

УДК 547.911 : 547.914.3; 547.922

КАРДОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

С. В. Виноградова и Я. С. Выгодский

Специфический комплекс свойств отличает полимеры, содержащие боковые объемистые группировки, циклически связанные с основной полимерной цепью (кардовые полимеры). В обзоре рассмотрены особенности синтеза и физико-химические свойства кардовых поликарбонатов, полиарилатов, полиамидов, полиимидов, поли-1,3,4-оксадиазолов, карбоцепных полимеров и др.

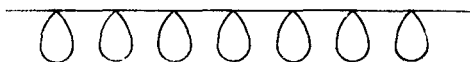
Библиография — 232 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--------------------------|------|
| I. Введение | 1225 |
| II. Синтез | 1226 |
| III. Свойства | 1233 |
| IV. Применение | 1258 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Комплекс физико-химических свойств полимеров во многом определяется их химическим строением. В последнее время получили развитие исследования в области полимеров, содержащих в повторяющемся звене цепи по крайней мере один элемент, входящий в состав боковой циклической группировки. Такие полимеры предложено¹ называть кардовыми от латинского слова «cardo» петля, поскольку такие группировки можно рассматривать как петли в отношении основной цепи макромолекулы:



Конечно, на свойства кардовых полимеров оказывает влияние и строение основной полимерной цепи. Однако наличие в составе различных типов гетероцепных и карбоцепных полимеров кардовых группировок придает им специфические свойства: сочетание повышенной теплостойкости с прекрасной растворимостью, что особенно важно для жесткоцепных ароматических гетероциклических полимеров.

Еще в тридцатые годы Вагнер² в перечне различных исходных соединений (диолов) упомянул о возможности использования фенолфталеина для синтеза полиэфиров. В ряде работ³⁻⁵ появились данные о синтезе смолообразных продуктов сложного состава с использованием фенолфталеина.

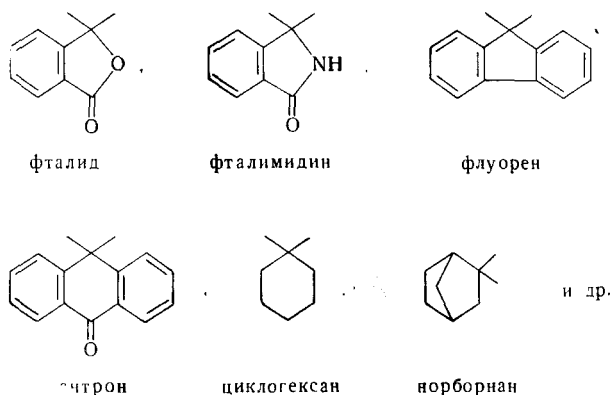
Несколько ранних работ посвящено продуктам конденсации формальдегида и фенолфталеина⁶⁻¹⁰. В 1946 г. появилось сообщение о синтезе алкидных полимеров флуоресцеина и фенолфталеина¹¹, а спустя два года были получены полимеры полимеризацией диаллилфенолфталеиндикарбоната¹². Позднее появились данные о полупроводниковых свойствах полимеров, полученных нагреванием фенолфталеина с $ZnCl_2$ при 256 и 306°¹³, а также об эпоксидных полимерах на основе фенолфталеина¹⁴⁻¹⁸.

Характерным для вышеперечисленных работ является то, что фенолфталеин — исходное вещество для синтеза тех или иных полимеров — применялся как один из представителей громадного ряда диолов без учета его специфического вклада в свойства полимера.

По-видимому, началом систематических целенаправленных работ по кардовым полимерам следует считать синтез высокомолекулярных полиарилатов фенолфталеина и различных дикарбоновых кислот, осуществленный в 1961 г., когда по существу впервые было обращено внимание на специфический вклад кардовой фталидной группировки в формирование комплекса свойств гетероцепных полимеров^{19, 20}.

К настоящему времени синтезировано большое число кардовых полимеров со сложноэфирными, амидными, имидными, 1,3,4-оксадиазольными, простыми эфирными группами и др.:

Кардовые группы



Введение кардовых группировок в сложные или простые полиэфирные, ароматические полиамиды, гетероциклические полимеры^{21–25}, карбоцепные полимеры, придало им ряд специфических свойств, позволило изучить такие характеристики их, которые не удавалось оценить, используя полимеры, не содержащие таких группировок. В последние годы в СССР освоено опытно-промышленное производство первых представителей поликардов — кардовых полиарилатов.

Из числа мономеров с кардовыми группировками, пожалуй, только фенолфталеин является промышленным продуктом, применяющимся в аналитической химии и как лекарственный препарат. Другие би- (или поли) функциональные соединения кардового типа изучены значительно меньше, и часто сведения о них (до начала их использования в синтезе полимеров) ограничиваются лишь одной-двумя работами. Ряд кардовых мономеров вообще не был известен и синтезирован специально для получения кардовых полимеров, например, 9,9-бис(4'-карбоксифенил)антрон-10²⁶, диангидрид 3,3-бис(3',4'-дикарбоксифенил)фталида²⁷, 2(β-оксэтил)-3,3-бис(4'-оксифенил)фталимидин²⁸.

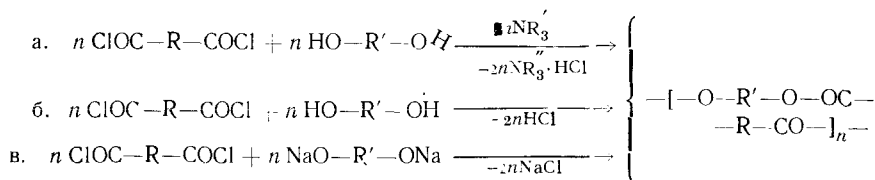
II. СИНТЕЗ

Для синтеза кардовых полимеров, как правило, используются обычные методы образования полимеров того или иного типа. Поэтому в обзоре основное внимание обращено лишь на те особенности синтеза, кото-

рые обусловлены спецификой строения и поведения кардовых мономеров и полимеров. Кроме того, именно на примере кардовых полимеров прослежены некоторые общие закономерности синтеза полимеров различных классов и обнаружены явления, способствующие пониманию механизма реакций, что также нашло отражение в обзоре.

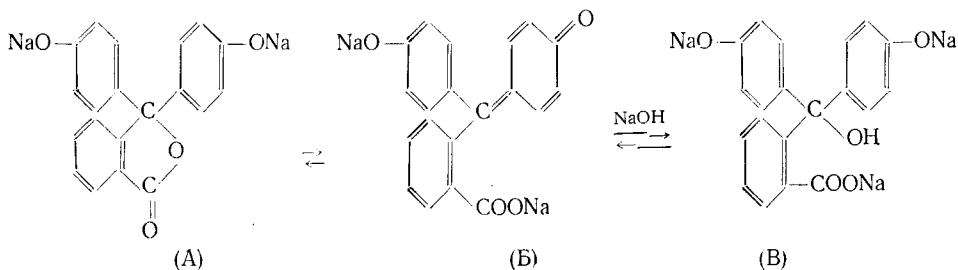
1. Сложные полиэфиры бисфенолов

В настоящее время сложные полиэфиры бисфенолов получают с помощью таких видов неравновесной поликонденсации, как: низкотемпературная (акцепторно-каталитическая) (а) и высокотемпературная поликонденсация в растворе (б), межфазная поликонденсация (в) с использованием в качестве исходных веществ хлорангидридов дикарбоновых кислот и бисфенолов^{2, 25, 29–32}.



Все эти методы применимы и для получения кардовых полиарилатов. В ряде случаев при синтезе этих полимеров межфазной поликонденсацией необходимо учитывать специфику поведения кардовых мономеров типа фенолфталена в водно-щелочных средах.

Известно, что строение фенолфталена в водно-щелочном растворе зависит от количества присутствующей щелочи:

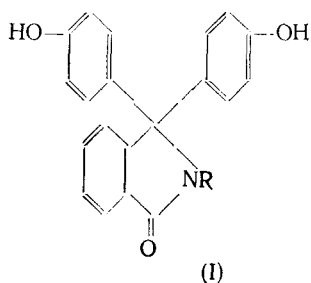


Образование при межфазной поликонденсации фенолфталена и хлорангидридов дикарбоновых кислот полиарилатов, не содержащих в своем составе хиноидных структур, указывает на то, что в ходе реакции имеет место перегруппировка или смещение равновесия между формами (Б) и (А), приводящие к сохранению в фенолфталене лактонного цикла^{25, 33, 34}.

Фталидное строение характерно для глицидилового эфира фенолфталена³⁵, образующегося в щелочной среде, и для ароматических простых полиэфиров фенолфталена, получающихся реакцией нуклеофильного замещения активированных галогенсодержащих ароматических соединений^{36, 37}.

Существование таких кардовых бисфенолов, как флуоресцеин или фенолсульфопфтален в виде смеси изомеров (в хиноидной и лактонной формах) даже в нейтральной среде препятствует получению на их основе полимеров высокого молекулярного веса.

Переход от производных фталида к производным фталимидина:



(R=H; Ph, ЕТОН и др).

которые не претерпевают изменений в щелочной среде, связанных с образованием хинондной структуры, позволяет межфазной поликонденсацией синтезировать высокомолекулярные полиарилаты в обычных условиях³⁸. Следует лишь указать, что проведении межфазной поликонденсации 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4'-оксифенил)фталимида и хлорангидридов изоили терефталевой кислот³⁹ в присутствии более двух молей щелочи ацилирование идет не только по фенольному, но и по спиртовому гидроксигруппе, приводя к образованию сшитого полимера.

Для синтеза кардовых полиарилатов все чаще используют акцепторно-каталитическую поликонденсацию, позволяющую в мягких условиях за короткий промежуток времени получать полимеры высокого молекулярного веса^{25, 39, 40, 41}. Большое внимание уделяется изучению механизма и закономерностей этого процесса^{31, 32, 40-47}. В отличие от межфазной поликонденсации, где поведение фенолфталеина своеобразно, при акцепторно-каталитической поликонденсации в безводных растворителях фенолфталеин не изменяет своего строения даже в присутствии сильно основных третичных аминов.

Наибольшее число кардовых полиарилатов синтезировано высокотемпературной поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот и бисфенолов в органических растворителях. На примере взаимодействия хлорангида терефталевой кислоты и 9,9-бис (4'-оксифенил)флуорена и других полициклических бисфенолов изучена кинетика этой реакции, что дало основание предложить для нее ионный механизм, включающий образование ацилий-иона^{48, 49}. Синтез кардовых полиарилатов проводят в среде дитолилметана^{19, 20}, совола⁵⁰⁻⁵⁶ (смесь тетра- и пентахлордифенилов), α-хлорнафталина⁵⁶, о-дихлорбензола⁵⁷, 1,2,4-трихлорбензола⁵⁷, нитробензола⁵⁷ и др. при концентрации исходных веществ 0,6—5,0 моль/л в интервале температур 180—220° в течение нескольких часов, в ряде случаев и при более высоких температурах (см. ниже).

Следует указать, что если при поликонденсации фенолфталеина и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот в дитолилметане полиарилат в процессе своего образования выпадает из реакционной среды в виде густой, трудно растворимой массы, то при синтезе полиарилатов в среде, растворяющей полимер, формируются преимущественно развернутые жесткие конформации макромолекул, вследствие чего возникают фибриллярные структуры, тогда как полимер, синтезированный в дитолилметане, образован из не совсем правильных глобулярных частиц размером ~1000 Å, в свою очередь состоящих из еще более мелких, также почти шарообразных частиц размером 30—40 Å⁵⁷.

Таким образом, при синтезе полимеров с жесткими цепями макромолекул необходимо правильно выбирать реакционную среду с учетом ее влияния на отбор тех или иных конформаций макромолекул в процессе синтеза.

При синтезе кристаллизующихся кардовых полиарилатов^{59, 60}, в частности полиарилата 9,9-бис-(4'-оксифенил)антрацена-10 и терефталевой

кислоты условия проведения процесса влияют не только на молекулярный вес, но и на структуру полимера. Он имеет наибольшую степень кристалличности при проведении поликонденсации при 220° в соволе, 1,2,4-трихлорбензоле и т. п. растворителях; в аморфной форме полимер получается при быстром нагреве 0,6 М раствора исходных веществ в соволе до 330° , с выдержкой при этой температуре в течение 1 часа с быстрым охлаждением реакционной массы до комнатной температуры⁶⁰.

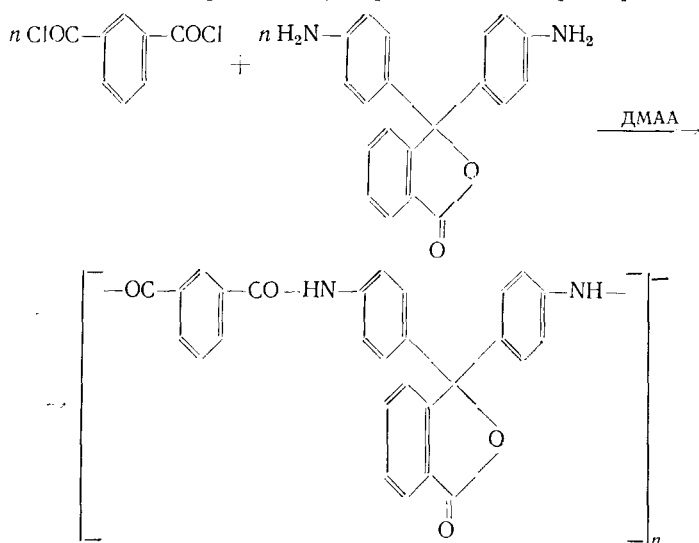
Получены высокомолекулярные термореактивные смешанные полиамидаты на основе фенолфталеина, хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, трехатомных спиртов, например триметилпропана, или хлорангидридов ненасыщенных дикарбоновых кислот, например фумаровой, или 4,4'-диокси-3,3'-диаллилдифенил-2,2-пропана^{61, 62}.

2. Ароматические полиамиды

Низкая основность ароматических, в том числе кардовых, диаминов, а также высокие температуры размягчения кардовых полиамидов исключают возможность их успешного образования поликонденсацией в расплаве. Мало пригоден и метод межфазной поликонденсации, что вызвано плохой растворимостью кардовых диаминов и даже их хлоргидратов в воде.

Межфазной поликонденсацией кардовые полиамиды получены только на основе хлорангидрида 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и алифатических диаминов^{63, 64}.

