

УДК 541.64

НОВЫЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

И. А. Архипова, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков

Приведены данные по использованию циклических имидов карбоновых кислот в качестве мономеров для новых термостойких полиимидов и полиамидов. Рассмотрены реакции миграционной сополимеризации, поликонденсации и циклоприсоединения имидов алифатического, ароматического и непредельного строения.

Библиография — 159 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	705
II. Поликонденсация циклических имидов с аминами с раскрытием имидного цикла	705
III. Реакции поликонденсации, протекающие без раскрытия имидного цикла	717
IV. Миграционная сополимеризация с участием имидного цикла	720
V. Реакции, протекающие по двойной связи ненасыщенных имидов	721

I. ВВЕДЕНИЕ

Для синтеза большинства термостойких полигетероариленов в качестве исходных соединений применяются ангидриды ди-, три- и тетракарбоновых кислот¹⁻³. Использование этих мономеров в реакциях с ароматическими ди- или тетрааминами позволяет получать перерабатываемые химически и радиационностойкие полимеры, выдерживающие длительный нагрев до 300°. Однако получение указанных ангидридов и особенно их очистка сопряжены с рядом трудностей⁴. Существующие способы синтеза полимеров на их основе также не лишены недостатков⁵, к которым в первую очередь относятся гидролитическая неустойчивость полимеров, образующихся на первой стадии, а также сложность достижения 100%-ной циклизации на второй стадии. Поиск других мономеров, аналогичных по строению ангидридам, и разработка новых путей синтеза термостойких гетероцепных полимеров являются весьма актуальными.

В связи с этим определенный интерес представляют циклические имиды карбоновых кислот⁶. Для этих мономеров в последнее время разработаны эффективные способы синтеза путем парафазного окислительного аммонолиза алкилбензолов^{3, 7, 8}. Хорошие выходы и легкость очистки обеспечивают им важные преимущества по сравнению с ангидридами.

В настоящем обзоре мы попытались обобщить примеры использования таких мономеров, описать новые реакции, в которых они используются, и свойства образующихся полимеров.

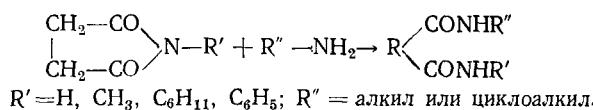
II. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИДОВ С АМИНАМИ С РАСКРЫТИЕМ ИМИДНОГО ЦИКЛА

Давно известно, что циклические имиды карбоновых кислот способны взаимодействовать с рядом нуклеофильных соединений. Однако в приложении к полимерной химии эти реакции до недавнего времени

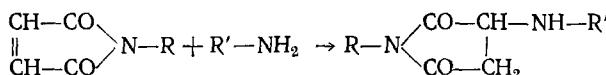
изучены не были. За последние 10—15 лет появились многочисленные исследования, в которых показана перспективность использования этих реакций для синтеза высокомолекулярных соединений. Активными нуклеофильными компонентами являются амины; при взаимодействии их с имидами протекает реакция аминолиза, которая приводит к диамидам.

1. Алифатические имиды

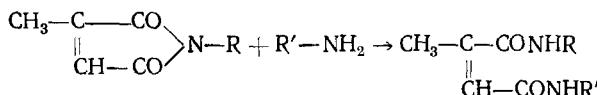
Систематическое исследование взаимодействия имидов алифатических кислот с аминами было впервые предпринято Шереметьевой с сотр. в 60-е годы. На примере сукцинимидов они показали⁹, что имидный цикл под действием аминов на холода в спиртовых растворах раскрывается и при этом образуются соответствующие моно- или дизамещенные диамиды:



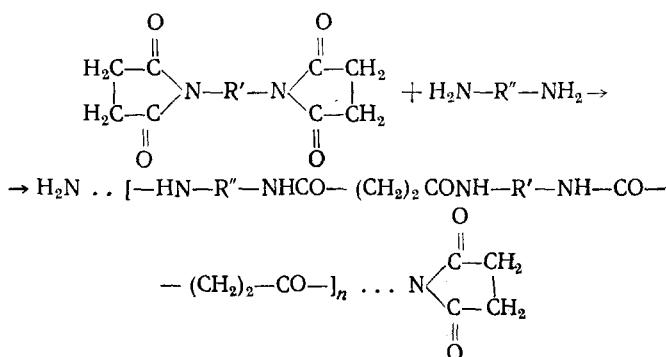
Имиды ненасыщенных дикарбоновых кислот — малеиновой, цитраконовой, итаконовой — могут реагировать с аминами по-разному в зависимости от условий синтеза^{9—11}. В безводных органических растворителях имеет место лишь присоединение амиака и аминов по двойной связи, что приводит к образованию соответствующих производных аспарагиновой кислоты:

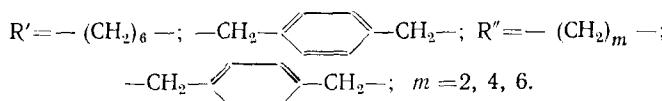


При действии водного раствора амина происходит аминолиз и образование диамидов; двойная связь при этом сохраняется:



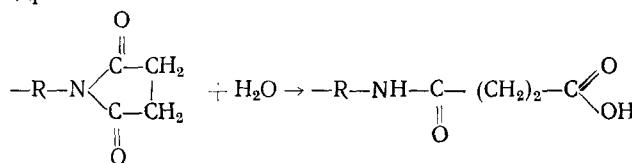
При использовании дифункциональных соединений с помощью этих реакций возможен синтез полимеров, имеющих различное химическое строение и свойства. Шереметьевой и сотр.¹² впервые было показано, что аминолизом *бис*-сукцинимидов можно получать линейные полимеры:



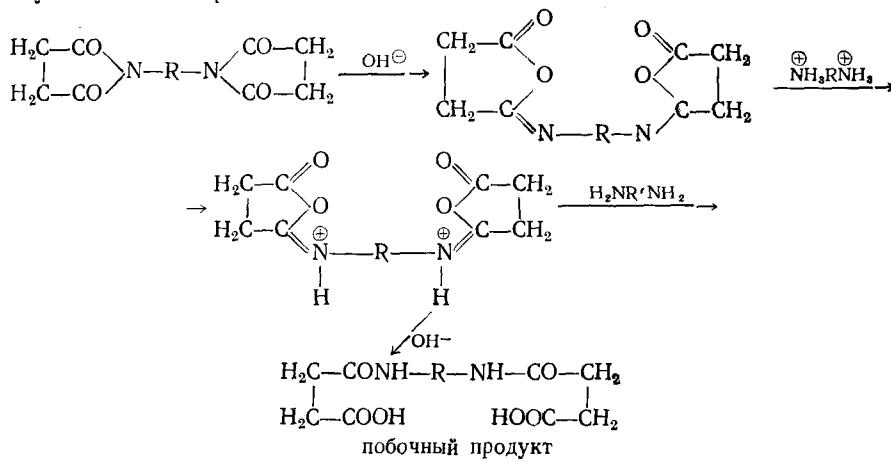


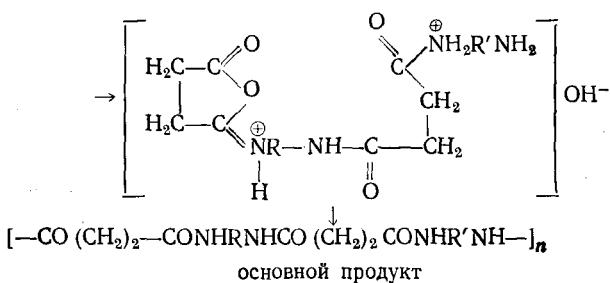
Реакцию проводят в мягких условиях, на холода при длительном стоянии растворов или суспензии имидов с аминами в присутствии воды в таких растворителях, как диоксан, метиловый спирт и др. При этом получают полиамиды с молекулярной массой 16 000—20 000. В сухих органических растворителях реакция не протекает даже после кипячения в течение многих часов¹³.

