, R. Murphy, J. Polymer Sci., **B6**, 241 (1968).

59. Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, *Высокомол. соед.*, **13A**, 816 (1971).
60. S. D. Bruck, *Polymer*, **5**, 435 (1964); *J. Polymer, Sci.*, **PC**, N 17, 169 (1967).
61. D. N. Grey, G. P. Schulman, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A1**, 395 (1967).
62. T. M. Tessler, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 252 (1966).
63. А. Н. Рудаков, М. М. Бессонов, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, *Химич. волокна*, **1966**, № 5, 20.
64. А. А. Берлин, Доклад на Международн. симпозиуме по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967 г.
65. А. А. Берлин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 59.
66. R. A. Jewell, *J. Appl. Polymer Sci.*, **B5**, 941 (1967).
67. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, *Высокомол. соед.*, **10A**, 1561 (1968).
68. D. L. Schmidt, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A3**, 327 (1969).
69. Л. П. Жилинскайте, А. И. Мачюлис, П. П. Мисевичюс, Г. М. Шамраев, Б. И. Лиюгонький, А. А. Берлин, *Высокомол. соед.*, **11A**, 1214 (1969).
70. Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, Л. П. Жилинскайте, П. П. Мисевичюс, А. Н. Мачюлис, Тезисы докладов на XVII конф. по высокомол. соед., М., 1969.
71. П. П. Мисевичюс, А. И. Мачюлис, Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, В. М. Григоровская, *Высокомол. соед.*, **12A**, 2091 (1970).
72. Б. И. Лиюгонький, А. А. Берлин, Г. М. Шамраев, П. П. Мисевичюс, А. Н. Мачюлис, Труды АН Литовской ССР, 1971.
73. W. Sheehan, *Polym. Eng. Sci.*, **5**, 263 (1965).
74. Mario Russo, *Mater. plast. ed elast.*, **33**, 1167 (1967).
75. J. Gallard, M. Nechtschein, A. Pecher-Reboul, P. Traynard, *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, 960.
76. M. Nechtschein, A. Reboul, *С. г.*, **C264**, 1220 (1967).
77. L. Mortillaro, *Mater. plast. ed elast.*, **34**, 614 (1968).

Ин-т химической физики
АН СССР, Москва