Наиболее распространен в синтезе кардовых полиамидов метод низкотемпературной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот и первичных диаминов в апротонных диполярных растворителях, например, N,N-диметилацетамиде (ДМАА) и N-метилпирролидоне (НМП), выполняющих роль растворителя исходных веществ и полимера и акцептора выделяющегося хлористого водорода⁶³⁻⁶⁷; например:



Наиболее высокомолекулярные полимеры получают добавлением твердого хлорангидрида к раствору диамина при $-10 \div -30^\circ$ и перемешиванием при этой температуре реакционной смеси в течение 15–60 мин. Хорошая растворимость кардовых полиамидов делает ненужным введе-

ние в реакционную среду неорганических солей (LiCl), которые часто используются при синтезе других ароматических полиамидов и их формировании в волокна из растворов.

3. Полиимиды

Кардовые полипиромеллитимиды анилинфталена и имида анилинфталена оказались первыми растворимыми представителями в ряду этих чрезвычайно теплостойких полимеров^{68, 69}. Как и другие полиимиды, их синтезируют двухстадийной поликонденсацией с термической циклодегидратацией предварительно полученной высокомолекулярной полиамидокислоты^{68, 69}. На примере образования кардовых полиимидов показано, что при термической обработке полиамидокислот наряду с внутримолекулярной циклизацией имеет место твердофазная полициклизация по концевым ангидридным и аминогруппам, приводящая к повышению молекулярного веса полиимида⁷⁰.

Для получения высокомолекулярных растворимых кардовых полиимидов успешно используется метод одностадийной высокотемпературной полициклизации в органическом растворителе (нитробензоле, бензонитриле, α -хлорнафталине, сульфолане, крезоле и др.)⁷¹⁻⁷⁴. Отличие этого метода от двухстадийного заключается в том, что при одностадийной полициклизации рост полимерной цепи (собственно реакция полимерообразования) идет одновременно с замыканием цикла. Это было доказано как кинетическими исследованиями (реакция лимитируется образованием амидокислоты, а не циклодегидратацией последней^{75, 76}), так и установлением факта медленного постепенного роста молекулярного веса полиимида с увеличением продолжительности реакции^{73, 74}. На примере взаимодействия анилинфталена с пиромеллитовым ангидридом, а также анилинфталена и анилинфлуорена с диангидридом 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида в нитробензоле при 180° показано, что скорость реакции более чувствительна к изменению природы диангидрида тетракарбоновой кислоты, чем диамина^{75, 76}.

Следует указать, что одностадийная высокотемпературная полициклизация применима также для получения других высокомолекулярных растворимых и нерастворимых, плавких и неплавких полиимидов^{77, 78}.

Образование полиимидов из диангидридов тетракарбоновых кислот и первичных диаминов является равновесной реакцией^{72, 73, 76}. Поэтому для получения высокомолекулярных полиимидов необходимо возможно более полно удалить из сферы реакции выделяющуюся при циклизации воду, что достигается при высокотемпературной полициклизации повышением температуры реакции и проведением процесса в токе инертного газа; связыванием воды химическими агентами (ангидридами и хлорангидридами кислот, карбодимидами и др.) и применением вакуума при двухстадийном процессе.

Высокомолекулярные кардовые полиимиды получают также циклизацией в растворе высокомолекулярных полиамидокислот в присутствии смеси ангидридов карбоновых кислот и третичных аминов при 20—100° без промежуточного формования полиамидокислот в изделия⁷⁹.

Для получения кардовых полиимидов был успешно применен^{80, 81} также метод двухстадийной полициклизации дихлорангидридов диэфиров тетракарбоновых кислот и первичных диаминов.

Циклизация промежуточных продуктов — полиамидоэфиров, гидролитически значительно более устойчивых, чем полиамидокислоты, приводит к образованию более высокомолекулярных кардовых полиимидов, чем те, которые получают циклодегидратацией соответствующих полиами-

докислот, причем наилучшие результаты дает циклизация полнамидоэфиров в нитробензоле при 210° или обработке в растворе растворителей амидного типа смесью уксусного ангидрида и пиридина. Циклизация полнамидоэфиров также является равновесным процессом⁸⁰, так как полиимиды легко вступают в реакцию метанолиза.

Изучение кинетики твердофазной полициклизации кардовых полнамидоэфиров в пленках показало, что процесс подчиняется закономерностям реакции 1-ого порядка на начальной стадии процесса, причем скорость циклизации увеличивается с ростом основности диамина, из которого получен полнамидоэфир (k_u для полипиромеллитамидоэфира анилинфлуорена и анилинфталена при 200° составляет $7,10 \cdot 10^{-2}$ и $3,10 \cdot 10^{-2}$ мин.⁻¹ соответственно⁸²).

4. Поли-1,3,4-оксадиазолы

Кардовые поли-1,3,4-оксадиазолы синтезированы с использованием в качестве исходных веществ 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида и его производных (дихлорангидрида и дигидразиды)⁸³⁻⁸⁶. Для их синтеза были выбраны и исследованы два метода: двухстадийный способ, предполагающий получение высокомолекулярных полигидразидов с последующей циклодегидратацией и одностадийная полициклизация в полифосфорной кислоте (ПФК).

По своим закономерностям низкотемпературная поликонденсация дигидразидов и хлорангидрида 3,3-бис-(4'-карбоксифенил)фталида, а также любого из этих соединений в паре с соответствующими производными других дикарбоновых кислот, аналогична образованию других полигидразидов, с тем лишь отличием, что хорошая растворимость кардовых полигидразидов позволяет проводить реакцию не только в гексаметилфосфорамиде, но и в таких растворителях, как НМП и ДМАА. Следует также отметить, что при синтезе смешанных полигидразидов реакция более успешно протекает, когда в качестве исходного дигидразиды применяется дигидразид 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты в паре с хлорангидридом другой кислоты. По-видимому, это обусловлено лучшей растворимостью указанного гидразиды по сравнению с дигидразиды многих других ароматических дикарбоновых кислот, увеличением скорости основного процесса и уменьшением вследствие этого доли побочных реакций.

Кроме термической циклизации полигидразидов, требующей весьма жестких температурных условий, для превращения кардовых полигидразидов в поли-1,3,4-оксадиазолы стал возможен и оказался весьма эффективным метод химической циклизации. Он заключается в обработке полигидразиды в растворе при 100° в течение 5 час. комплексом диметилформамид (ДМФА) — серный ангидрид⁸⁶. Образующийся при этом полимер по своему строению идентичен поли-1,3,4-оксадиазолу, полученному термической циклодегидратацией полигидразиды при 300° в течение 35 час. в вакууме 10^{-3} мм рт. ст.

Особенно удачным методом синтеза растворимых кардовых поли-1,3,4-оксадиазолов является одностадийная полициклизация в ПФК при $140-150^\circ$ в течение 5 час.⁸⁶. Своеобразие получения кардовых поли-1,3,4-оксадиазолов в ПФК заключается в том, что растворимые линейные полимеры образуются только при взаимодействии эквимолекулярных количеств 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и ее дигидразиды. Это обусловлено тем, что при осуществлении реакции по другим, более общепринятым схемам, исходя из кислоты и гидразинсульфата или одного дигидразиды кислоты, имеют место побочные реакции по лактонному циклу с гидразином или дигидразидом⁸⁶. Молекулярный вес полимера

зависит от концентрации фосфорного ангидрида в ПФК, сильно возрастающая с увеличением содержания P_2O_5 в ПФК, начиная с $\sim 82\%$.

Изучение закономерностей образования поли-1,3,4-оксадиазолов показало также, что способ синтеза влияет на структуру полимеров⁸⁷. Так, в отличие от нерастворимого, кристаллического поли(4',4''-дифенилен-оксид)-1,3,4-оксадиазола, полученного термической циклизацией соответствующего полигидразида, при одностадийной полициклизации в ПФК образуется аморфный полимер, растворимый в смеси *сим*-тетра-хлорэтан — фенол (3:1 по весу)⁸⁷.

5. Другие полимеры

Выше уже упоминались ароматические кардовые простые полиэфиры фенолфталена, которые получают реакцией нуклеофильного замещения активированных дигалоидных ароматических соединений и биофеноксидов щелочных металлов в среде диметилсульфоксида³⁶. Образование простых полиэфиров при использовании кардовых бисфенолов (фенолфталена, фенолфлуорена) идет менее энергично, чем реакция с такими бисфенолами, как 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан, что может быть обусловлено как пониженной реакционной способностью первых из-за большей кислотности кардовых бисфенолов, так и гетерогенностью реакционной среды, вызванной плохой растворимостью таких бисфеноксидов щелочных металлов. Высокомолекулярные простые полиэфиры на основе кардовых бисфенолов получены при использовании в качестве исходного дигалоидного соединения 4,4'-дифтордифенилсульфона и 4,4'-дифторбензофенона, более активных, чем их хлорированные аналоги, и при несколько более высоких температурах (170—185°), чем другие простые полиэфиры³⁶.

При этом, несмотря на раскрытие лактонного цикла фенолфталена в щелочных средах (см. выше) ароматические простые полиэфиры на его основе растворимы, высокомолекулярны и сохраняют не затронутым лактонный цикл, что исключает возможность протекания реакции между дигалоидным соединением и солевой группой разомкнутых форм фенолфталена [В и С (см. стр. 1227)]. Из-за активности NH-групп лактонного цикла имида фенолфталена в процессе образования полиэфира на основе последнего и 4,4'-дифтордифенилсульфона они также вовлекаются в реакцию, в результате чего образуется нерастворимый, по-видимому, структурированный полимер.

Описано получение растворимых и плавких кардовых ароматических гомо- и смешанных полиангидридов на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты низкотемпературной поликонденсацией в растворе⁸⁸. Для синтеза гомополиангидридов используют хлорангидрид 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты или смесь указанного хлорангидрида с 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислотой. В первом случае поликонденсацию осуществляют в присутствии воды.

Кардовые бисфенолы [фенолфтален, флуоресцеин, *о*-крезолфтален, 1,1-бис(4-оксифенил)циклогексан и др.] были успешно использованы для получения термореактивных полимеров фенолформальдегидного типа⁸⁹⁻⁹². Из-за нерастворимости таких бисфенолов в воде реакцию образования крезолов проводили в таких растворителях, как ДМФА и *n*-пропиловый спирт⁸⁹ в присутствии водного раствора аммиака как катализатора. Указанные полимеры становятся неплавкими и нерастворимыми при нагревании их при 160—180°.

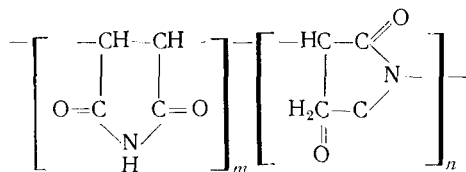
Синтезирован также ряд высокомолекулярных M_w до 100 000 и выше кардовых карбоцепных полимеров: полиметилденфталид, полиметили-

денфталмидин, полнаценафтен и др.⁹²⁻⁹⁸. Их синтез осуществляют обычными методами полимеризации: высокая температура плавления мономеров затрудняет лишь блочную полимеризацию, так как полимеризация идет раньше перехода мономера в расплав.

Было показано, что стойкость метилиденфталмидинов к полимеризации ниже, чем у метилиденфталлида, что, по-видимому, обусловлено большими пространственными затруднениями у первых мономеров.

Своеобразным мономером кардового типа является малеиновый ангидрид, способность к гомополимеризации которого была четко показана только в 1961—1963 гг.⁹⁹⁻¹⁰³. Установлено, что малеиновый ангидрид полимеризуется по радикальному механизму под действием γ -облучения или при высокой концентрации инициатора (например, 5% перекиси бензоила).

Азотный аналог малеинового ангидрида — малеимид полимеризуется по радикальному и ионному механизмам^{104, 105}, причем ионная полимеризация идет частично с миграцией водорода с образованием полимера следующего строения¹⁰⁵:



III. СВОЙСТВА

Рассмотрим вначале влияние химического строения полимера на его теплостойкость и растворимость. Одновременное рассмотрение таких весьма, казалось бы, различных свойств не случайно, так как влияние кардовых группировок больше всего сказывается именно на этих характеристиках полимеров.

Известно, что одним из путей получения теплостойких полимеров является синтез жесткоцепных макромолекул, обладающих большими сегментами, что и приводит к повышенным температурам стеклования. В ряде случаев температура стеклования жесткоцепных полимеров может лежать выше температуры начала их интенсивного разложения, и тогда именно последней определяется температурная область применения полимера.

Таким образом, существует серьезное противоречие между стремлением создать наиболее высокотеплостойкий полимер и возможностью переработки его в изделия: чем более теплостоек синтезированный полимер, тем труднее переработать его в изделия обычными методами из расплава. Один из путей преодоления этого — формирование изделий высокотеплостойких полимеров из растворов, в связи с чем необходимо создание полимеров, сочетающих в себе высокую жесткость составляющих его макромолекул и хорошую растворимость*.

К увеличению теплостойкости линейных полимеров, приводит введение в основную цепь макромолекул различных циклов; усиление межмолекулярного взаимодействия за счет полярных групп и водородных связей; введение боковых циклических группировок; кристаллизация поли-

* Поэтому переработку неплавких и нерастворимых, как правило, гетероциклических полимеров осуществляют преимущественно на промежуточной стадии их синтеза — растворимых форполимеров (полиамидокислот, полигидразидов и т. п.), что имеет и свои недостатки, связанные с удалением воды и растворителя, нарушающих целостность изделия и ряд других неприятных осложнений^{72, 106}.

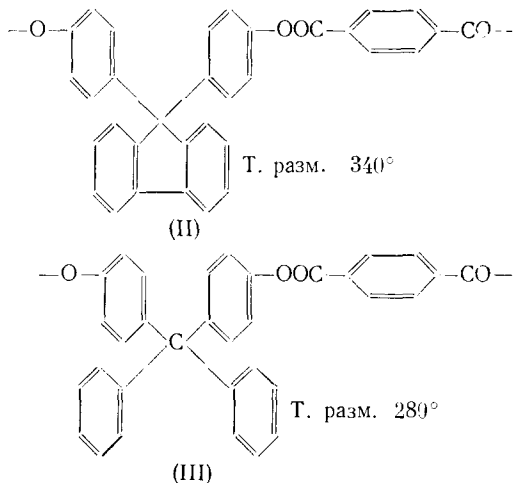
меров; изменение надмолекулярной структуры в сторону ее упорядочения; использование исходных соединений с симметричной структурой (например, переход от изофталевой к терефталевой кислоте); образование поперечных химических связей между линейными макромолекулами; регулярное расположение звеньев в цепи; переход к стереорегулярным полимерам и т. д.