В качестве исходных мономеров в этой реакции применяли также *бис*-имиды глутаровой, аспарагиновой и непредельных кислот¹⁴. Использование *бис*-имидов и диаминов, содержащих заместители R' и R'' различного строения, приводит к смешанным полиамидам. Проведение реакции при комнатной температуре исключает реакцию перамидирования и позволяет получать смешанные полиамиды строго заданного, регулярного строения, в которых углеводородные фрагменты R' и R'' распределяются в макромолекуле с определенной последовательностью. Обрыв растущей полимерной цепи может произойти в результате гидролиза:



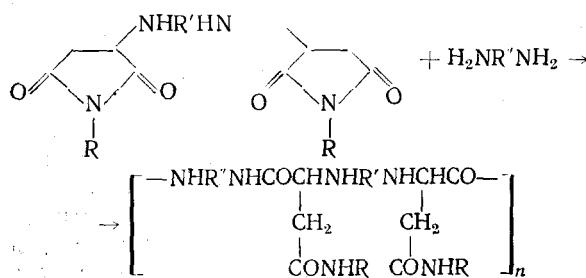
Для выяснения количественного соотношения между реакциями аминолиза и гидролиза было проведено сравнительное исследование кинетики указанных реакций на примере взаимодействия гексаметилен-*бис*-имидов янтарной и глутаровой кислот с аминами¹⁵. Показано, что скорость реакции аминолиза для каждого из *бис*-имидов в несколько раз больше скорости реакции гидролиза; при этом *бис*-глутаримиды гидролизуются заметно быстрее, чем *бис*-сукцинимиды. Оба процесса, аминолиз и гидролиз, катализируются гидроксильными ионами. Количественное соотношение между гидролизом и аминолизом зависит от pH среды. Для сукцинимидов аминолиз и гидролиз описываются реакцией второго порядка по иону OH⁻, в то время как для глутаримидов эти процессы следуют реакции первого порядка по иону OH⁻. На основе полученных кинетических данных для сукцинимидов предложена следующая схема реакций:





Автор¹⁵ полагает, что вода активирует оба исходных компонента. При этом аминогруппы превращаются в ионы аммония, а *бис*-имиды под действием OH^- изомеризуются в диизоимиды. Азометиновые группы протонируются затем за счет переноса протонов от ионов аммония. Под влиянием нуклеофильной атаки амина (в основной реакции) или гидроксила (в побочной реакции гидролиза) происходит разрыв связи $\text{C}-\text{O}$ в изоимидном цикле с образованием основного и побочного продуктов.

В качестве исходного мономера использовали также дииимида *бис*-аспарагиновой кислоты^{16, 17}:

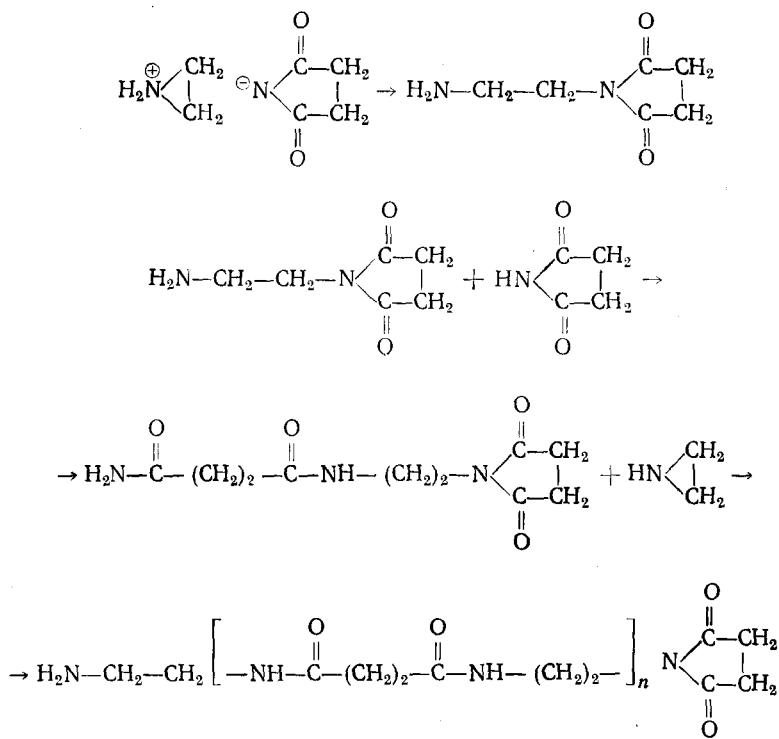


При комнатной температуре взаимодействие их с диаминами идет лишь при добавлении в реакционный раствор 20—30% воды. При повышении содержания воды до 50% вязкость образующегося полимера снижается из-за обрыва цепи вследствие гидролиза имидных циклов. В растворах безводных органических растворителей взаимодействие не имело места; однако при повышенных температурах (50—100°) полимер образовывался и без добавления воды. Полученные полиамидиомиды содержат в цепи вторичные аминогруппы, которые усиливают основной характер полимера, благодаря чему повышается его растворимость и окрашиваемость кислыми красителями при сохранении пленко- и волокнообразующих свойств.

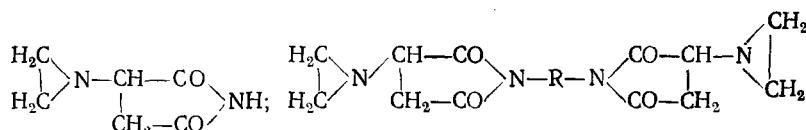
Реакция аминолиза имидов аминами использована в ряде других работ. Эта реакция положена в основу способа синтеза кристаллических полиамидов, отличающихся повышенной термоустойчивостью, обусловленной регулярным расположением амидных групп¹⁸. В качестве исходных мономеров использовали *бис*-сукцинимиды и диамины алифатического и жирноароматического рядов, которые нагревали в запаянной ампуле при 150—200° в течение 1—5 часов.

Реакцией N,N' -этилен-*бис*-сукцинимида и этилендиамина, N,N' -гексаметилен-*бис*-сукцинимида и гексаметилендиамина в токе азота в запаянной ампуле при 200° получены нейлон-2,4 и нейлон-6,4 соответственно¹⁹. Высокомолекулярные полиамиды получены также²⁰ при аминолизе имидов вторичными аминами. Так, полиэтиленсукцинамиды

с приведенной вязкостью 0,28 dl/g и температурой начала разложения 290° получены при взаимодействии сукцинимидов и этиленимина в расплаве или растворе при 170°. Авторы²⁰ считают, что взаимодействие протекает через стадию образования ионной пары, состоящей из азиридинового катиона и сукцинимидного аниона, и может быть представлено следующей схемой:



Для объединения имидной и иминной функциональной групп в одной молекуле из малеимида или N,N'-*бис*-малеимидов и этиленимина синтезированы 3-(1-азиридинил)сукцинимид и N,N'-*бис*-(1-азиридинил)-сукцинимиды:

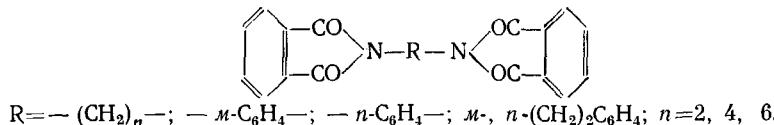


Эти мономеры полимеризуются с раскрытием имидного и иминного циклов в расплаве при 125° с образованием сшитых полимеров, разлагающихся при 300°.

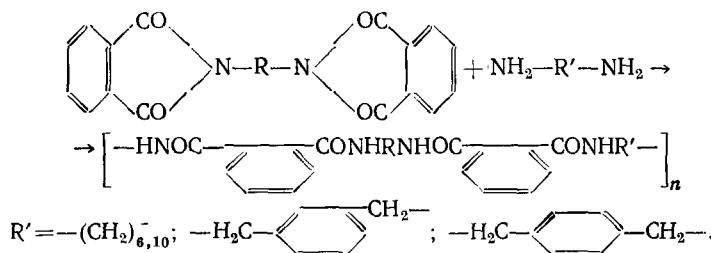
Реакцию аминолиза имидного цикла использовали также для сшивки полималеимидов путем обработки этиленимином или диамином²¹. При этом имидный цикл размыкается и образовавшиеся аминные связи способствуют реализации трехмерной структуры полиамидоимида.