Улучшению растворимости главным образом способствует: аморфизация полимера; уменьшение жесткости цепи макромолекулы; введение полярных групп, обладающих сродством к растворителю (т. е. приводящих к положительному тепловому эффекту смешения); введение различных заместителей, «разрыхляющих» структуру полимера; введение боковых циклов, содержащих полярные группы, обладающие сродством к растворителю; нарушение порядка чередования звеньев и введение разнородных звеньев и т. д.

Во многих случаях для существенного улучшения растворимости изменения одного из этих факторов недостаточно — необходимо их совместное действие.

Сопоставление факторов, приводящих к увеличению теплостойкости и улучшению растворимости, показывает, что некоторые из них, улучшая одно из свойств, ухудшают другое (например, уменьшение жесткости, улучшая растворимость, снижает теплостойкость и т. д.). Наиболее интересно достичь одновременного увеличения теплостойкости полимеров и улучшения их растворимости. Таким фактором является введение в макромолекулу боковых циклических группировок. Значительный эффект в этом случае достигается при введении кардовых группировок.

Показательно в этом смысле превосходство в теплостойкости политерефталата фенолфлуорена (II) над близким по химическому строению политерефталатом 4,4'-диокситетрафенилметана (III):



Как уже было указано, одним из способов повышения теплостойкости является кристаллизация полимеров. Так как многие кардовые полимеры имеют аморфную структуру, то сложилось представление, что повышение жесткости полимерной цепи за счет введения в нее кардовых групп и кристаллизация полимера — факторы, в известной степени взаимно исключают друг друга, так как для кристаллизации требуется наличие симметрично построенных цепей и сильное межцепное взаимодействие, тогда как такие объемистые заместители, какими, в частности, являются кардовые группировки, затрудняют это¹⁰⁶. Ошибочность этого

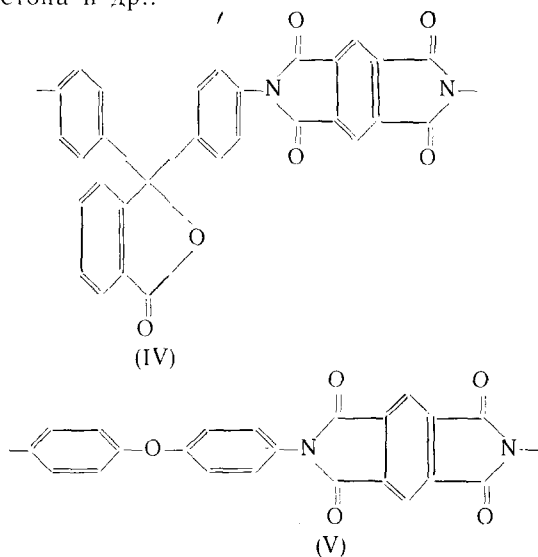
впоследствии была доказана синтезом кристаллизующихся полнарилатов фенолантрона, структуру которых можно варьировать как режимом синтеза, так и условиями последующей обработки полимера^{59, 60}. В разной структурной форме могут быть получены и другие кардовые полимеры, например, полнарилаты 9,9-бис-(4'-окси-фенил)флуорена; 1,1-бис-(4-оксифенил)циклогексана¹⁰⁷.

Сопоставление этих факторов с тем, что полнарилаты фенолфталена, да и другие кардовые полигетероарилены, содержащие в своем составе фталидные группировки, являются аморфными, не кристаллизующимися полимерами, позволяет выдвинуть предположение, основываясь на несимметричности строения фталидной группировки, что строение последних полимеров подобно строению атактических полимеров. Подобно атактическим полимерам кардовые полимеры с фталидными группировками в цепи имеют статистическое расположение несимметричного заместителя.

Можно предположить, что в определенных условиях удастся достигнуть стереорегулярного расположения фталидной группировки, и тогда станет возможным получение кристаллического полимера.

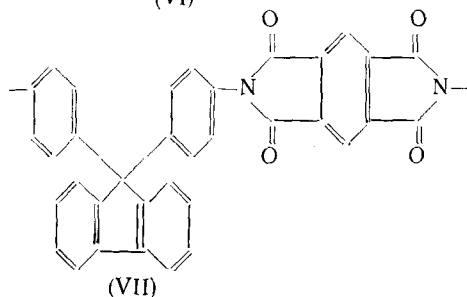
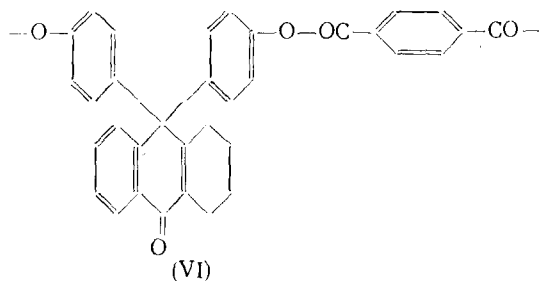
Кристалличность кардовых и других полимеров нужно учитывать при сопоставлении их свойств, так как она¹⁰⁷ влияет на тепло- и термостойкость полимеров, их растворимость и т. д. Поэтому для сравнения полимеров разного химического строения лучше пользоваться данными для аморфных полимеров.

Как уже указывалось, кардовые группировки, повышая жесткость основной цепи, разрыхляют полимер, что и способствует улучшению растворимости. Вероятно, особенно впечатляющим является придание растворимости за счет кардовых группировок таким жесткоцепным полимерам, как полипиромеллитимиды. Так, полипиромеллитимид анилинфталена (IV), имеющий температуру стеклования 485°, в отличие от широко известного полидифениленоксидпиромеллитимида (V), нерастворимого в известных органических растворителях, хорошо растворяется в ДМФА, ДМАА, нитробензоле, *сим*-тетрахлорэтано, крезоле, сесквигидрате гексафторацетона и др.:



При этом растворимость кардовых полимеров с полярными группами значительно лучше, чем у полимеров с менее полярными кардовыми груп-

пировками при примерно одинаковой теплостойкости. Так, полнарилаты фенолантрона (VI) даже при большей склонности к кристаллизации растворяются лучше полиарилатов фенолфлуорена (II), а полипиромеллитимид анилинофлуорена (VII), в отличие от полиимида (IV) не растворяется ни в одном из известных органических растворителей.



1. Поликарбонаты

Наиболее подробно изучены свойства кардовых поликарбонатов бисфенолов на основе 2-норборнанона и аналогичных ему кетонов, циклогексанона и др.¹⁰⁸⁻¹¹⁴. Такие поликарбонаты имеют аморфную структуру и растворяются в хлорированных насыщенных алифатических углеводородах: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , 1,2-дихлорэтане, в ароматических углеводородах: бензоле, толуоле, циклогексаноне и диоксане, набухают в алифатических кетонах. Их повышенная растворимость, по-видимому, связана с большим размером неплоскостной кардовой группировки, приводящем к значительному разрыхлению полимера. Вместе с тем, наличие кардовых группировок приводит к возрастанию теплостойкости полимеров, причем интересно, что температура стеклования возрастает с увеличением размера кардовой группировки норборнанового типа. Высокая температура стеклования таких поликарбонатов обусловлена тем, что некопланарная структура групп норборнанового типа, имея в различных направлениях значительные размеры, не может ориентироваться в каком-то определенном направлении, и следовательно, не может «перемещаться», в небольшом пространстве между цепями молекул в той же степени, как, например, алкил или фенил¹⁰⁸.

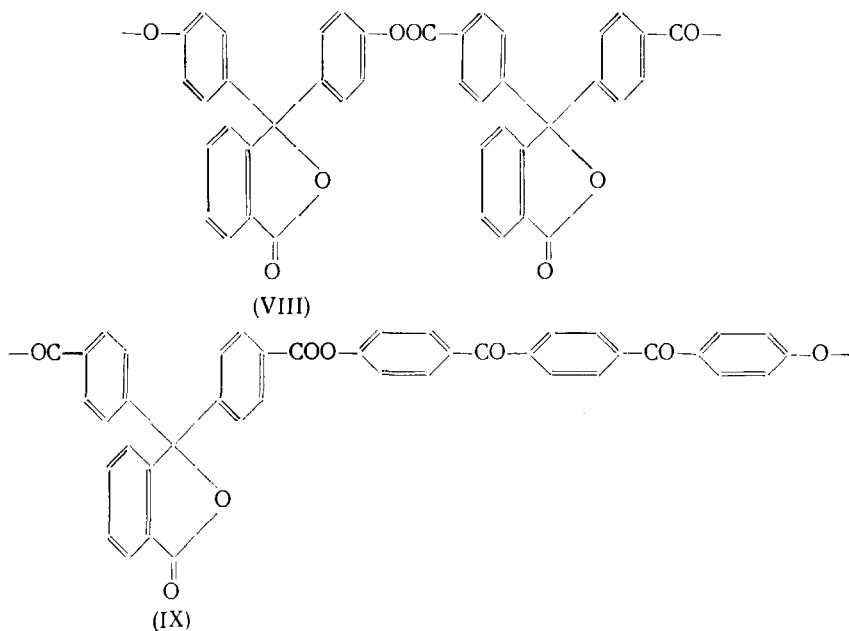
Еще более высокой теплостойкостью при сохранении хорошей растворимости отличаются поликарбонаты фенолфталейна и его производных. При этом обращает на себя внимание несколько более широкий круг растворителей поликарбоната фенолфталейна по сравнению с поликарбонатом имида фенолфталейна, что, по-видимому, обусловлено межмолекулярными водородными связями в последнем полимере. Вместе с тем он растворяется в хлороформе, тогда как соответствующий политерефталат из-за водородных связей нерастворим в растворителях хлорированного типа¹¹⁵.

2. Полиарилаты

Как уже было указано, особенности кардовых полимеров впервые были выявлены на примере полиарилатов, поэтому естественно, свойства их изучены наиболее подробно, что, в свою очередь, потребовало синтеза самых разнообразных представителей этого класса полимеров, отличающихся природой кардовой группировки и других фрагментов макромолекулы. К ним относятся полиарилаты фенолфталейна^{19, 20, 34, 54, 116–127}, 4,5,6,7-фенолтетрахлорфталейна,¹²⁸ имида фенолфталейна^{34, 129–131}, анлида фенолфталейна^{37, 52, 53, 132}, 2-этил-3,3-бис(4'-оксифенил)фталимида¹³³, 2-(β-хлорэтил)-3,3-бис-(4'-оксифенил)фталимида¹³⁴, фенолсульфопталейна¹³⁵, фенолфлуорена^{113, 136–139}, фенолантрона^{59, 95, 113, 114, 132} и ряда других кардовых бисфенолов и дикарбоновых кислот^{56, 140–149}.

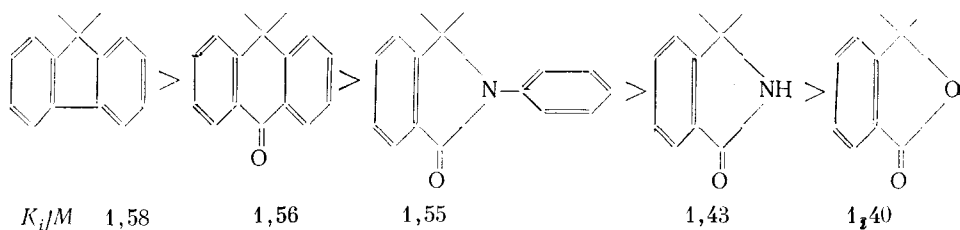
Этим полимерам свойственна прежде всего высокая теплостойкость, которая значительно превышает теплостойкость близких по химическому строению полиарилатов, не содержащих кардовых группировок. Выше уже сравнивались в этом смысле полиарилаты фенолфлуорена и 4,4'-диокситетрафенилметана.

Другим наглядным примером является значительно более высокая теплостойкость полиарилата¹⁵⁰ (VIII) (Т. разм. 340°) по сравнению с изомерным ему полиарилатом (IX) (270°)¹⁴²:



При этом особенно отчетливо влияние кардовой группировки на температуру размягчения выявляется в полиарилатах алифатических дикарбоновых кислот. Так, температуры размягчения полиарилатов фенолфталейна и 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и себаценовой кислоты составляют 100 и 36° соответственно.

Оценка «собственного» вклада в теплостойкость полиарилатов различных кардовых группировок показала, что в порядке уменьшения последние располагаются в следующий ряд¹¹⁴:



где K_i/M отношение «приведенного» объема цикла к его молекулярному весу¹⁵¹. Выше указывалось, что в зависимости от природы растворителя, в котором проводится синтез полиарилатов, формируются свернутые или развернутые конформации, что имеет своим следствием образование соответственно глобулярных (синтез в нерастворителе) или фибриллярных (синтез в среде, растворяющей полимер) форм надмолекулярных структур^{50, 51, 57, 152}. Надмолекулярная структура полиарилатов оказывает существенное влияние на весь комплекс его физических свойств. Как видно из табл. 1, при одинаковых молекулярных весах удельная ударная

ТАБЛИЦА 1

Свойства полиарилата фенолфталеина и изофталевой кислоты, синтезированного высокотемпературной поликонденсацией в различных средах⁵¹

| Свойство | Среда для синтеза | | | | |
|--|-------------------|------------------|----------------|-------|-------------|
| | дитолилметан | совол | α-хлорнафталин | | нитробензол |
| Структура | глобулярная | ← фибриллярная → | | | |
| Молекулярный вес, M_w | 28000 | 33000 | 28000 | 48000 | 26000 |
| Температура размягчения, °C * | 270 | 280 | 290 | 300 | 275 |
| Прочность на разрыв (пленка), $кгс/см^2$ | 640 | 640 | 740 | 780 | 650 |
| Удлинение при разрыве (пленка), % | 10—20 | 85 | 80 | 100 | 40—70 |
| Удельная ударная вязкость (монолитный образец), $кгс/см^2$ | 2—3 | 11 | 10 | 20 | 14 |

* Принята температура, при которой напряжение в монолитном образце, релаксирует до нуля¹⁵⁰.

вязкость полиарилата, синтезированного в «хороших» растворителях (соволе, α -хлорнафталине, нитробензоле), выше в 4—10 раз, чем у того же полиарилата, синтезированного в дитолилметане. В несколько раз возрастает также удлинение при разрыве.

Более высокие физико-механические показатели фибриллярного полиарилата анилида фенолфталеина, синтезированного высокотемпературной поликонденсацией, в среде, растворяющей полимер, по сравнению с тем же полиарилатом глобулярной надмолекулярной структуры, полученным межфазной поликонденсацией (табл. 2), дают основание полагать, что в применении к полиарилатам высокотемпературная поликонденсация в растворе, пожалуй, является более удачным способом синтеза⁵¹.

Хотя большинство кардовых полиарилатов аморфны, ряд из них имеет четко выраженную тенденцию к упорядочиванию. Среди последних особенно выделяется полиарилат фенолантрона и терефталевой кислоты, который можно получить с высокой степенью кристалличности⁶⁰. Струк-

туру, и, следовательно, свойства этого полимера можно регулировать как варьированием условий синтеза, так и соответствующей обработкой готового полимера. В наиболее кристаллической форме полимер получается при поликонденсации при 220° в таких растворителях, как совол 1,2,4-трихлорбензол, нитробензол и α -хлорнафталин.

ТАБЛИЦА 2

Свойства полиарилата анилида фенолфталеина-и
терефталевой кислоты⁵¹

| Свойство | Метод синтеза | |
|--|---------------|--------------------------------|
| | межфазный | высокотемпературный в растворе |
| Температура размягчения, °C | 280—285 | 315—320 |
| Прочность на разрыв, кгс/см ² (пленка) | 960 | 1000 |
| Удлинение при разрыве, % (пленка) | 13 | 40÷50 |
| Удельная ударная вязкость, кгс/см ² (монокристаллический образец) | 1 | 7—9 |

Последовательной обработкой такого полимера различными растворителями удастся закристаллизовать аморфный полиарилат и, наоборот, получить аморфный полимер из кристаллического. Так, например, при обработке аморфного полиарилата хлороформом в набухшем состоянии полимер кристаллизуется, тогда как в результате переосаждения кристаллического полиарилата того же химического строения из раствора в смеси ТХЭ—фенол (3:1 по весу) происходит аморфизация полимера¹⁰⁷. Кристаллический полиарилат не размягчается до начала своего разложения и растворяется только в смеси тетрагидрофуран с фенолом (3:1 по весу), тогда как в аморфной форме он размягчается при 325—365°, хорошо растворяясь в различных органических растворителях^{107, 118}. Тенденцию к кристаллизации, правда, в меньшей степени проявляют и полиарилаты фенолфлуорена^{107, 118}.

Кристаллизруемость кардовых полиарилатов зависит не только от природы кардовой группировки, но и от того, в составе какого компонента она вводится в макромолекулу. Так, полиарилат гидрохинона и 9,9-бис-(4'-карбоксифенил) антрона-10, изомерный полиарилату фенолантрона и терефталевой кислоты, в отличие от последнего, имеет аморфную структуру¹³².

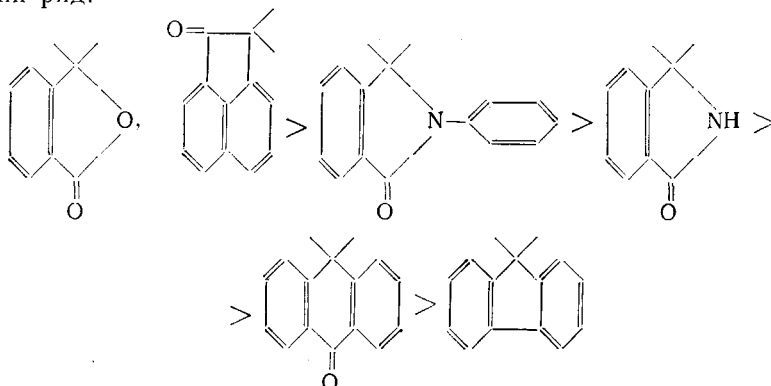
Кардовые полиарилаты фенолфталеина имеют некоторую упорядоченность только в том случае, когда в качестве кислотного компонента используется кислота с кардовой группировкой в молекуле¹¹⁹, например, полиарилат (VIII), что, возможно, связано с тем, что при несимметричности самой фталидной группировки, становится более симметричной макромолекула в целом.

Тенденцию к упорядоченности обнаруживают также некоторые кардовые полиарилаты имида фенолфталеина, и 2-(β -оксиэтил)3,3-бис-(4'-оксифенил)фталимидина, что может быть следствием водородных связей, влияющих также на растворимость таких полимеров^{129–131}.

Наличие в полимерной цепи кардовых группировок обеспечивает прекрасную растворимость таких полиарилатов во многих органических растворителях. Полиарилаты фенолфталеина и ароматических дикарбоновых кислот растворимы в метиленхлориде, хлороформе, 1,2-дихлорэтано, сим-тетрахлорэтано, тетрагидрофуране (ТГФ), циклогексаноне, ДМФА и др. с образованием высококонцентрированных растворов (>25%)^{19, 20}. Повышение растворимости за счет введения кардовых группировок (на-

пример, фталидной) достигается даже при весьма небольшом содержании ее в макромолекулах сополимеров. Например, смешанный полиарилат терефталевой кислоты, фенолфталейна и 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (соотношение 1,0 : 0,15 : 0,85 моль) хорошо растворим в хлороформе²⁰. Аналогичный эффект повышения растворимости достигается и введением фталидной группировки в полимерную цепь в составе кислотного компонента^{56, 119}.

Сопоставление различных кардовых группировок по их вкладу в улучшение растворимости полиарилатов позволяет расположить их в следующий ряд:



Наилучшая растворимость полимеров с фталидной и фталимидиновой группами, по-видимому, обусловлена большим размером, полярностью и несимметричностью строения таких группировок. Несколько худшую растворимость полиарилатов, содержащих кардовые флуореновые и антроновые группировки, следует, вероятно, объяснить большей симметричностью их, приводящей к кристаллизации таких полимеров.

Растворимость полимеров, содержащих кардовые фталимидиновые группы, определяется наличием или отсутствием в них подвижных атомов водорода. Так, полиарилаты имиды фенолфталейна или 2-(β-оксиэтил)-3,3-бис(4'-оксифенил)фталимида растворяются лишь в таких растворителях, которые разрушают межмолекулярные водородные связи^{39, 129-131}, тогда как полиарилаты анилида фенолфталейна, у которых вместо подвижного атома водорода имеется фенильная группа, растворяются даже в хлороформе и метиленхлориде^{38, 52, 53}.

Растворимость кардовых полиарилатов позволила определить их молекулярные веса и установить зависимость между характеристической вязкостью их растворов и молекулярными весами (табл. 3). Данные о свойствах растворов кардовых полиарилатов приведены в диссертациях и монографии¹⁵²⁻¹⁵⁵. Метод синтеза оказывает влияние не только на физико-химические свойства полиарилатов, но и на их молекулярно-весовые характеристики (см. табл. 3).

Исследование процессов термической и термоокислительной деструкции полиарилатов показало¹⁶²⁻¹⁷², что их начало уменьшения массы различных политерефталатов по данным динамической термогравиметрии (ТГ) (в атмосфере гелия при скорости подъема температуры 5°/мин.) приходится на 350—360°, а интенсивное разложение имеет место при 460—470°¹⁷². Полиарилат терефталевой кислоты и фенолфлуорена начинает разлагаться при температуре на 10—15° выше, чем остальные полимеры. Кардовые полиарилаты в основном отличаются друг от друга по величине коксового остатка при 900°. Полиарилаты фенолантрона, фенолфлуорена, фенолаценафтенона, имеющие в составе

ТАБЛИЦА 3

Значения параметров K и a в уравнении Марка — Хаувинка для кардовых полиарилатов

| Полимеры | Метод синтеза | Растворитель для определения $[\eta]^{25^\circ}$ | $K \cdot 10^{-4}$ | a | Ссылки на литературу |
|---|--|--|-------------------|-------|----------------------|
| Полиарилат фенолфта- ленна и изофталевой кислоты | Высокотемпературная поликонденсация в диэтилметане | Сим-тетрахлорэтан | 16,4 | 0,53 | 152, 156 |
| | | Тетрагидрофуран | 52,3 | 0,39 | 152, 156 |
| То же | Межфазная поликон- денсация | Сим-тетрахлорэтан | 3,35 | 0,67 | 152, 156 |
| | | Тетрагидрофуран | 21,3 | 0,46 | 152, 156 |
| Полиарилат фенолфта- ленна и терефталев- ой кислоты | Высокотемпературная поликонденсация в диэтилметане | Сим-тетрахлорэтан | 2,42 | 0,696 | 156 |
| | | Тетрагидрофуран | 6,357 | 0,596 | 156 |
| | | Диоксан | 10,30 | 0,549 | 156 |
| То же | Высокотемпературная поликонденсация в соволе | Сим-тетрахлорэтан | 6,36 | 0,596 | 156 |
| » | Акцепторно-катали- тическая поликон- денсация в дихлор- этаноле | Сим-тетрахлорэтан | 5,09 | 0,69 | 157 |
| » | Акцепторно-катали- тическая поликон- денсация в ацетоне | Сим-тетрахлорэтан | 4,42 | 0,73 | 157 |
| » | Межфазная поликон- денсация | Сим-тетрахлорэтан | 0,266 | 0,938 | 152—154 |
| | | Тетрагидрофуран | 0,724 | 0,828 | 152—154 |
| | | Диоксан | 0,883 | 0,800 | 152—154 |
| Полиарилат анилида фенолфта-ленна и терефталевой кисло- ты | Высокотемпературная поликонденсация в соволе | Сим-тетрахлорэтан | 6,7 | 0,59 | 158 |
| | | Тетрагидрофуран | 25,85 | 0,488 | 158 |
| То же | Межфазная поликон- денсация | Сим-тетрахлорэтан | 1,114 | 0,84 | 158 |
| | | Диоксан | 3,64 | 0,706 | |
| Полиарилат анилида фенолфта-ленна и изофталевой кислоты | Высокотемпературная поликонденсация в соволе | Тетрагидрофуран | 29,20 | 0,415 | 159 |
| То же | Межфазная поликон- денсация | Сим-тетрахлорэтан | 6,820 | 0,615 | 159 |
| Полиарилат фенолфлу- орена и изофталевой кислоты | Высокотемпературная поликонденсация в диэтилметане | Сим-тетрахлорэтан | 23,05 | 0,495 | 160, 161 |
| | | Тетрагидрофуран | 50,24 | 0,407 | |
| То же | Межфазная поликон- денсация | Сим-тетрахлорэтан | 5,22 | 0,640 | 160, 161 |

кардовой группировки два ароматических ядра, независимо от наличия или отсутствия в них карбонильной группы, разлагаются в инертной атмосфере на 43—44%, тогда как политерефталат фенолфталеина, теряет 50% своей массы.

Изучение процессов старения полиарилатов при малых степенях превращения (250—350°) показало, что при чисто термическом воздействии и термоокислении преобладают процессы структурирования^{166, 168, 170}.

При 300—350° наряду со структурированием имеет место деструкция полимеров, на что указывает раздвоение максимума на кривой молекулярно-вещного распределения^{166—168}. При более высоких температурах (350—500°) идут более глубокие превращения, сопровождающиеся выделением твердых и газообразных низкомолекулярных продуктов и образованием твердого карбонизованного остатка^{165—170}.

Изучена устойчивость кардовых полиарилатов на основе фенолфталеина и фенолфлуорена к действию ионизирующего и УФ-облучения в пленках и растворах^{121, 173—176}.

3. Ароматические полиамиды

Другим типом кардовых полимеров, в которых проявились все их специфические особенности, являются ароматические полиамиды (табл. 4). В отличие от многих ароматических полиамидов кардовые полиамиды имеют аморфную структуру. Отмечена тенденция к упорядоченности полиамидов анилинфлуорена и терефталевой кислоты (при стоянии раствора полимера в ДМФА и анилинфлуорена и изофталево́й кислоты (при выдержке его раствора в циклогексаноне). При этом, несмотря на аморфную структуру, теплостойкость кардовых полиамидов значительно выше, чем других ароматических полиамидов. Так, полиамид анилинфталеина и изофталево́й кислоты размягчается при 385°⁶⁵, тогда как широко известный поли-*m*-фениленизофталамид имеет т. стекл. 270°. Температура размягчения кардового полиамида всегда выше температуры размягчения соответствующего кардового полиарилата¹⁵⁶.

Энергия активации процесса релаксации у полиамидов всегда выше, чем у аналогичных полиарилатов¹⁷⁸ (табл. 5). Это говорит о том, что процессы перегруппировки надструктур и их элементов в полиамидах более затруднены по сравнению с полиарилатами. Полагают¹⁸⁶, что в основном это обусловлено наличием водородных связей между макромолекулами полиамида, а в некоторой степени и изменением подвижности элементов макромолекулы, вызванным заменой сложноэфирной связи на амидную.

В отличие от большинства ароматических полиамидов, плохо растворимых в органических растворителях и растворимых преимущественно в растворах неорганических солей в амидных растворителях, кардовые полиамиды прекрасно растворяются в различных амидных растворителях, диметилсульфоксиде, крезоле с образованием высококонцентрированных растворов (25—35%)¹⁷⁷. При этом несколько худшая растворимость полиамидов с флуореновыми кардовыми группировками по сравнению с полиамидами анилинантрона проявляется в том, что политерефталамид анилинантрона растворим в циклогексаноне, тогда как политерефталамид анилинфлуорена не растворяется в нем.