2. Ароматические имиды

В реакциях диимидов и диаминов, протекающих с раскрытием имидного цикла, в качестве исходных мономеров в последние годы стали использоваться и ароматические имиды. Исследовано²²⁻²⁴ взаимодействие аминов алифатического и жирноароматического ряда с N,N'-замещенными бис-имидами фталевой кислоты:

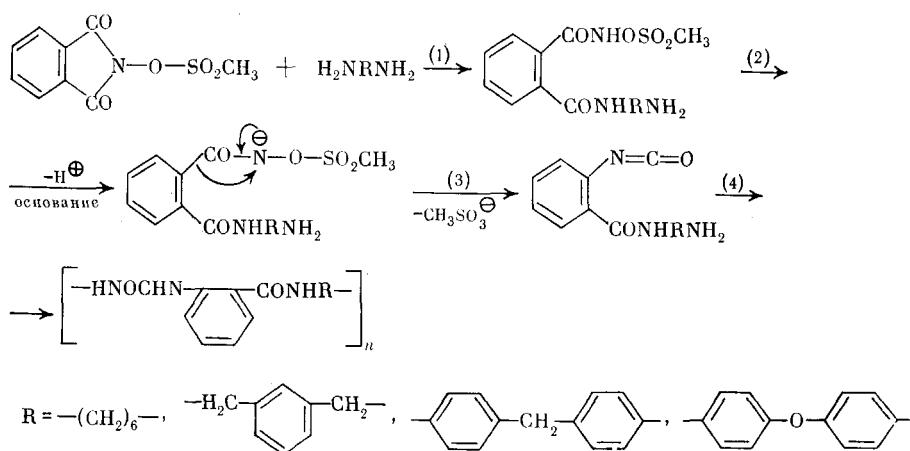


Реакция не протекает при использовании в качестве реакционной среды воды или водно-спиртовых смесей. При проведении реакции в среде сухих органических растворителей при 20—95° образуются полiamиды:



Выход и вязкость полимеров зависят от природы углеводородного заместителя у азота, строения исходного диамина и условий реакции. бис-Имиды ароматических или жирноароматических диаминов оказались малоактивными; в результате реакции были получены лишь олигомерные амиды, а в некоторых случаях образования амидной связи вообще не наблюдалось. бис-Алкиленфталимиды являются значительно более реакционноспособными; при взаимодействии с алифатическими диаминами в гомогенных условиях — в растворе в смеси хлороформ — спирт при комнатной температуре или в ДМФА при 70° (за 70 час с использованием 30%-ных растворов) — они образуют полимеры с максимальной вязкостью 0,18 дL/g с выходом около 40%. В гетерогенных условиях — в суспензии и толуоле — удается получить полiamиды с выходом около 60% и максимальной вязкостью 0,3 дL/g.

Наличие сильных электроноакцепторных заместителей у азота имидного цикла способствует активации фталимидов в реакции аминолиза^{25, 26}. В частности, N-мезилоксифталимид²⁵ в мягких условиях реагирует с раскрытием цикла как с алифатическими, так и с ароматическими диаминами. Полагают, что реакция включает следующие стадии: нуклеофильная атака амином карбонила (1), отрыв протона от *o*-сульфонилгидроксамовой кислоты под действием основания (2), отщепление мезилоксианиона с последующей перегруппировкой (3), присоединение аминогруппы к изоцианату (4):



Реакция протекает в растворе *N*-метилпирролидона при комнатной температуре в присутствии триэтиламина или пиридина, приводя к получению полифениленамидомочевин с высоким выходом (94—99%), но сравнительно низкой вязкостью (0,12—0,34 дл/г), что может быть связано с обрывом цепи в результате побочной внутримолекулярной циклизации и образованием хиназолиниона. Несимметричная структура полимерных цепей обуславливает высокую растворимость полученных полiamидомочевин и относительно низкую температуру их размягчения (143—261°).

В отличие от *N*-замещенных фталимидов, на основе которых получаются линейные полииамиды, аминолиз имидов ароматических тетракарбоновых кислот позволяет синтезировать циклоцепные полимеры, и в частности полиимиды.

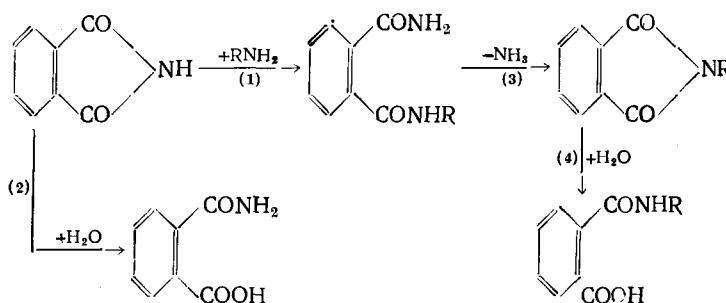
На модельных монофункциональных соединениях (фталимид, 4-цианфталимид, тримеллитимид и др.) показано^{27, 28}, что в мягких условиях при 5—20° в безводных органических растворителях (диоксан, спирт, ДМФА, ацетон) реакция аминолиза не протекает. В то же время обработка суспензий имидов раствором алифатического или жирно-ароматического амина в воде или смеси органического растворителя с водой (1:1) приводит к быстрому взаимодействию исходных компонентов. Выход твердых продуктов аминолиза составляет для всех исследованных имидов около 90%. Из водного фильтрата удается выделить от 5 до 10% амидокарбоновых кислот, образование которых свидетельствует о протекании побочной реакции гидролиза исходного имидного цикла. Анализ твердых продуктов аминолиза показывает, что непревращенный исходный имид отсутствует и продуктами превращения являются моно-*N*-замещенный *o*-диамид и *N*-замещенный имид. Так, например, при взаимодействии фталимида с бензиламином образуется *N*-бензилфталимид и монобензилзамещенный диамид фталевой кислоты, количество которых в смеси составляет соответственно 30 и 70 вес. %.

Исходя из этого можно полагать, что в условиях синтеза наряду с основной реакцией имеет место частичная последовательная циклизация *o*-диамидных групп, сопровождающаяся выделением аммиака и образованием имидов. Действительно, если водную суспензию химически чистого монобензиламида фталевой кислоты выдерживать несколько часов при 20°, то в результате получается *N*-бензилфталимид. К такому же результату приводит и кратковременная (30—90 мин)

обработка диамидов горячей водой. В то же время кипячение диамида в таких органических растворителях как диоксан, бензол, пиридин, не приводило к циклизации. Нагревание сухого диамида в течение нескольких часов при 100° также не вызывает химического изменения вещества. Циклизация наблюдается только выше 150°.

После одного часа термообработки при 170—200° диамиды количественно превращаются в N-замещенные имиды. За то же время при кипячении *o*-диамидов в воде выход циклизованных продуктов составляет лишь 50—70% (в зависимости от природы исходного диамида). При этом в водном фильтрате накапливается до 50% аммонийных солей *o*-амидокарбоновых кислот, являющихся продуктами гидролиза N-замещенных имидов²⁷.

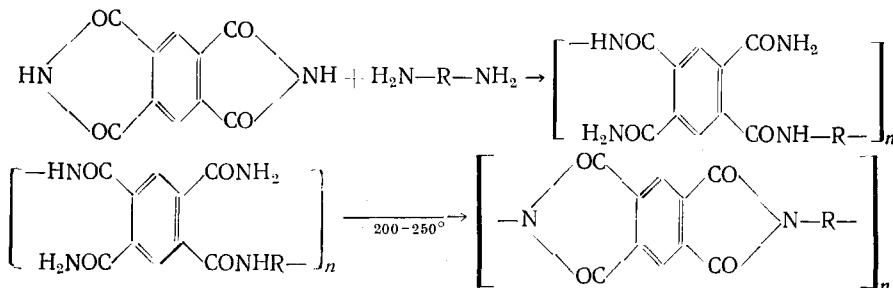
Таким образом, взаимодействие ароматических имидов с водным раствором алифатического или жирноароматического амина можно изобразить следующей схемой:



Наряду с основной реакцией аминолиза (1) в небольшой степени имеет место побочная реакция гидролиза исходного имидного цикла (2). Образовавшиеся в основной реакции N-замещенные *o*-диамиды частично циклизуются в N-замещенные имиды (3). Выделяющийся при этом аммиак способствует частичному гидролизу N-замещенных имидных циклов до амидокислот (4).

В исследованных условиях основная реакция — аминолиз (1) протекает на 90—95% с высокой скоростью, а выход побочных продуктов гидролиза в реакциях (2) и (4) невелик и составляет в сумме менее 10%. Это позволило распространить указанную реакцию на дифункциональные соединения.