Подробное исследование термической и термоокислительной деструкции ряда кардовых полиамидов показало, что их термостойкость в значительной степени зависит от природы кардовой группировки^{180, 187, 188}, тогда как в полиарилатах она лимитируется в основном устойчивостью

ТАБЛИЦА 4

Кардовые полиамиды^а

| №№ | Исходные вещества | | Полимер | | | Ссылки на литературу |
|----|------------------------------------|--|--------------------|--|--------------------|----------------------|
| | Диамин | Хлорангидрид дикарбоновой кислоты | $d, \text{г/см}^3$ | $\eta_{\text{In}}^{25^\circ}$ дл/г в ДМФА | Т. разм., °C | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 3,3-Бис (4'-аминофенил)-фталид | Адипиновой | 1,213 | 0,57 | 240 | 65,177,178 |
| 2 | То же | Себациновой | 1,195 | 0,94 | 220 | 65,177,178 |
| 3 | » | Фумаровой | — | 0,19 | 530 (раз-лож.) | 65,177,178 |
| 4 | » | Изофталевой | 1,298 | 1,14 | 385 | 65,177,178 |
| 5 | » | Терефталевой | 1,302 | 1,45 | 390 | 65,177,178 |
| 6 | » | 4,4'-Дифенилдикарбоновой | 1,271 | 0,79 | 395 | 65,177,178 |
| 7 | » | 4,4'-Дифенилоксиддикарбоновой | 1,281 | 1,22 | 340 | 65,177,178 |
| 8 | » | 4,4''-Дифенилфталиддикарбоновой | 1,280 | 0,41 | 385 | 63,64 |
| 9 | » | 2,2-Бис-(4'-карбоксифенил)гексафторпропана | — | 0,44 | 390 | 179 |
| 10 | 3,3-Бис-(4'-аминофенил)-фталимидин | Адипиновой | — | 0,23 | 245 | 65,177 |
| 11 | То же | Себациновой | 1,193 | 0,57 | 225 | 65,177,178 |
| 12 | » | Изофталевой | 1,297 | 0,41 | 390 | 65,177,178 |
| 13 | » | Терефталевой | 1,297 | 0,74 | 395 | 65,177,178 |
| 14 | » | 4' 4''-Дифенилфталиддикарбоновой | 1,278 | 0,50 | 400 | 63, 64 |
| 15 | 9,9-Бис-(4'-аминофенил)флуорен | Изофталевой | — | 1,30 | 350 | 67 |
| 16 | То же | Терефталевой | — | 1,58 | 405 | 67 |
| 17 | 9,9-Бис-(4'-аминофенил)-антрон-10 | Изофталевой | — | 0,75 | — | |
| 18 | То же | Терефталевой | — | 1,06 | 400 | 180 |
| 19 | » | 4',4''-Дифенилфталиддикарбоновой | — | 0,41 | — | |

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 4

| №№ | Исходные вещества | | Полимер | | | Ссылки на литературу |
|----|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|---|--------------|----------------------|
| | Диамин | Хлорангидрид дикарбоновой кислоты | $d, \text{г/см}^3$ | $\eta_{\text{ин}}^{25^\circ} \cdot \frac{\text{дл}}{\text{г}}$ в ДМФА | Т. разм., °C | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 20 | 1,1-Бис-(4'-аминофенил)-циклогексан | Терефталевой | — | 1,26 ^в | 305 | 181 |
| 21 | Гексаметилендиамин | 4', 4''-Дифенилфталиддикарбоновой | — | 0,26 | 200 | 63,64 |
| 22 | Октаметилендиамин | То же | — | 0,25 | 195 | 63,64 |
| 23 | Пиперазин | » | — | 0,18 | 305 | 63,64 |
| 24 | <i>p</i> -Фенилендиамин | » | 1,300 | 0,57 | 380 | 63,64 |
| 25 | Бензидин | » | 1,270 | 0,81 | 385 | 63,64 |
| 26 | 4,4'-Диаминодифенил-оксид | » | 1,287 | 0,54 | 320 | 63,64 |
| 27 | 3,3'-Диаминодифенил-сульфон | 4',4'-Дифенилфталиддикарбоновой | — | 0,57 | 310 | |
| 28 | 4,4'-Диаминодифенил-сульфон | То же | — | 0,75 | 365 | |
| 29 | 3,3-Бис-(аминометил) оксациклубутан | Адипиновой | — | 1,04 ^г | 170 | 182,183 |
| 30 | То же | Себадиновой | — | 2,82 ^г | 170 | 182,183 |
| 31 | » | Терефталевой | — | 1,96 ^г | 300 | 182,183 |
| 32 | 9,9-Бис-(3-аминопропил)-флуорен | То же | — | 0,97 ^д | — | 184 |
| 33 | 4,4'-Диаминодифенил-оксид | 1,2-Бис-(4-карбоксифенил) карборана | — | 0,50 ^е | 350 | 185 |
| 34 | Бис-4-аминофениловый эфир гидрохинона | То же | — | 0,52 ^е | 350 | 185 |
| 35 | <i>m</i> -Фенилендиамин | » | — | 0,20 ^ж | 350 | 185 |

^а Все полимеры кроме №№ 21 и 22 синтезированы низкотемпературной поликонденсацией в растворе, полимеры № 21 и 22 межфазной поликонденсацией

^б Температуру размягчения определяли как точку пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой в области течения полимера (скорость подъема температуры 150°/1 час, давление 0,8 кгс/см²).

^в В смеси ДМФА + 5 % LiCl

^г В муравьиной кислоте

^д В *m*-крезоле

^е В *N*-метилпирролидоне

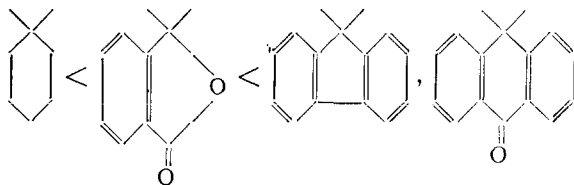
^ж В H₂SO₄

ТАБЛИЦА 5

Энергия активации процесса релаксации (U_0) и молярная структурная постоянная (γ) для некоторых кардовых полиамидов и полиарилатов¹⁷⁸

| Парамтр | Полиамиды анилинфталейна и кислот | | | | Полиарилаты фенолфталейна и кислот | |
|--|-----------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------------|
| | себацино- вой | изофталей- вой | терефталей- вой | 4,4'-дифенил- дикарбоновой | изофталейвой | терефталейвой |
| U_0 ккал/моль | 47,5 | 76,3 | 79,5 | 78,9 | 62,7 | 73,0 |
| γ , $\frac{\text{ккал} \cdot \text{мм}^2}{\text{моль} \cdot \text{кг}}$ | 1,300 | 0,834 | 1,290 | 1,286 | 1,13 | 1,74 |

сложноэфирной связи. В порядке повышения термостойкости политерефталамидов кардовые группировки располагаются в следующий ряд¹⁸⁰:



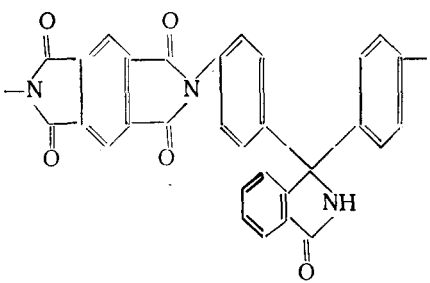
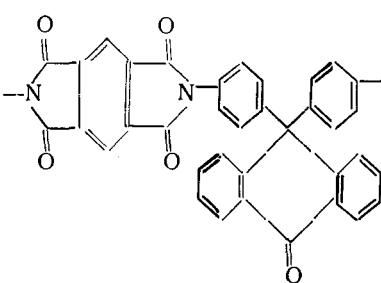
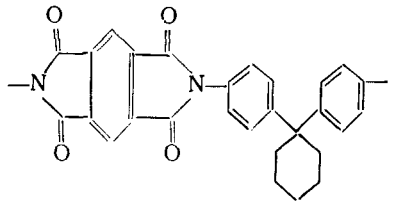
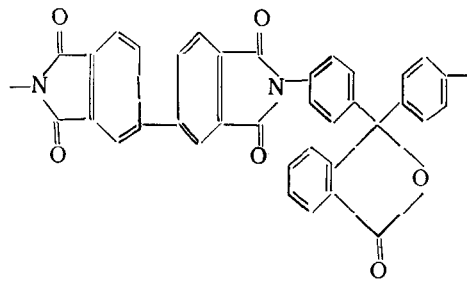
На примере хорошо растворимых политерефталамидов анилинфталейна и анилинфлуорена было показано¹⁸⁹, что при температурах, предшествующих уменьшению их массы (до 350°) развиваются процессы ветвления и структурирования.

4. Ароматические полиимиды

Ароматические полиимиды (табл. 6) являются первыми представителями гетероциклических кардовых полимеров. В случае таких жесткоцепных полимеров, как полиимиды, особенности строения кардовых полимеров сказываются прежде всего на растворимости. Единственным представителем наиболее жесткоцепных из них — полипиромеллитимидов, растворимых при сохранении высокой теплостойкости в органических растворителях являются полипиромеллитимиды анилинфталейна и имиды анилинфталейна^{68, 69, 72}. Следует отметить, что в ряду кардовых полиимидов растворимость определяется не только химическим строением кардовой группировки, но и, в значительной степени, природой мостиковой группировки между фенильными группами второго компонента. Так, в отличие от кардовых полипиромеллитимидов кардовые полиимиды 3,3', 4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты не растворяются в амидных растворителях. Введение же между фенильными ядрами остатка карбоновой кислоты простой эфирной или карбонильной группы возвращает полиимидам растворимость в ДМФА, ДМАА, ДМСО, НМП, придает им растворимость в метилхлориде, хлороформе при сохранении растворимости в ТХЭ¹⁹⁰. Своеобразие кардовых полиимидов алифатических диаминов заключается в том, что они не растворяются в ДМФА, но растворяются в ДМАА и ряде хлорированных растворителей⁷⁸. Наличие двух кардовых группировок (фталидных или фталидной и флуореновой) в элементарном звене полиимидов способствует еще большему улучшению растворимости, придавая им растворимость в циклогексаноне, в котором не растворяются все другие известные полиимиды¹⁹⁴.

ТАБЛИЦА 6

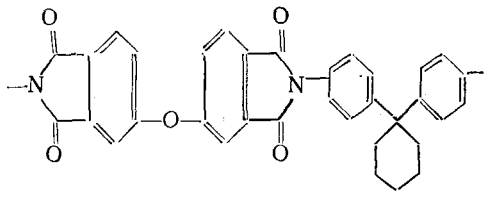
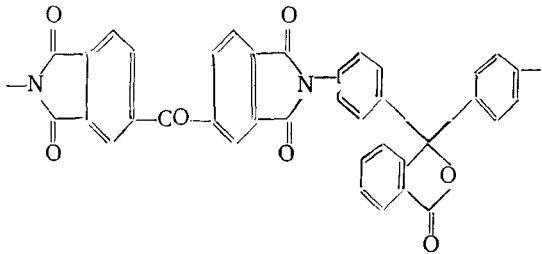
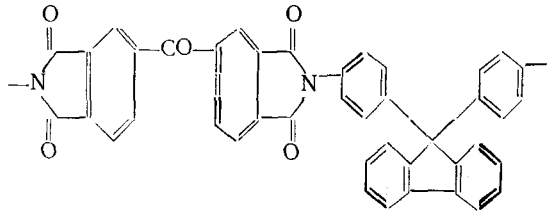
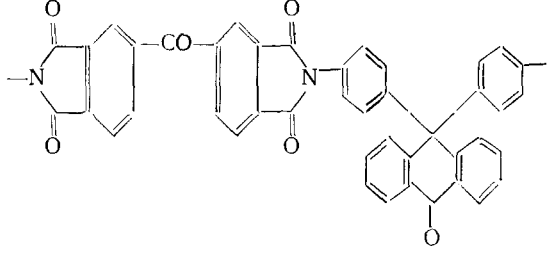
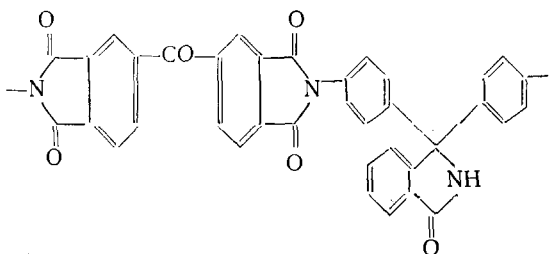
Свойства карбовых полиимидов

| № пп | Элементарное звено полиимида | $\eta_{\text{ин}}^{25^\circ\text{A}}$ ДМФА, дл/г | Плот- ность, г/см ³ | Т. разм., °С | Ссыл- ка на литера- туру |
|------|---|--|--------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 1 | IV | 2,15 | 1,326 | 490 ^б | 68,69, 190 |
| 2 |  | 0,57 | — | — | 69,190 |
| 3 | VII | 0,65 ^г | 1,278 | 515 ^б | 67,69, 190 |
| 4 |  | 0,41 ^г | — | — | 190 |
| 5 |  | 0,35 ^г | — | — | 190,191 |
| 6 |  | 0,52 ^а | 1,325 | 415 ^б | 190 |

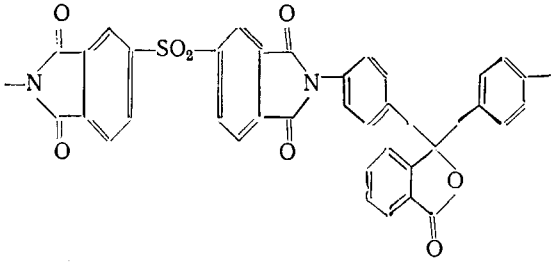
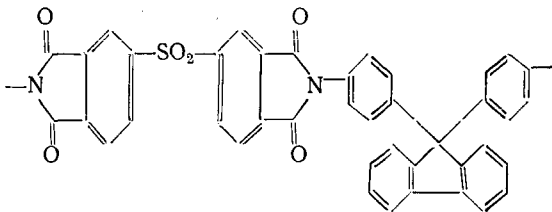
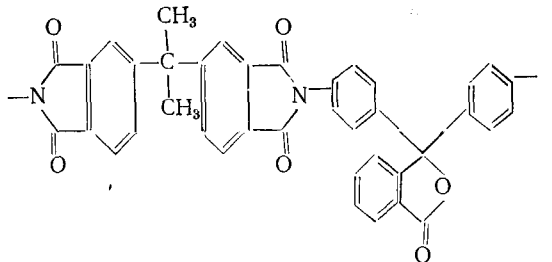
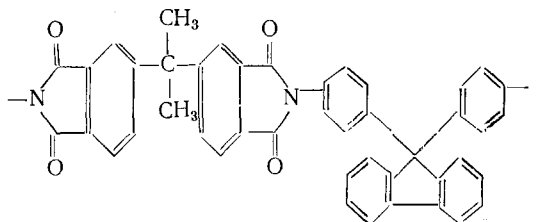
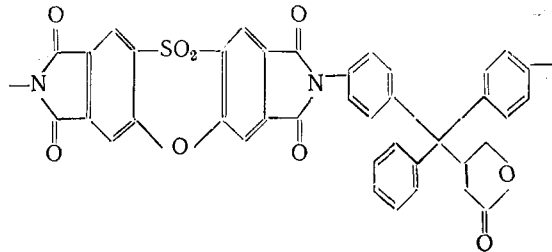
ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 6

| №№ пп | Элементарное звено полиимида | $\eta_{\text{сп}}^{25^{\circ}\text{A}}$ в ДМФА, дл/г | Плот- ность, г/см ³ | Т. разм., °C | Ссылки на ли- терагу- ру |
|----------|------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 7 | | 0,75 ^д | 1,260 | 425 ^б | 190 |
| 8 | | 1,66 | 1,346 | 375 ^б 360 ^в | 190 |
| 9 | | 0,62 | — | 385 ^в | 190 |
| 10 | | 1,20 | 1,280 | 405 ^б 383 ^в | 190 |
| 11 | | 1,35 ^д | 1,380 | 385 ^б | 190,192 |

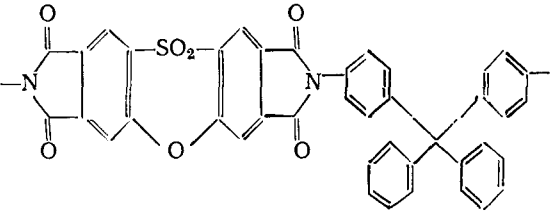
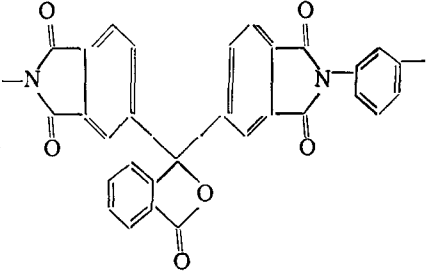
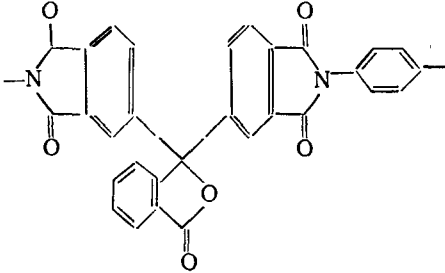
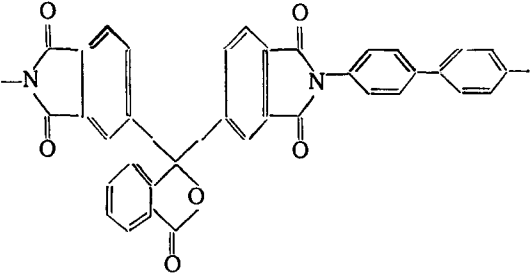
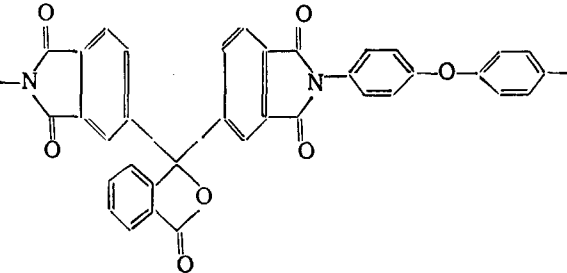
ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 6

| №№ пп | Элементарное звено полиимида | $\eta_{\text{сп}}^{25^\circ\text{A}}$ в ДМФА, дл/г | Плот- ность, г/см ³ | Т. разм. °С | Ссылки на ли- теру- ру |
|----------|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 12 |  | 0,33 | — | 285 ^B | 190, 191 |
| 13 |  | 0,75 | — | 360 ^B 365 ^B | 190 |
| 14 |  | 1,20 | — | 370 ^B | 190 |
| 15 |  | 0,64 | — | 370 ^B | 190, 192 |
| 16 |  | 0,66 | — | 380 ^B | 190 |

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 6

| №№ пп | Элементарное звено полиимида | $\eta_{\text{ин}}^{25^\circ\text{B}}$ ДМФА, дл/г | Плот- ность, г/см ³ | Т. разм., °C | Ссылки на ли- теру- ру |
|----------|---|--|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 17 |  | 1,00 | — | 400 ^B | 190 |
| 18 |  | 0,92 | — | 400 ^B | 190 |
| 19 |  | 1,01 | — | 355 ^B | 193 |
| 20 |  | 0,74 | — | 350 ^B | 193 |
| 21 |  | 1,86 | — | 500 ^B (раз- лож.) | 193 |

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 6

| №№ пп | Элементарное звено полиимида | $\eta_{\text{сп}}^{25}$ в ДМФА, дл/г | Плот- ность, г/см ³ | Т. разм., °С | Ссылки на ли- теру- ру |
|----------|---|--|--------------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 22 |  | — | — | — | 193 |
| 23 |  | 0,47 | — | 360 ^В | 194 |
| 24 |  | 0,47 | — | 410 ^В | 194 |
| 25 |  | 1,17 ^Д | — | 415 ^В | 194,195 |
| 26 |  | 1,36 | — | 345 ^В | 194,195 |

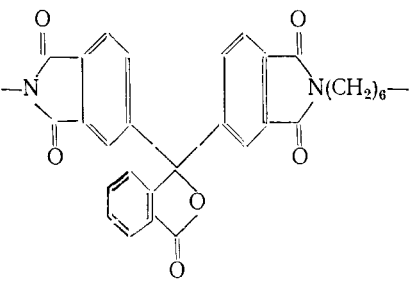
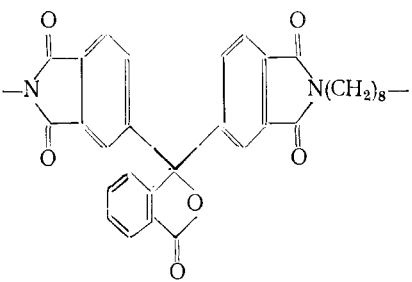
ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 6

| №№ пп | Элементарное звено полиимида | $\eta_{\text{ин}}^{25^\circ\text{A}}$ в ДМФА, дл/г | Плот- ность, г/см ³ | Т. разм., °C | Ссылки на ли- теру- ру |
|----------|------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 27 | | 0,92 ^A | — | 315 ^B | 196 |
| 28 | | 0,69 | — | 320 ^B | 194 |
| 29 | | 0,42 | — | 315 ^B | 194 |
| 30 | | 0,34 | — | 370 ^B | 194,19 |
| 31 | | 1,04 | — | 415 ^B | 194,195 |

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 6

| №№ пп | Элементарное звено полиимида | $\eta_{\text{сп}}^{25^\circ\text{A}}$ в ДМФА, дл/г | Плот- ность, г/см ³ | Т. разм., °C | Ссылки на лите- рату- ру |
|----------|------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 32 | | 0,38 | — | 410 ^B | 194 |
| 33 | | 1,15 | — | 425 ^B | 194 |
| 34 | | 0,93 | — | 425 ^B | 194 |
| 35 | | 0,37 ^e | — | 305 ^B | 78 |
| 36 | | 0,32 ^e | — | 240 ^B | 78 |

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 6

| №№ пп | Элементарное звено полиимида | $\eta_{\text{лп}}^{25^{\circ}\text{а}}$ в ДМФА, дл/г | Плот- ность, г/см ³ | Т. разм., °С | Ссылки на ли- терату- ру |
|----------|---|--|--------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 37 |  | 0,86 ^е | — | 205 ^в | 78 |
| 38 |  | 0,64 ^е | — | 195 ^в | 78 |

^а Концентрация раствора полимера 0,5 г/100 мл

^б Температуру размягчения определяли по области работоспособности ¹³⁰.

^в За температуру размягчения принимается точка пересечения касательных к термомеханической кривой в области течения полимера (нагрузка 100 г, диаметр таблетки 4 мм).

^г В H₂SO₄.

^д В *с.м.*-тетрахлорэтано.

^е В трикрезоле.

Для кардовых полиимидов 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты обнаружен антагонистический эффект в смесях ряда растворителей ¹⁹⁰, который наблюдается также у полиарилата фенолфталеина и терефталевой кислоты ³⁴. Некоторые кардовые полиимиды характеризуются наличием низшей критической температуры растворения в ДМФА или хлороформе.

Оценено молекулярно-весовое распределение полипиромеллитимида анилинфталеина и найдена зависимость между $[\eta]$ его раствора в ДМФА и M_w ^{72, 197, 198}.

$$[\eta]^{20^{\circ}} = 32,83 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,516}$$

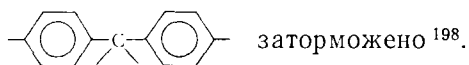
а также аналогичные характеристики для полиимида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и анилинфлуорена ¹⁹⁹:

$$[\eta]_{\text{ДМФА}}^{20^{\circ}} = 8,91 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,56}$$

$$[\eta]_{\text{ДМАА}}^{20^{\circ}} = 3,33 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,65}$$

Электронно-микроскопические и вискозиметрические исследования указывают ¹⁹⁸ на сравнительно большую жесткость макромолекул полипиромеллитимида анилинфталеина, которые в растворе находятся в ви-

де клубков. При этом ответственной за жесткую свернутость цепей является дифенилфталидная группировка, в которой вращение вокруг связи



По теплостойкости кардовые полиимиды условно можно разделить на несколько групп ^{190, 200}. Наиболее высокой теплостойкостью отличаются полиимиды пиромеллитовой и нафталинтетракарбоновых кислот. Своеобразие таких полимеров заключается в том, что элементарные звенья их построены из трех-четырех конденсированных циклов. По этому признаку они занимают промежуточное положение между обычными поликонденсационными системами типа ароматических полиэфиров и полиамидов и лестничными полимерами. Благодаря такому строению эти полиимиды обладают высокими температурами размягчения, которые подчас недостижимы вследствие деструкции. Монолитные образцы из кардовых полиимидов ²⁰⁰ обладают необычной для органических полимеров работоспособностью при действии повышенных температур и напряжений. Так, при 300° полипиромеллитимид анилинфлуорена выдерживает нагрузку 500 кг/см², а при 400° — 200 кг/см².

Высокой (хотя и значительно более низкой, чем у полипиромеллитимидов) теплостойкостью обладают полиимиды двух- или полиядерных тетракарбоновых кислот с фталимидными группировками (табл. 6 полимеры №№ 6—20), причем температуру размягчения их можно регулировать в широких пределах варьированием природы мостиковой группировки между фенильными ядрами остатков тетракарбоновых кислот или диаминов ^{190, 194}.

Наиболее низкой в ряду кардовых полиимидов теплостойкостью обладают полиимиды алифатических диаминов, однако, даже при наличии в полимерной цепи длинных алифатических фрагментов [(CH₂)₆ или (CH₂)₈] температура размягчения полимеров достигает ~200° ⁷⁸.

Кардовые полиимиды, подобно другим полиимидам характеризуются высокой термостойкостью ^{72, 190}, при этом в ряду полиимидов термостойкость в еще большей степени зависит от природы кардовой группировки, чем у полиамидов. Наиболее термически стойкими являются полиимиды с флуореновыми и антроновыми кардовыми группировками ^{190, 192}, которые при нагревании до 1000° в инертной атмосфере (в условиях динамической ТГ скорость подъема температуры 5°/мин) сохраняют 68—70% массы исходного образца, а начало уменьшения массы наблюдается у них при 480—500° ⁷². Наименьшая термостойкость характерна для кардовых полиимидов с циклогексильными группировками ^{190, 191}, которые, как и алифатические полиимиды, начинают разлагаться на воздухе при ~400°, что объясняют первоначальной деструкцией циклогексильных группировок. Промежуточное положение занимают полиимиды с фталидными группировками ^{72, 190, 191, 201}, термическая устойчивость которых ниже, чем имидных циклов.

Показано, что при температурах (300—350°), предшествующих началу уменьшения массы, в полиимиде развиваются процессы, приводящие к изменению его молекулярно-весовых характеристик и растворимости ²⁰².

Оценены некоторые химические свойства кардовых полиимидов (полученные данные, вероятно, справедливы и для других полиимидов). Полиимиды устойчивы при нагревании к реакциям ацидолиза, обменным реакциям по имидному циклу, но разрушаются под действием аминов и других оснований ^{203, 204}. По сравнению с соответствующими аро-

матическими полиамидами полиимиды — менее гидролитически стойкие соединения^{73, 74}, причем гидролиз их ускоряется в присутствии ДМФА, ДМАА, ДМСО^{73, 74} и зависит от химического строения полимера и его физической структуры^{196, 205, 206}.

5. Поли-1,3,4-оксадиазолы

Другим классом гетероциклических кардовых полимеров являются поли-1,3,4-оксадиазолы (табл. 7). Применение для синтеза таких полимеров ароматических дикарбоновых кислот и их производных, содержащих в молекуле кардовые группировки, позволило получать хорошо растворимые аморфные полимеры^{71, 73, 86}, причем наилучшей растворимостью среди них обладает поли-2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазол, содержащий две фталидные группы на элементарное звено полимера, он растворим в метиленхлориде, ТХЭ, ДМАА, ГМФА, НМП, пиридине, бензиловом спирте и др.

Оценена полидисперсность кардовых поли-1,3,4-оксадиазолов, синтезированных в полифосфорной кислоте^{208, 209}. Коэффициент полидисперсности (\bar{M}_w/\bar{M}_n) линейного поли-1,3,4-оксадиазола на основе 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и ее дигидразида составляет 3,0—3,1. Зависимость вязкости растворов этого полимера от молекулярного веса имеет вид²⁰⁸:

$$[\eta]_{\text{ДМАА}}^{25^\circ} = 7,74 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,67}$$

$$[\eta]_{\text{ТХЭ}}^{25^\circ} = 4,00 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,66}$$

Как и в других случаях, введение кардовых (фталидных) группировок в поли-1,3,4-оксадиазолы существенно повышает теплостойкость полимеров. Так, поли-2,5-(4',4''-дифениленфталид)-1,3,4-оксадиазол размягчается примерно на 150° выше аморфного поли-2,5-(4,4'-дифениленоксид)-1,3,4-оксадиазола⁸⁶.

Кардовые поли-1,3,4-оксадиазолы устойчивы при комнатной температуре к действию органических растворителей, воды и агрессивных сред они незначительно деструктируются при повышенных температурах в амидных растворителях²¹⁰. Поли-1,3,4-оксадиазолы деструктируются при комнатной температуре в растворе 98%-ной H₂SO₄²¹⁰. Обнаружена устойчивость указанных полимеров в воде при 100°; гидролиз поли-1,3,4-оксадиазолов идет при более высоких температурах и ускоряется в кислых и основных средах.

Поли-1,3,4-оксадиазолы не вступают до 200° в обменные реакции по оксадиазольному циклу, но под действием карбоновых кислот и их гидразидов разрушаются²¹⁰.

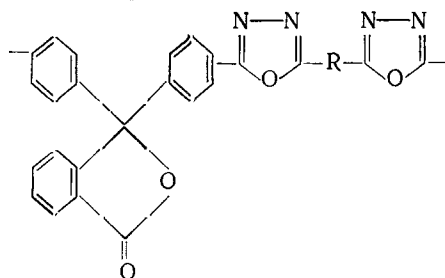
Кардовые поли-1,3,4-оксадиазолы 4',4''-дифенилфталиддикарбоновой кислоты начинают разлагаться на воздухе, по данным динамической ТГ, при скорости подъема температуры 5°/мин. при 400—430°, т. е. термическая устойчивость 1,3,4-оксадиазольного и фталидного циклов примерно одинакова¹⁹⁴.