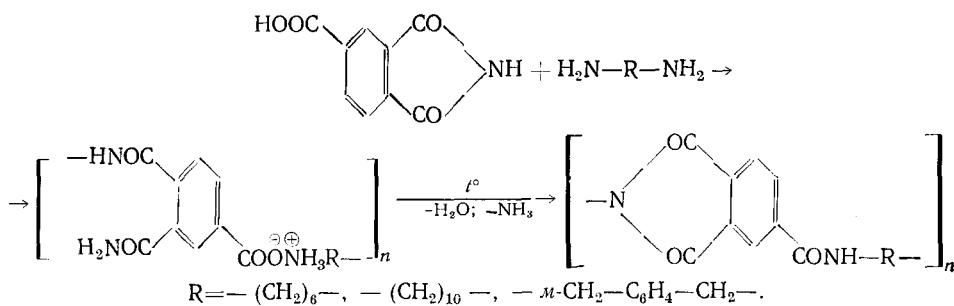
При использовании в качестве мономеров диимидов пиromеллитовой и бензофенонететракарбоновой кислот и таких диаминов как гексаметилендиамин, ксилилендиамины, бис-(аминометил)циклогексан, получены линейные полиимиды^{29—31}. Реакция протекает в две стадии:



Образующиеся на первой стадии реакции преполимеры представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в сильных минеральных кислотах и имеющие в основном строение полиамидоамидов. ИК-спектры полученных полимеров и исследования, проведенные на модельных соединениях, показывают, что в макромолекуле присутствуют также имидные циклы и солевые группы. Взаимодействие на первой стадии проводится при комнатной температуре в гетерогенных условиях, в водной суспензии. Приведенная вязкость (измеренная для 0,5%-ных растворов в концентрированной серной кислоте при 20°) для полиамидоамида на основе ГМДА и пиromеллитимида составляла: 1,22 дL/g при синтезе в воде; 1,08 — в смеси вода — ДМФА 1:1; 0,91 — в смеси вода — этанол 1:1, и не превышала 0,04 в сухих ДМФА, этаноле, диоксане.

Имидизация на второй стадии протекает в твердой фазе при 200—250°. Циклодезаминирование полиамидоамидов происходит скорее и при более низкой температуре, чем циклодегидратация соответствующих полиамидокислот. Поэтому полимеры, полученные из динимидов, отличаются большей полнотой циклизации, и по термостойкости превосходят полиимиды на основе аналогичных диангидридов³¹. Циклизованные полиимиды представляют собой неплавкие и нерастворимые термостойкие диэлектрики с $T_{\text{н.разл.}} = 300—350^{\circ}$.

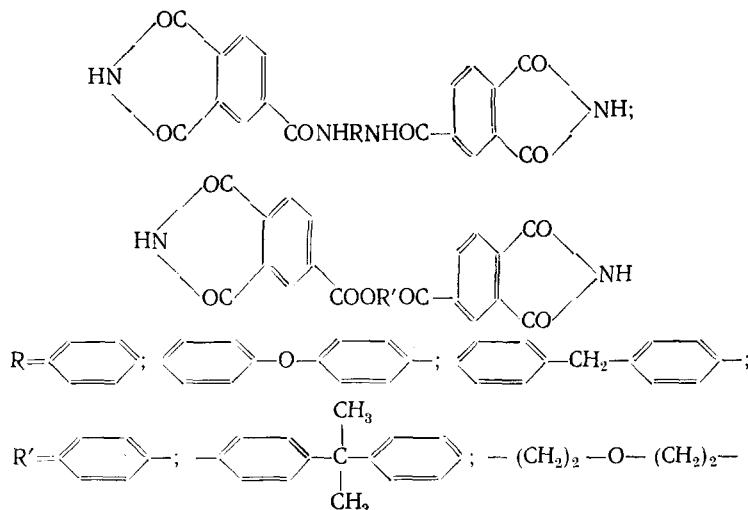
При использовании в качестве исходного мономера имида тримеллитовой кислоты в реакции с диаминами в аналогичных условиях удается получить линейные растворимые полиамидоимиды³². В этом случае на первой стадии, проводимой в водном растворе при комнатной температуре, образуются олигомерные продукты, содержащие в цепи амидные, имидные и солевые группы. На второй стадии при нагревании этих продуктов в расплаве при 200—250° имеет место поликонденсация солевых и циклодезаминирование *o*-диамидных групп с выделением соответственно воды и аммиака и с образованием полиамидоимидов:



Образующиеся при этом полимеры с $[\eta] = 0,40—0,75 \text{ дL/g}$ растворимы в крезоле, серной кислоте и размягчаются при 210—245°.

Полимеры аналогичного строения с $[\eta] = 0,08—0,15 \text{ дL/g}$ удалось получить в одну стадию взаимодействием тримеллитимида как с алифатическими (гексаметилендиамин, этилендиамин), так и с ароматическими (4,4'-диаминодифенилоксид, 4,4'-диаминодифенилметан) диаминами в растворах ДМФА, ДМАА, крезола при температуре кипения с азеотропной отгонкой выделяющейся воды³³. Температура плавления полимеров колеблется (в зависимости от строения исходного диамина) от 170 до 340°. Температура начала разложения, по данным термогравиметрии в токе азота, составляет $\sim 490^{\circ}$.

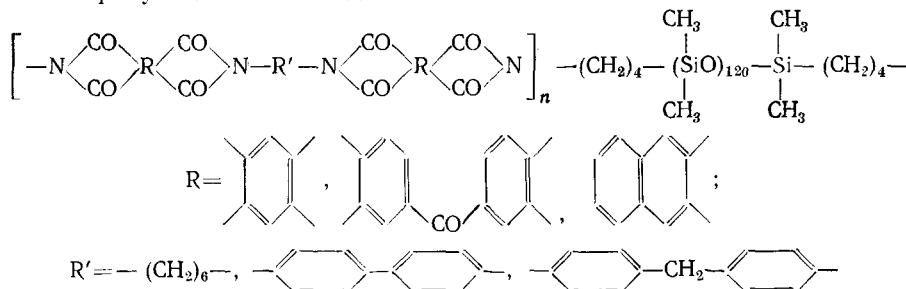
В аналогичных условиях получены полимеры на основе следующих бис-имидов тримеллитовой кислоты³⁴:



Синтезированные полимеры имеют $[\eta] \leq 0,1 \text{ дL/g}$, что свидетельствует о невысокой активности реагирующих функциональных групп в исследованных условиях.

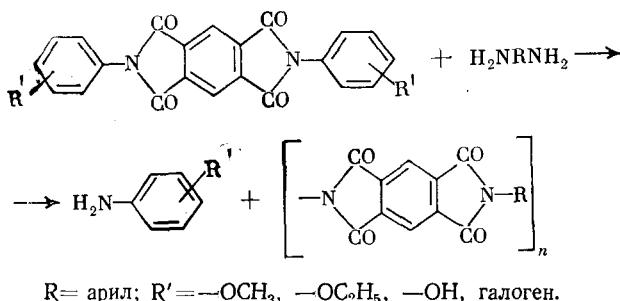
Образующиеся полиэфироимиды и полиамидоимиды относят к классу упорядоченных полимеров^{34, 35}. Регулярное расположение структурных звеньев макроцепей обеспечивает более сильное межмолекулярное взаимодействие между полярными группами. Это является причиной того, что упорядоченные полимеры имеют более высокие температуры плавления и меньшую растворимость, чем такие же полимеры на основе тримеллитимида. Однако по термостойкости упорядоченные полимеры мало отличаются от неупорядоченных сополимеров³⁵.

Высокомолекулярные блоксополиимиды с вязкостью около 1,0 дL/g удалось получить³⁶ ступенчатым взаимодействием ароматических диимидов сначала с алифатическими или ароматическими диаминами, а затем с полиорганосилоксановыми диаминами. Реакция протекает в растворе гексаметилфосфамида или других сильно полярных растворителей (тетраметилмочевина, ДМСО, N-метилпирролидон) при длительной выдержке (10—20 час) мономеров сначала при 20°, а затем при 70—80°. При этом последовательно протекает присоединение амина с раскрытием имидного цикла и циклодезаминирование. В результате получаются пленкообразующие полиимиды:

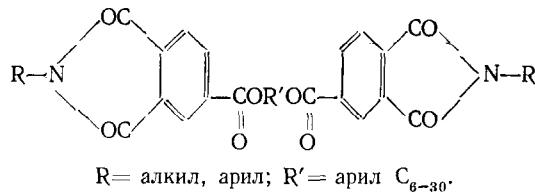


По механизму последовательного раскрытия и замыкания имидного цикла происходит, по-видимому, и имидо-аминный обмен между N, N'-

диарилзамещенным пиromеллитимидом и ароматическим диамином³⁷. Реакция протекает в расплаве при 250—300°, сопровождается выделением соответствующего ароматического амина и образованием нерастворимого и неплавкого полииимида:

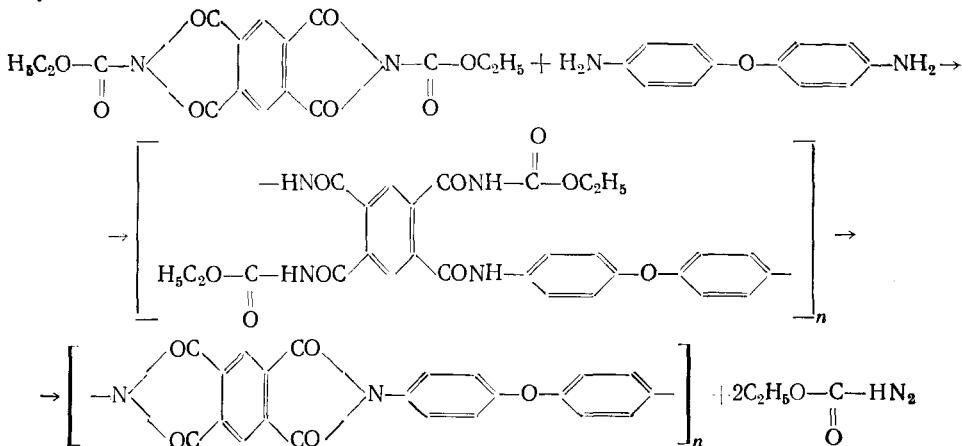


В этой же реакции в аналогичных условиях применяли *бис-имидоэфиры* тримеллитовой кислоты^{38, 39},



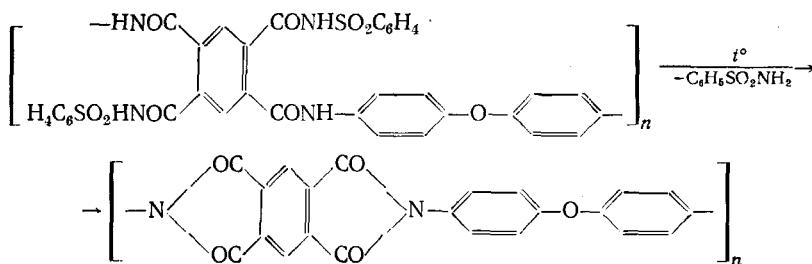
При взаимодействии этих мономеров в расплаве с алифатическими, ароматическими или силоксановыми диаминами образуются линейные плавкие и растворимые полиэфириомиды. Использование в реакции катализаторов — металлов I, II—Vb групп или их окислов, гидроокисей, амидов, солей позволяет получать более высокомолекулярные полимеры.

Введение в имидную группу сильных электроноакцепторных заместителей позволяет проводить реакцию в более мягких условиях с образованием в качестве преполимера хорошо растворимого легко перерабатываемого полиамида. К числу таких N-замещенных диимидов относится N, N'-ди-(этоксикарбонил) пиromеллитимид⁴⁰⁻⁴², который подвергали двухстадийной поликонденсации с диаминами:

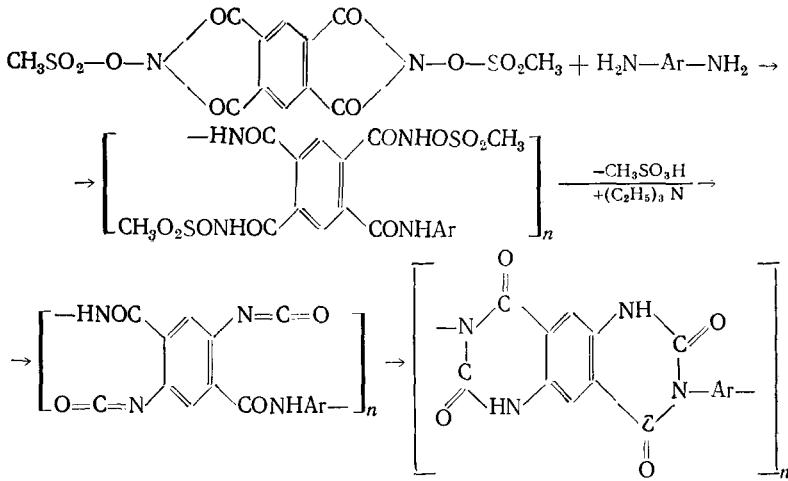


Реакцию проводили в растворе N-метилпирролидона при комнатной температуре. Суспензия становилась гомогенной после перемешивания в течение часа, но вязкость на протяжении 5 дней продолжала увеличиваться, достигая 0,9 дL/g. Из полученного раствора полиамида отливали прочную и гибкую пленку, которую подвергали термической обработке до образования полиимида нагреванием в течение 5 час в вакууме при температуре выше 240°.

Более активно в этой реакции взаимодействует с 4,4'-диаминодифенилоксидом N, N'-ди-(фенилсульфонил)пиромеллитимид⁴³. При этом в растворе при комнатной температуре за 30–60 мин образуется полиамид с приведенной вязкостью до 0,9 дL/g. Раствор полимера (в отличие от растворов полиамидокислот) отличается стабильной вязкостью, однако уже при 20° такой полиамид в растворе постепенно циклизуется, причем в присутствии воды этот процесс значительно ускоряется. Полное превращение в полиимид протекает при термической обработке полиамидных пленок при 160° в течение 10 мин. Циклизация сопровождается выделением в качестве побочного продукта бензолсульфамида



Аналогичное взаимодействие N, N'-ди-(мезилокси)пиромеллитимида с ароматическими диаминами приводит к новым полимерам, содержащим в цепи хиназолиндионовые циклы⁴⁴:



Реакцию проводят в растворе N-метилпирролидона при комнатной температуре в присутствии третичных аминов, которые способствуют образованию полиамидоизоцианата и последующей изомеризационной циклизации. Полимеры получаются с количественным выходом и логарифмической вязкостью 0,25 дL/g. Сравнительно низкая вязкость обусловлена выпадением полимера из реакционного раствора на ранней

стадии. Полученные полипиримидохиназолинтетраоны растворимы лишь в сильных минеральных кислотах и устойчивы до 400°.

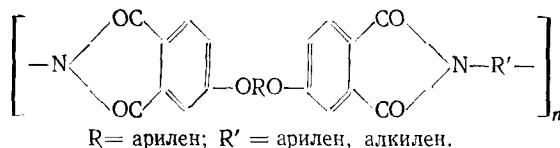
Приведенные выше примеры показывают, что циклические имиды алифатических, непредельных и ароматических карбоновых кислот способны взаимодействовать с диаминами с раскрытием цикла. Активность мономеров в этой реакции определяется их химическим строением и условиями реакции. С сильно основными алифатическими аминами реакция протекает даже при комнатной температуре; при этом часто необходимым условием взаимодействия является наличие в реакционной системе воды, которая, по-видимому, активирует оба мономера. В этом случае из имидов алифатических и непредельных кислот образуются линейные полиамиды. Имиды ароматических тетракарбоновых кислот приводят к полиамидам, содержащим в *o*-положении к амидной связи первичные или вторичные амидные группы, способные к циклизации с выделением побочного низкомолекулярного продукта и образованию линейных полиимидов.

В более жестких условиях взаимодействие протекает и с менее основными ароматическими диаминами; при этом без выделения преполимера получают полиимид.

III. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ БЕЗ РАСКРЫТИЯ ИМИДНОГО ЦИКЛА

В последнее время циклические имиды карбоновых кислот начинают использовать и в реакциях поликонденсации. Замещенные ароматические *bis*-имида, содержащие в качестве реакционноспособных функциональных групп гидроксильные, карбоксильные, хлорангидридные заместители, часто применяются в качестве мономеров в реакциях полiamидирования и полиэтерификации с диаминами, дизоцианатами, *bis*-фенолами. Иногда разнотипные функциональные группы сочетают в одной молекуле и проводят гомополиконденсацию. Указанные реакции позволяют в одну стадию получать полиимиды, содержащие и другие гетеросвязи (амидные, эфирные и др.), в которых отсутствуют незацлизованные, неустойчивые *o*-амидокислотные звенья. В настоящем обзоре мы опускаем многочисленные примеры подобных реакций, описанных для различных имидов три- и тетракарбоновых кислот, которые обсуждались ранее³, и остановимся лишь на сравнительно менее известных реакциях.