6. Кардовые карбоцепные полимеры

Кардовые полимеры полимеризационного типа исследованы менее подробно, хотя число известных представителей таких полимеров весьма велико. К ним относятся полиаценафтилен^{95, 211—219}, полиинден^{85, 220}, полииндиден²²¹, поливинилкарбонат, полималеиновый ангидрид¹⁰⁰, по-

ТАБЛИЦА 7

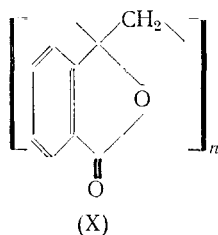
Свойства кардовых поли-1,3,4-оксадиазолов



| №№ | R | $n_{\text{пр}}^{25^\circ}$, д/г | d , г/см ³ | Т. разл. ^б , °С | Ссылки на литературу |
|----|---|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 1 | | 3,00 | 1,320 | 390 | 83,84 |
| 2 | | 1,90 | 1,316 | 390 | 83,84 |
| 3 | | 1,00 | 1,309 | 360 | 83,84 |
| 4 | | 4,75 | — | 400 | 83,84 |
| 5 | | 3,50 | 1,340 | 340 | 83,84 |
| 6 | | 0,68 | — | 280 | 84 |
| 7 | | 0,88 | — | 315 | 207 |
| 8 | | 0,50 | — | 300 | 207 |
| 9 | | 0,98 | — | 380 | 207 |
| 10 | | 1,66 | — | 160 | 207 |

^а Концентрация раствора полимера 0,5 г/100 мл смеси ТХЭ-бензол (3:1 по весу)^б См. примечание ^в к табл. 6.

лималенид²²², поли-N-фенилмаленид^{223, 224}, полиметиленифлуорен²²⁵. В результате систематических исследований карбоцепных кардовых полимеров метилиденфталида⁹³ и ряда метилиденфталимидинов⁹⁴, и их сополимеров с мономерами винилового типа^{1, 226} было показано, что такие полимеры представляют собой аморфные высокотеплостойкие вещества, растворимые в полярных органических растворителях. Так, полиметилиденфталид размягчается выше 300° и растворяется в трифторуксусной кислоте, муравьиной кислоте, ДМСО, моногидрате 1,3-дихлор-1, 1, 3, 3-тетрафторацетона, трифторэтиловом спирте, сульфолане, НМП, ДМФА, трикрезоле и др., причем растворитель заметно зависит от молекулярного веса полимера. От большинства карбоцепных полимеров его отличает высокая плотность ($d=1,3462 \text{ г/см}^3$). При исследовании температуры стеклования сополимеров метилиденфталида со стиролом, метилметакрилатом, метилакрилатом экспериментально, а также расчетным путем показано²²⁶, что температура стеклования полиметилиденфталида должна составлять 370—380°, однако она недостижима из-за развивающегося при температурах $> 300^\circ$ процесса деполимеризации¹. Следовательно, по теплостойкости полиметилиденфталид



превосходит большинство других карбоцепных полимеров и многие гетероцепные полимеры (полиарилаты, ароматические полиамиды).

Термостойкость кардовых карбоцепных полимеров полиметилиденфталида, полиметилиденфлуорена и полиметилиденфталимидина не зависит от химического строения рассматриваемых циклических группировок, а определяется в этом случае характером связей в основной полимерной цепи^{1, 94}. Все эти полимеры деполимеризуются в области температур 250—300°, в то время как кардовые гетероцепные полимеры с аналогичными группировками сохраняют термостойкость до 350—450° и для последних характерна зависимость термостойкости от природы кардовых групп (см. выше).

Сопоставление кардовых и остальных карбоцепных полимеров показывает, что наличие в макромолекуле фталидной или фталимидиновой группировок, улучшает растворимость полимеров (по сравнению, например, с полиэтиленом) в сильно полярных растворителях⁹³. Однако указанные карбоцепные полимеры не растворяются в ряде полярных растворителей, неспособных к сильной межмолекулярной ассоциации (например, *сим*-тетрахлорэтана), в которых хорошо растворяется полистирол, нерастворимый в таких сильно полярных растворителях, как трифторуксусная и муравьиная кислоты, ДМСО. Такое различие в растворимости, по-видимому, обусловлено большей жесткостью кардовых полимеров по сравнению с полистиролом и наличием в первых сильно полярных групп, способных к межмолекулярной ассоциации.

Полиметилиденфталимидин, а также сополимеры метилиденфталида и метилиденфталимидина растворяются в муравьиной и трифторуксусной кислотах, т. е. растворителях, способных разрушать межмолекулярные водородные связи и не растворимы в амидных и хлорированных растворителях⁹⁴.

В отличие от указанных выше кардовых полимеров полиметилден-флуорен не растворяется в известных органических растворителях, что может быть связано с определенной, даже незначительной, упорядоченностью структуры такого жесткоцепного полимера.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ

Поливом из раствора в различных органических растворителях получены пленки различных кардовых полимеров. Высокая тепло- и термостойкость таких полимеров обеспечивает стабильность физико-механических и особенно диэлектрических характеристик таких пленок вплоть до 300°^{21, 86, 138, 152, 193, 227, 228}. Формованием из растворов изготовлены высокотеплостойкие волокна из кардовых полиарилатов и некоторых других кардовых полимеров, имеющие изотропную аморфную структуру со следами кристалличности^{113, 180}. Перспективно также применение кардовых полимеров в качестве лаковых покрытий пластмасс, связующих для стеклопластиков, антифрикционных, самосмазывающихся материалов и других изделий²²⁹⁻²³².

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Г. Ш. Челидзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, Л. И. Комарова, И. В. Журавлева, В. В. Коршак, Пласт. массы, **1971**, № 8, 10.
2. F. C. Wagner, Ам. пат. 2035578 (1936); С. А., **30**, 3542 (1936).
3. N. Herzog, Farben — Chem., **4**, 8 (1933); С. А., **27**, 1527 (1933).
4. E. H. Busy, R. Watkins, Ам. пат. 2085183 (1937); С. А., **31**, 5901 (1937).
5. E. H. Busy, R. Watkins, Ам. пат. 2099510 (1938); С. А., **32**, 268 (1938).
6. R. H. Kienle, Ind. Eng. Chem., **22**, 590 (1930).
7. S. L. Vafna, H. A. Shah, J. Sci. Ind. Research, **13B**, 48 (1954); С. А., **49**, 7777 (1955).
8. Индийский пат. 44359 (1952); С. А., **47**, 798 (1953).
9. S. L. Vafna, H. A. Shah, J. Ind. Chem. Soc., **29**, 611 (1952); С. А., **47**, 1871 (1953).
10. Швейц. пат. 292453 (1953); С. А., **48**, 6326 (1954).
11. Н. Ф. Морозов, Хим. пром., **1946**, № 11, 22.
12. J. A. Brally, F. B. Porre, Англ. пат. 611529 (1948); С. А., **43**, 4398 (1949).
13. H. A. Pohl, J. A. Wornmann, W. Iton, Polymer Preprints, **2**, № 1, 211 (1961).
14. E. S. Lo, Ind. Eng. Chem., **52**, 319 (1960).
15. E. S. Lo, Ам. пат. 3015647 (1962); С. А., **56**, 8928 (1962).
16. E. S. Lo, Ам. пат. 3015648 (1962); С. А., **56**, 11 793 (1962).
17. E. S. Lo, Пат. ФРГ 1132728 (1962); С. А., **57**, 1687 (1962).
18. E. S. Lo, Ам. пат. 3008925 (1962); С. А., **56**, 4974 (1962).
19. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 140990 (1961); Бюл. изобр., **1961**, № 17, 51.
20. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолекуляр. соед., **4**, 339 (1962).
21. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», М., 1964.
22. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
23. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970.
24. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Усп. химии, **37**, 2024 (1968).
25. П. У. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», Л., 1970.
26. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Т. С. Павлова, В. В. Коршак, Авт. свид. СССР 318564 (1970); Бюл. изобр., **1971**, № 32.
27. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР 259073 (1968); Бюл. изобр., **1970**, № 2.
28. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 367084 (1963); Бюл. изобр., **1973**, № 8.
29. Р. С. Величкова, Кандидатская диссерт. ИНЭОС АН СССР, М., 1968.
30. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. С. Ениколопан, В. А. Васнев, ДАН, **174**, 1091 (1967).
31. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972.

32. S. V. Vinogradova, J. Prakt. Chem., **313**, 397 (1971).
33. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Т. А. Сидоров, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1416.
34. P. W. Morgan, J. Polymer Sci., **A2**, 437 (1964).
35. С. Н. Салазкин, Л. И. Комарова, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1973**, 144.
36. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **A14**, 2545 (1972).
37. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, А. А. Кульков, ДАН, **208**, 360 (1973).
38. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Высокомол. соед., **6**, 1555 (1964).
39. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Авт. свид. СССР 241013 (1963); Бюлл. изобр., **1969**, № 13; Ам. пат. 3480597 (1969); пат. ФРГ 1620929 (1970); Японск. пат. 620275 (1971); Англ. пат. 1196128 (1970).
40. S. V. Vinogradova, V. A. Vasnev, T. I. Mitaishvili, A. V. Vasilyev, J. Polymer Sci., **9A-1**, 3321 (1971).
41. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Высокомол. соед., **A10**, 1329 (1968).
42. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Там же, **69**, 522 (1967).
43. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Т. И. Митайшвили, Там же, **A11**, 81 (1969).
44. С. В. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак, Т. И. Митайшвили, А. В. Васильев, ДАН, **187**, 1297 (1969).
45. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Там же, **191**, 614 (1970).
46. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, А. В. Васильев, В. А. Васнев, К. А. Бычко, Там же, **199**, 607 (1971).
47. S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, V. A. Vasnev, A. V. Vasilyev, Preprints of Int. Symposium on Macromolecules, Helsinki, **2**, 883 (1972).
48. Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. В. Иванов, А. Т. Пономаренко, Н. С. Епиколопян, Изв. АН СССР, сер. хим. **1969**, 859.
49. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, Р. С. Величкова, Там же, **1970**, 820.
50. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, ДАН, **165**, 1323 (1965).
51. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Высокомол. соед., **A9**, 402 (1967).
52. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Там же, **6**, 1403 (1964).
53. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 159030 (1962); Бюлл. изобр., **1963**, № 23, 54.
54. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 161916 (1962); Бюлл. изобр., **1964**, № 8, 58.
55. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР 170661 (1962); Бюлл. изобр., **1965**, № 9, 67.
56. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 172492 (1964); Бюлл. изобр., **1965**, № 13, 70.
57. Г. С. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, ДАН, **156**, 924 (1964).
58. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. А. Васнев, С. П. Круковский, М. П. Пригожина, С. Н. Салазкин, М. И. Цюрупа, Авт. свид. СССР 181283 (1964); Бюлл. изобр., **1966**, № 9, 74.
59. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Авт. свид. СССР 203891 (1966); Бюлл. изобр., **1967**, № 21.
60. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 931.
61. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин, Ю. В. Миронов, Авт. свид. СССР 184447 (1964); Бюлл. изобр., **1966**, № 15, 89.
62. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Кульчицкий, Высокомол. соед., **8**, 1080 (1966).
63. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР 195100 (1966); Бюлл. изобр., **1967**, № 9.

64. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, В. П. Сидорова, *Высокомол. соед.*, **A10**, 2058 (1968).
65. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, *Авт. свид. СССР* 191119 (1965); *Бюлл. изобр.*, **1967**, № 3, 93.
66. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, *Высокомол. соед.*, **A19**, 653 (1967).
67. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, *Авт. свид. СССР* 198644 (1966); *Бюлл. изобр.*, **1967**, № 14.
68. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, *Авт. свид. СССР* 171552 (1964); *Бюлл. изобр.*, **1965**, № 11, 76.
69. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, *Высокомол. соед.*, **8**, 809 (1966).
70. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Там же, **B9**, 587 (1967).
71. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, *Авт. свид. СССР* 215493 (1966); *Бюлл. изобр.*, **1968**, № 13.
72. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1967**, 2267.
73. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, *Высокомол. соед.*, **A12**, 1987 (1970).
74. Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Препринты Международ. симпоз. по макромолекулярной химии, Будапешт*, **1**, 53 (1969).
75. С. В. Виноградова, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Ф. Б. Шерман, *ДАН*, **203**, 821 (1972).
76. Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, С. В. Виноградова, *Препринты Международ. симп. по макромолекулам, Хельсинки*, **2**, 889 (1972).
77. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Б. Н. Юдин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1405.
78. С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Я. С. Выгодский, Г. В. Жданова, В. В. Коршак, *Высокомол. соед.*, **A13**, 1146 (1971).
79. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. Д. Воробьев, Н. А. Чурочкина, Л. И. Чудина, Г. И. Спирина. Там же, (в печати).
80. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Там же, **A13**, 1190 (1971).
81. С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, З. Н. Лаврова, С. А. Баранова, В. П. Аксенова, А. С. Чеголя, Там же, **A13**, 833 (1971).
82. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, К. А. Бычко, *Труды МХТИ им. Менделеева, М.*, 1972, вып. 70, стр. 168.
83. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, *Авт. свид. СССР* 221276 (1967); *Бюлл. изобр.*, **1968**, № 21, 92.
84. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 439.
85. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Д. Р. Тур, *Высокомол. соед.*, **B10**, 396 (1968).
86. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, Там же, **A15**, 284 (1973).
87. С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2827.
88. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, *Авт. свид. СССР* 219204 (1967); *Бюлл. изобр.*, **1968**, № 18.
89. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, *Высокомол. соед.*, **A9**, 1952 (1967).
90. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, А. А. Северов, И. Х. Назмутдинова, С. Г. Желтакова, В. Ф. Бурлуцкий, Б. А. Киселев, Там же, **A10**, 1085 (1968).
91. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Ф. Бурлуцкий, И. Х. Белякова, С. Г. Желтакова, *Авт. свид. СССР* 172489 (1962); *Бюлл. изобр.*, **1965**, № 13, 70.
92. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, *Высокомол. соед.*, **A10**, 2304 (1968).
93. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Г. Ш. Челидзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Там же, **A12**, 205 (1970).
94. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Ш. Челидзе, И. В. Журавлева, С. Н. Салазкин, Там же, **A14**, 1496 (1972).
95. И. Н. Маркевич, С. И. Бейлин, М. П. Тетерина, Г. И. Карпачева, Б. А. Долгопосок, *ДАН*, **191**, 362 (1970).
96. J. Moacanin, A. Rembaum, R. K. Landenshager, R. Adler, J. Macromol. Sci., **A1**, 1497 (1967).