Как уже отмечалось, имиды *o*-дикарбоновых кислот до недавнего времени в реакции образования полимеров не применялись. Ряд появившихся недавно патентов открывает возможность использования таких мономеров в реакциях поликонденсации для синтеза полиефироимидов следующего строения:

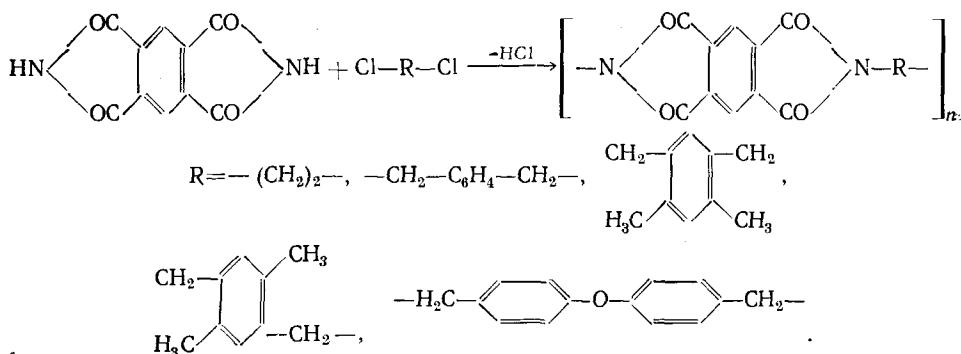


В реакции используют *bis*-(нитрофталимиды), которые конденсируют с *bis*-фенолятами щелочных металлов^{45, 46} или металлическими солями ароматических дикарбоновых кислот⁴⁷. Взаимодействие протекает в растворе ДМФА при 50°.

Аналогичным образом *bis*-хлорфталимиды⁴⁸, *bis*-фторфталимиды⁴⁹ и *bis*-хлорнафталимиды⁵⁰ взаимодействуют с *bis*-феноксидами щелоч-

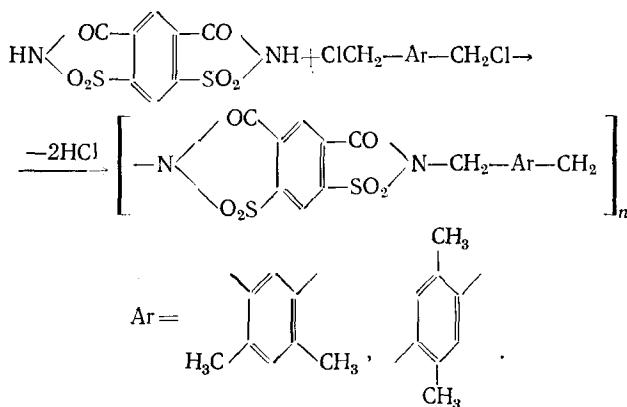
ных металлов в среде полярных растворителей или их смесей с ароматическими углеводородами при повышенной температуре.

В реакциях поликонденсации используются также незамещенные имиды ароматических тетракарбоновых кислот. Нисизаки и Фуками^{51, 52} впервые предложили использовать конденсацию диимида пиromеллитовой кислоты с дигалогенидами по реакции Габриэля в качестве нового способа синтеза полиимидов:



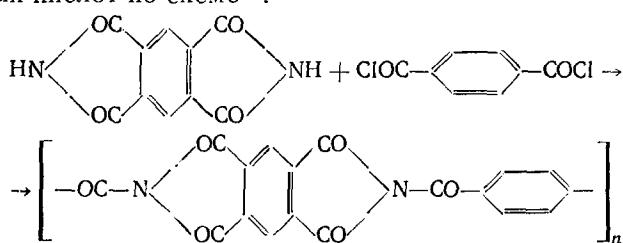
Взаимодействие протекает в растворе в присутствии основных катализаторов при 70°; выход полимера составляет 50—80%.

Недавно в аналогичной реакции с бис-хлорметильными ароматическими производными был использован диимид 4,6-дисульфоизофталевой кислоты^{53, 54}:



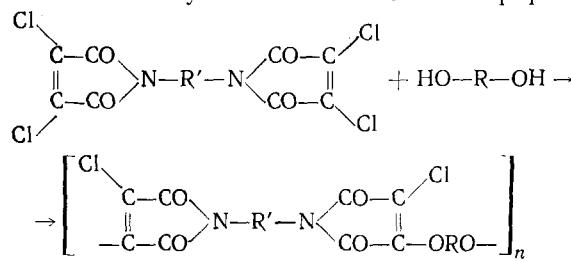
Реакцию проводили в полярных амидных растворителях при температуре кипения. При этом за 5 час удавалось получить растворимые полиимиды с логарифмической вязкостью 0,2 дL/g.

Имиды ароматических и алициклических кислот способны также к поликонденсации с хлорангидридами алифатических и ароматических дикарбоновых кислот по схеме⁵⁵:

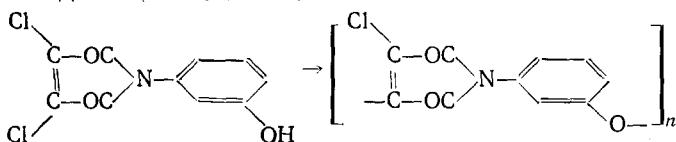


Реакция протекает в растворе при 80—200° в присутствии катализаторов — триэтиламина, пиридина, анилина, CuCl_2 , нафтенокислого кобальта, органических соединений олова, а также щелочных солей органических и неорганических кислот. Выход полнимидов при этом составляет более 90%, а их логарифмическая вязкость 0,9 дл/г (0,5%-ный раствор в концентрированной H_2SO_4). Термостойкость полученных полимеров превышает 350°.

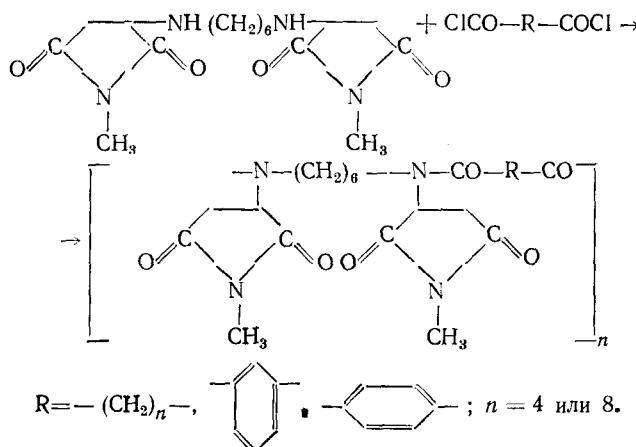
Имиды непредельных и алифатических кислот вступают в поликонденсацию за счет различных функциональных заместителей, находящихся у атомов углерода. Так, реакция N-арил-3,4-дихлормалеимидов с фенолами положена в основу синтеза новых полиэфирмалеимидов^{56, 57}.



При использовании в качестве исходных мономеров 2,2'-бис-(4-окси-фенил)пропана и бис-дихлормалеимида на основе 4,4-диаминодифенилметана получен с высоким выходом полимер с логарифмической вязкостью 0,47 дL/g, способный образовывать прочные эластичные пленки, стабильные в атмосфере азота и на воздухе при температурах выше 300°C. Синтезированный N-(3-оксифенил)-3,4-дихлормалеимид способен к гомополиконденсации по схеме:



Диимида аспарагиновой⁵⁸ и цитраконовой⁵⁹ кислот могут быть использованы в качестве диаминной компоненты при поликонденсации с хлорангидридами дикарбоновых кислот. В результате образуются с хорошими выходами полиамиды, у которых все водородные атомы аминогрупп замещены на имидные циклы, способные к различным превращениям⁶⁰.



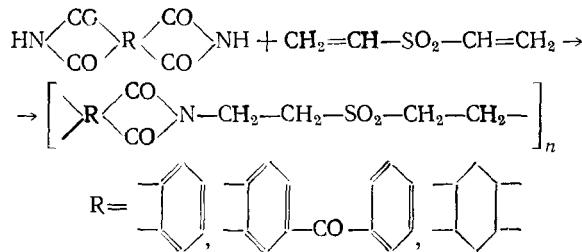
Показано⁶⁰, в частности, что можно осуществить полный аминолиз имидогрупп метиламином или гидролизовать их щелочью. При этом основная цепь макромолекулы не разрушается и образуются новые водорастворимые полимеры.

IV. МИГРАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С УЧАСТИЕМ ИМИДНОГО ЦИКЛА

Поскольку в пятичленном имидном цикле имидов ди- и тетракарбоновых кислот рядом с атомами азота находятся две сильно электроноакцепторные карбонильные группы, протон, находящийся у азота, является подвижным. Это обстоятельство позволяет незамещенным имидам участвовать в реакциях с переносом протона имидной группы, т. е. в этом случае мы имеем дело с миграционной сополимеразией без раскрытия имидного цикла.

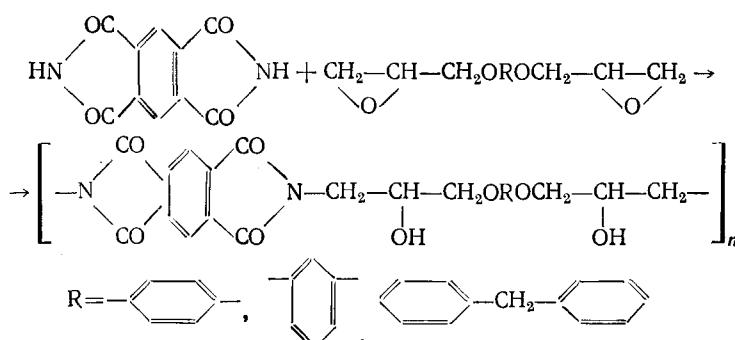
К числу таких реакций относится миграционная сополимеризация незамещенных диимидов ароматических⁶¹ и алициклических⁶² кислот с диолефинами, имеющими две активные двойные связи. В качестве последних используются диолефины, содержащие в α -положении к двойной связи карбонильную группу или ароматический цикл, которые способны ее активировать (например, дивинилбензол, бис-акрилаты, виниловые эфиры дикарбоновых кислот и т. п.). Реакция протекает в любом подходящем растворителе при 80—120° в присутствии основных катализаторов — щелочных и щелочноземельных металлов, их алкоголятов, реагентов Гриньяра, количество которых может варьировать от 0,0001 до 0,5 мол. экв. При этом образуются высокоплавкие полимеры с логарифмической вязкостью 0,35—0,65 дл/г и выходом ~80%.

Руссо и Мортилларо⁶³ предложили использовать в этой реакции в качестве сополимеризующегося диена дивинилсульфон:



Реакцию проводят в присутствии трет-бутоксида натрия в растворах диметилсульфоксида, ДМФА или пиридина при 100°. При этом с выходом 50—80% образуются неплавкие кристаллические полимеры с вязкостью 0,09—0,23 дл/г, растворимые лишь в концентрированной H_2SO_4 (в случае ароматических имидов) или в амидных растворителях (в случае алициклического имида). Термическая устойчивость их составляет вне зависимости от строения элементарного звена ~300°.

Линейные полиииды, содержащие гидроксильные группы, получены^{64, 65} взаимодействием диимидов ароматических тетракарбоновых кислот с такими бис-эпоксидами, как диглицидиловые эфиры бис-фенолов:



Реакция протекает в растворе при повышенной температуре в присутствии третичных аминов или четвертичных аммониевых солей в качестве катализаторов. Выход образующихся при этом оксиполиимидов составляет 60—86%, а логарифмическая вязкость — 0,1—0,34 дл/г. Полимеры плавятся при 140—280°, а начало их интенсивного разложения приходится на 300—400°.

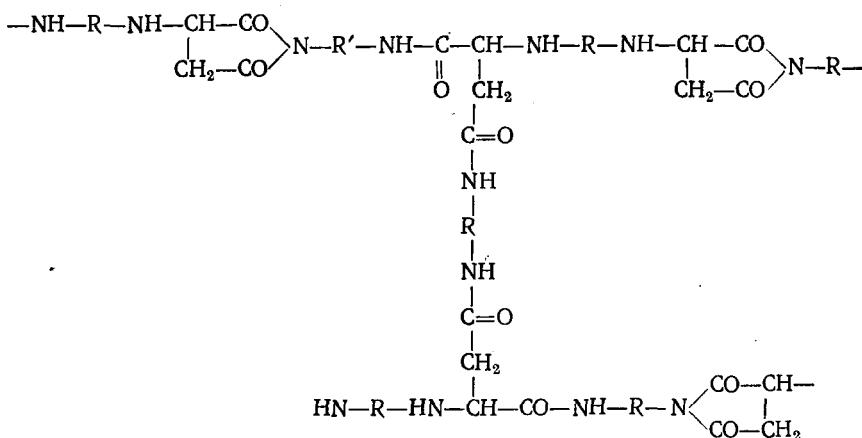
Аналогичным образом протекает взаимодействие диимидов алициклических тетракарбоновых кислот с диглицидиловыми эфирами жирного или алициклического ряда⁶⁶. При этом получают олигомеры с концевыми эпоксидными группами, которые затем отверждают ангидридами дикарбоновых кислот. Диимиды ароматических или алициклических кислот в присутствии высокоеффективного катализатора — трикарбоксилата хрома могут взаимодействовать также с эпоксидными смолами, образуя сшитые полиииды⁶⁷.

V. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ИМИДОВ

Моно- и *бис*-имиды ненасыщенных дикарбоновых кислот, как уже упоминалось, содержат в молекуле два реакционноспособных центра — имидный цикл и двойную связь. Наличие двойной связи в молекуле таких мономеров позволяет осуществлять ряд реакций, характерных для олефинов. Не затрагивая реакцию винильной полимеризации с раскрытием двойной связи по радикальному механизму (поскольку литература по этому вопросу весьма обширна и требует специального обсуждения), мы рассмотрим лишь некоторые превращения двойной связи ненасыщенных имидов в реакциях миграционной сополимеризации с нуклеофильными соединениями и в реакции Дильса — Альдера.

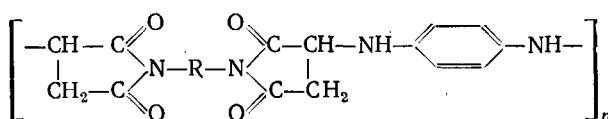
1. Миграционная сополимеризация с аминами

При миграционной сополимеризации ненасыщенных имидов с диаминами рост цепи осуществляется за счет миграции водорода группы к двойной связи. При этом образуются звенья вторичного амина. Таким способом полимеры впервые были получены Шереметьевой¹⁴. При взаимодействии этилен- и гексаметилен-*бис*-малеимидов с такими диаминами, как фенилендиамин, гексаметилендиамин, этилендиамин, пиперазин с использованием в качестве реакционной среды водного раствора спирта реализуются реакции по обоим реакционноспособным центрам *бис*-имида и образуется каучукоподобный сшитый полимер, содержащий в цепи имидные циклы и аспарагинамидные участки:

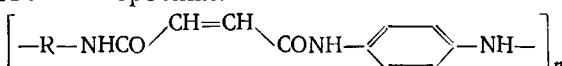


При проведении реакции в безводных органических растворителях с использованием тщательно высушенных реагентов имидный цикл сохраняется и взаимодействие идет лишь за счет двойной связи с образованием линейных полиаминоимидов. Образующиеся полимеры растворимы в ряде растворителей, их характеристическая вязкость — 0,05—0,18 дл/г. Молекулярная масса, определенная по концевым аминогруппам, составляет 2000—9000.

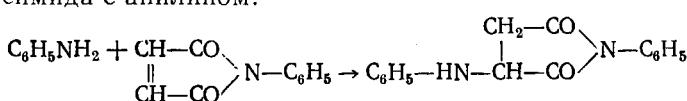
Путем взаимодействия бис-малеимидов с ароматическими жирноароматическими диаминами в расплаве при 80—200° получены⁶⁸ линейные полиимиды, растворимые в концентрированной H_2SO_4 и гексаметилфосфорамиде, устойчивые к резким изменениям температур с $T_{\text{н. разл.}} = 400^\circ$. Установлено, что такие полимеры на 85% состоят из звеньев полиаминоимида:



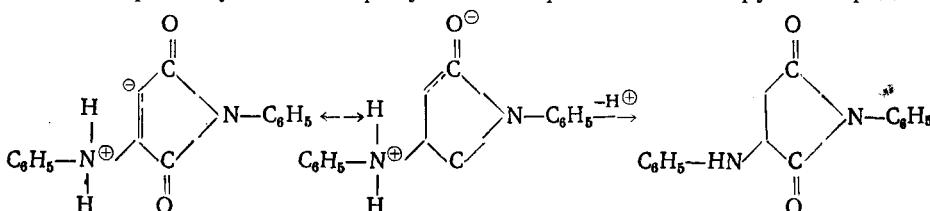
и на 15% — из звеньев строения:



Изучение реакции миграционной сополимеризации *бис*-имидов ненасыщенных кислот с диаминами в дальнейшем нашло развитие в работах^{69, 70}. В качестве модельной реакции исследовано взаимодействие N-фенилмалеимида с анилином:

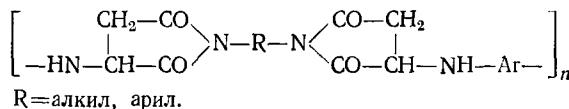


Поскольку скорость реакции зависит от полярности среды, авторы^{69, 70} предположили, что механизм реакции включает возникновение заряженного промежуточного продукта, который стабилизируется средой:



Из такого механизма вытекает возможность кислотного и основного катализа. Действительно, слабые протонные кислоты (уксусная, пропионовая, муравьиная, малеиновая) проявляют значительный катализический эффект.