97. R. G. Flowers, E. D. Elliott, Ам. пат. 2563524 (1951); С. А., 45, 9916 (1951).
98. A. Nakano, K. Morimoto, A. Janani, Японск. пат. 14676 (1966); С. А., 66, 29416 (1967).
99. J. L. Lang, W. A. Pavelich, H. D. Clarey, Chem. Eng. News, 1961, № 37, 52.
100. J. L. Lang, W. A. Pavelich, H. D. Clarey, J. Polymer Sci., A1, 1123 (1963).
101. D. Braun, I. A. Aziz El Sayed, Makromol. Chem., 96, 100 (1966).
102. B. Dietrich, I. A. Aziz El Sayed, P. Joanis, Там же, 124, 249 (1969).
103. В. Е. Тате, Там же, 109, 176 (1967).
104. I. Nakayama, G. Smets, J. Polymer Sci., 5A—1, 1619 (1967).
105. К. Кojima, N. Joda, G. S. Marvel, Там же, 4A—1, 112 (1966).
106. Г. Ли, Д. Стофф, К. Невилл, Новые линейные полимеры, перев. с англ., «Химия», М., 1972.
107. В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., A15, 841 (1973).
108. W. Jackson, мл., J. R. Caldwell, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. and Dev., 2, 246 (1963).
109. W. Jackson, мл., J. R. Caldwell, Франц. пат. 1333559 (1963); Англ. пат. 952152 (1964); С. А., 61, 7132 (1964).
110. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Высокомол. соед., 5, 1491 (1963).
111. О. В. Смирнова, Эль Саид Али Хасан, И. П. Лосев, Г. С. Колесников, Там же, 7, 503 (1965).
112. О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Г. С. Колесников, А. М. Липкин, С. П. Кузина, Там же, 8, 708 (1966).
113. P. W. Morgan, Macromolecules, 3, 536 (1970).
114. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомол. соед., A11, 27 (1969).
115. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Береза, Б. В. Локшин, Л. И. Комарова, Там же, A9, 1792 (1967).
116. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Кульчицкий, Авт. свид. СССР 197164 (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 12.
117. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 1966, 308.
118. Л. А. Беридзе, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1970.
119. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, Высокомол. соед., 8, 548 (1966).
120. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина, Авт. свид. СССР 172038 (1964); Бюлл. изобр., 1965, № 12.
121. С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Там же, A9, 98 (1967).
122. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валенский, В. И. Станко, Т. Н. Вострикова, А. И. Калачев, Авт. свид. СССР 235300 (1967); Бюлл. изобр., 1970, № 2, 206.
123. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова, Авт. свид. СССР 184445 (1963); Бюлл. изобр., 1966, № 15.
124. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова, Высокомол. соед., 7, 322 (1965).
125. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова, Там же, 6, 2174 (1964).
126. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антипова, Авт. свид. СССР 184446 (1963); Бюлл. изобр., 1966, № 15.
127. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина, Авт. свид. СССР 175656 (1964); Бюлл. изобр., 1965, № 20.
128. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Г. К. Генкин, а, Авт. свид. СССР 170668 (1964); Бюлл. изобр., 1965, № 9, 68.
129. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, С. В. Береза, Авт. свид. СССР, 176401 (1963); Бюлл. изобр. 1965, № 22, 58.
130. С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Береза, Б. В. Локшин, Л. И. Комарова, Высокомол. соед., 8, 1792 (1966).
131. С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., (в печати)
132. С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, Т. С. Павлова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, Высокомол. соед., B13, 681 (1971).
133. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 175654 (1964); Бюлл. изобр., 1965, № 20, 66.
134. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Авт. свид. СССР 183935 (1965); Бюлл. изобр., 1966, № 14, 80.

135. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина, Авт. свид. СССР 170667 (1964); Бюлл. изобр., **1965**, № 9.
136. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, ДАН, **181**, 1393 (1968).
137. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Авт. свид. СССР 231120 (1963); Бюлл. изобр., **1968**, № 35; Англ. пат. 1122201 (1968), пат. ФРГ 1595822 (1969).
138. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Пласт. массы, **1967**, № 5, 21.
139. В. В. Коршак, И. Л. Кнуляни, С. В. Виноградова, Н. П. Гамбарян, В. А. Панкратов, Б. Р. Лившиц, Авт. свид. СССР 170662 (1964); Бюлл. изобр., **1965**, № 9.
140. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Авт. свид. СССР 167303 (1964); Бюлл. изобр., **1965**, № 1.
141. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1286.
142. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Там же, **1969**, 2554.
143. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, П. Д. Цискаришвили, Там же, **1969**, 434.
144. Г. Ш. Папава, Н. А. Майсурадзе, П. Д. Цискаришвили, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Авт. свид. СССР 219187 (1966); Бюлл. изобр., **1968**, № 18, 94.
145. J. R. Caldwell, R. Gilkey, Ам. пат. 3240735 (1965); С. А., **64**, 16075 (1966).
146. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, Авт. свид. СССР 263140 (1968); Бюлл. изобр., **1970**, № 7.
147. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Е. К. Ляменкова, А. И. Калачев, Н. С. Титова, Авт. свид. СССР 316708 (1969); Бюлл. изобр., **1971**, № 30.
148. Z. Jędrinski, D. Sęk, European Polymer J., **7**, 827 (1971);
149. Z. Jędrinski, D. Sęk, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, **1969**, 113.
150. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Механика полимеров, **1965**, № 1, 36.
151. А. А. Аскадский, Высокомол. соед., **A9**, 418 (1967).
152. А. А. Аскадский, Физико-химия полларилатов, «Химия», М., 1968.
153. С. А. Павлова, Докт. диссерт., ИНЭОС, М., 1970.
154. Л. В. Дубровина, Кандид. диссерт. МХТИ им. Менделеева, М., 1966.
155. Г. И. Тимофеева, Кандид. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1965.
156. Г. И. Тимофеева, Л. В. Дубровина, В. В. Коршак, С. А. Павлова, Высокомол. соед., **6**, 2008 (1964).
157. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. А. Васнев, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **A12**, 1308 (1970).
158. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Там же, **8**, 752 (1966).
159. Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Там же, **8**, 1965 (1966).
160. В. В. Коршак, С. А. Павлова, И. Г. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Там же, **7**, 1679 (1965).
161. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, ДАН, **160**, 19 (1965).
162. Б. М. Коварская, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Наука», М., 1964.
163. Б. М. Коварская, Пласт. массы, **1962**, № 10, 11.
164. Б. М. Коварская, И. Е. Жигунова, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, М. Б. Нейман, Сб. Высокомол. соед. Гетероцепные полимеры, «Наука», М., 1964, 33.
165. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 269.
166. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомол. соед., **7**, 1614 (1965).
167. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, Там же, **7**, 1981 (1965).
168. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, Там же, **A10**, 569 (1968).
169. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, Там же, **A10**, 1362 (1968).
170. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Там же, **6**, 994 (1964).
171. В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, И. В. Журавлева, Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Прага, **1965**, P427.
172. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. Г. Данилов, Л. А. Беридзе, С. Н. Салазкин, Высокомол. соед., **B12**, 129 (1970).
173. В. В. Родэ, А. С. Яров, С. Р. Рафиков, Там же, **6**, 2168 (1964).

174. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина, В. А. Папкратов, Там же, **A9**, 1903 (1967).
175. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, С. В. Виноградова, З. Я. Фомина, Там же, **7**, 1908 (1965).
176. С. В. Виноградова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, З. Я. Фомина, Там же, **A9**, 1797 (1967).
177. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, В. И. Зайцев, Там же, **A9**, 658 (1967).
178. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, В. И. Зайцев, Там же, **8**, 2131 (1966).
179. И. Л. Кнунянц, С. В. Виноградова, Б. Р. Лившиц, Авт. свид. СССР 226845 (1966); Бюлл. изобр., **1968**, № 29.
180. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Сб. Производство синтетических волокон. «Химия», М., 1971.
181. С. Н. Харьков, З. Н. Лаврова, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов, Высокомол. соед., **B12**, 349 (1970).
182. T. W. Campbell, R. N. McDonald, J. Polymer Sci., **A1**, 2525 (1963).
183. T. W. Campbell, Ам. пат. 2855386 (1958); С. А., **53**, 2683 (1959).
184. S. L. Kwolek, R. W. Morgan, J. Polymer Sci., **A2**, 2693 (1964).
185. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Т. Н. Вострикова, Л. Г. Гливка, Авт. свид. СССР 235299 (1967); Бюлл. изобр., **1969**, № 5, 74.
186. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, Высокомол. соед., **A9**, 1706 (1967).
187. В. В. Родэ, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Там же, **A10**, 2550 (1968).
188. В. В. Родэ, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 85.
189. В. В. Родэ, П. Н. Грибкова, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **A11**, 57 (1969).
190. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, Я. С. Выгодский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Н. А. Чурочкина, В. В. Коршак, Там же, **A11**, 2725 (1969).
191. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, С. А. Баранова, Там же, **A12**, 873 (1970).
192. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Авт. свид. СССР 257010 (1968); Бюлл. изобр., **1969**, № 35, 74.
193. Н. А. Чурочкина, Кандид. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
194. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Н. А. Чурочкина, Д. Р. Тур, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., **A13**, 1507 (1971).
195. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР 250454 (1969); Бюлл. изобр., **1969**, № 26.
196. З. В. Геращенко, Кандид. диссерт., МХТИ им. Менделеева, М., 1972.
197. С. В. Виноградова, С. А. Павлова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Л. В. Бойко, Н. А. Голубева, Высокомол. соед., **B10**, 398 (1968).
198. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Т. М. Бабчинер, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. А. Голубева, Там же, **A12**, 56 (1970).
199. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Там же, (в печати).
200. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, ДАН **182**, 851 (1968).
201. П. Н. Грибкова, В. В. Родэ, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомол. соед., **A12**, 220 (1970).
202. П. Н. Грибкова, В. В. Родэ, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 568.
203. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Б. В. Локшин, ДАН, **171**, 1329 (1966).
204. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Б. В. Локшин, Высокомол. соед., **A9**, 1091 (1967).
205. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, Н. И. Лушкина, В. В. Коршак, Там же, **A14**, 1924 (1972).
206. Ю. В. Монсеев, П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, З. В. Геращенко, Препринты Междунар. симп. по макромолекулам, Хельсинки, **5**, 121 (1972).
207. Д. Р. Тур, Кандид. диссерт., ИНЭОС, М., 1970.

208. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, *Высокомол. соед.*, **A13**, 2653 (1971).
209. С. А. Павлова, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Г. И. Тимофеева, Д. Р. Тур, Д. Шароши, Там же, **A13**, 2643 (1971).
210. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. А. Хомутов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 2721.
211. H. F. Millers, R. C. Flowers, *Ам. пат.* 2445181 (1948); *С. А.*, **42**, 7105e (1948).
212. A. C. Cachemaille, *Англ. пат.* 598857 (1948); *С. А.*, **42**, 7105f (1948).
213. M. Kajima, A. W. Williams, *J. Appl. Chem.*, **1**, 489 (1951).
214. J. I. Jones, Там же, **1**, 568 (1951).
215. M. L. Adany, *Франц. пат.* 1319368 (1963); *С. А.*, **59**, 11778 (1963).
216. K. R. Dunham, J. Vandenberger, J. W. H. Faber, W. F. Folwer, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 143 (1963).
217. R. I. Schaffhauser, M. C. Shen, A. V. Tobolsky, Там же, **8**, 2825 (1964).
218. A. Yamada, M. Yanagita, E. Kobayashi, *Repts. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo*, **37**, 197 (1961); *С. А.*, **55**, 26510a (1961).
219. M. Imoto, J. Seematsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 26 (1961).
220. E. Jenckel, *Kolloid-Ztschr.*, **100**, 163 (1942).
221. E. Marechal, R. Sigwalt, *Bull. soc. chim. France*, **1966**, 1071.
222. P. O. Towney, R. I. Snyder, R. P. Vonger, K. A. Leibrand, C. H. Stiteler, A. R. Williams, *J. Org. Chem.*, **26**, 15 (1961).
223. R. C. P. Cubbon, *Polymer*, **6**, 419 (1965).
224. В. С. Иванов, Г. А. Сухан, А. Г. Брегер и др., *Высокомол. соед.*, **5**, 628 (1963).
225. H. Wieland, F. Reindel, A. Ferer, *Ber.*, **55**, 3313 (1922).
226. В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Г. Ш. Челидзе, К. А. Бычко, Л. И. Комарова, *Высокомол. соед.*, **B13**, 150 (1971).
227. Т. С. Князева, В. В. Коршак, М. С. Акутин, М. М. Кулева, С. В. Виноградова, Л. А. Родивилова, Т. П. Недопекина, П. М. Валецкий, С. А. Морозова, С. Н. Салазкин, *Пласт. массы*, **1962**, № 12, 37.
228. В. В. Коршак, М. С. Акутин, С. В. Виноградова, Л. А. Родивилова, П. М. Валецкий, А. С. Лебедева, С. Н. Салазкин, Там же, **1962**, № 1, 9.
229. В. В. Коршак, И. А. Грибова, И. В. Крагельский, Г. Л. Слонимский, А. П. Краснов, А. Н. Чумаевская, В. Э. Вайнштейн, Г. И. Трояновская, В. А. Сергеев, А. А. Аскадский, О. А. Сучкова, *Франц. пат.* 1540136 (1968); *С. А.*, **71**, 13689 (1969).
230. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. А. Грибова, Г. Л. Слонимский, А. Н. Чумаевская, А. П. Краснов, З. Я. Фомина, А. А. Аскадский, *Авт. свид. СССР* 204574 (1966), *Ам. пат.* 3530068 (1967); *пат. ФРГ* 1694459 (1967); *Англ. пат.* 1179400 (1967); *Франц. пат.* 1585869 (1967).
231. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, С. В. Виноградова, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. Н. Чумаевская, П. М. Валецкий, С. Н. Салазкин, А. Н. Баскаков, А. А. Аскадский, *Авт. свид. СССР* 288302 (1970); *Бюлл. изобр.*, **1970**, № 36; *Ам. пат.* 3523078 (1967); *Англ. пат.* 1204689 (1967); *Франц. пат.* 1583633 (1967).
232. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. Н. Чумаевская, О. С. Нацаренус, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. А. Панкратов, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, М. М. Котон, М. И. Бессонов и др., *Пат. ФРГ* 1956461 (1969); *Англ. пат.* 1244427 (1967); *Франц. пат.* 2057293 (1969).