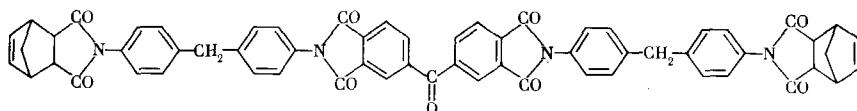
Распространение этой реакции на бифункциональные соединения — *бис*-имиды малеиновой кислоты и ароматические диамины — позволило получить полимииды состава:



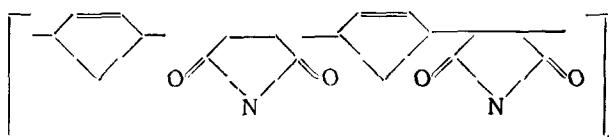
При проведении реакции при 100—110° в течение трех суток в растворе крезола в присутствии катализатора — уксусной кислоты получают полиаспарагинимиды, представляющие собой аморфные высокоплавкие соединения с температурой размягчения 210—300° (в зависимости от химического строения исходных мономеров)⁷⁰. Они растворимы в фенольных и амидных растворителях и имеют $[\eta] = 0,25—0,6 \text{ дL/g}$.

Миграционную полимеризацию можно проводить также в других фенольных растворителях⁷¹, бензонитриле, ДМФА, ДМСО, нитробензоле⁷², различных фосфорсодержащих соединениях⁷³. Предложено также проводить взаимодействие в среде таких карбоновых кислот, как уксусная, пропионовая, трифтормуксусная, муравьиная и др., которые совмещают роль растворителя и катализатора⁷⁴. Возможно использование в качестве катализаторов минеральных кислот и некоторых комплексных соединений⁷⁵.

Линейные полиаминоимиды, получающиеся в результате миграционной полимеризации *бис*-имидов с диаминами, способны отверждаться при нагревании, образуя неплавкие и нерастворимые полимеры с хорошей термической и химической устойчивостью. Механизм термоотверждения не выяснен, однако наличие концевых NH₂-групп и двойных связей, а также реакционноспособных вторичных амино-групп и имидных циклов в основной цепи способствует протеканию различных реакций, приводящих сначала к разветвлению, а затем к сшивке — реакций полимеризации, миграционной сополимеризации по имидному циклу или двойной связи, а также других превращений, обусловленных химической природой макромолекулярной цепи. Так, например⁷⁶, олигомерный предполимер следующего состава:



содержащий в качестве концевых групп фрагменты эндометилентетрагидрофталевого имида, при термообработке при 260—300° сшивается без выделения летучих компонентов. Предполагается, что при этом протекает пиролитическая полимеризация по механизму, обратному реакции Дильса — Альдера, и конечный полимер включает звенья следующей структуры:



Отверждение полиаминоимидных преполимеров проводят чаще всего в расплаве при 200—250° в присутствии радикальных или ионных катализаторов или без них. В процессе отверждения возможно использование любых моно- или полифункциональных соединений, вступающих в реакцию со смолой. Так, в олигомерные преполимеры на основе диаминов и *бис*-имидов малеиновой, тетрагидрофталевой или эндометилен-тетрагидрофталевой кислот при отверждении можно вводить от 5 до 95 вес. % моноимидов соответствующих кислот^{77, 78}, добавка которых существенно удешевляет целевой термостойкий полимер. В качестве сополимеризующихся и сшивающих добавок предложено использовать также олеиновые углеводороды или эфиры ненасыщенного ряда^{79—81}, конденсационные полиэфиры, содержащие двойные связи⁸², эпоксисоединения⁸³ или эпоксидные смолы^{84, 85}.

Двустадийный способ синтеза с получением на первой стадии растворимого и плавкого полиаминоимида и последующим отверждением оказался весьма плодотворным и привел к появлению многочисленных патентов, предлагающих либо видоизменения этого способа, либо новые композиции, которые можно применять в качестве лаков, клеев, слоистых материалов, литых изделий и т. п.^{86—90}. Так, для получения водных тиксотропных суспензий преполимеров предлагается использовать продукты реакции *бис*-имидов малеиновой, цитраконовой, тетрагидрофталевой, итаконовой кислот с ди-, три- или тетрааминами; реакцию проводят при нагревании до 50—180° без растворителя или в полярных растворителях⁹¹. Полученный полимер суспензируют в воде и используют в виде пасты для различных целей. Стеклопластик, полученный с использованием в качестве связующего такой композиции на основе 4,4'-*бис*-(малеимидо)дифенилметана и 4,4'-диаминодифенилметана, после дополнительной термообработки (24 час при 250°) выдерживает нагрев в течение 1000 час при 250° лишь с незначительным снижением прочности на изгиб.

Преполимеры, образующиеся по аналогичному способу при миграционной сополимеризации *бис*-малеимидов с диаминами в полярных органических растворителях, можно без выделения из растворов модифицировать добавкой ангидридов поликарбоновых кислот⁹². При этом часть вторичных аминогрупп основной полимерной цепи вступает в реакцию, и в боковую цепь полимера вводятся СООН-группы. Последние обеспечивают растворимость преполимера в воде при добавлении оснований. Такие растворы предложено использовать для нанесения электроосаждением на металлические поверхности. После дополнительного отверждения при повышенной температуре образуются прозрачные прочные и химически стойкие защитные покрытия.

Наряду с индивидуальными диаминами в реакции миграционной сополимеризации применяют олигомерные или полимерные диамины^{93, 94}, моноамины⁹⁵ и даже аммиак⁹⁶. В качестве сомономеров наряду с *бис*-имидами используют также олигоимиды^{96—98}. Реакция миграционной сополимеризации *бис*-имидов с диаминами и отверждения часто совмещают в одну стадию. В этом случае полимеры образуются из смесей исходных мономеров при нагревании их в расплаве^{99—102}. Для облегчения переработки и снижения температуры плавления в смесь добавляют иногда эфиры фосфорной кислоты^{99, 103}. Добавление инициаторов полимеризации типа перекиси дикумила и др. приводит к ускорению сшивки и снижению температуры отверждений.

В заключение следует отметить, что в настоящее время в ряде стран налажено производство полиаминоимидов на основе *бис*-малеимидов и ароматических диаминов. Эти полимеры по ряду показателей, в том чис-

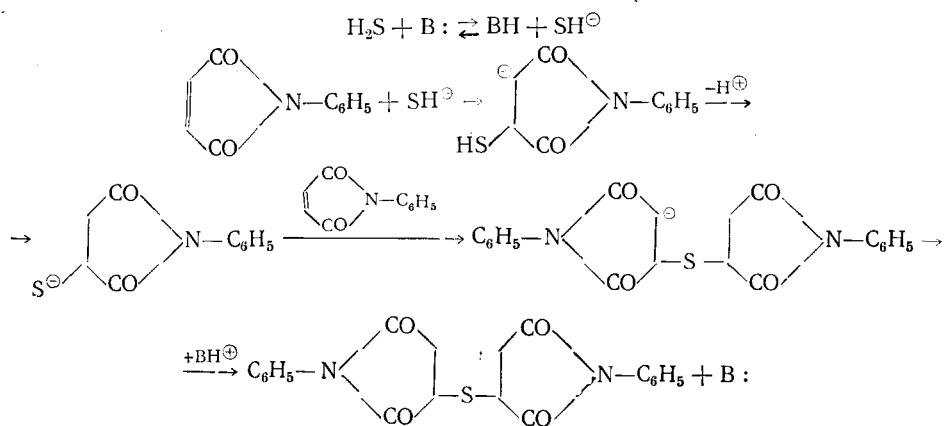
ле и по термостойкости, мало уступают ароматическим полииидам на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов. В то же время технология их получения и переработки имеет ряд существенных преимуществ: в виде преполимера они устойчивы, легко перерабатываются по той же технологии, что и обычные термореактопласти, фиксация формы изделий при отверждении протекает без выделения летучих компонентов^{104, 105}.

Во Франции такая смола выпускается под фирменным названием «Керимид». Прессматериалы типа «Кинель» на ее основе, армированные стекловолокном, отличаются тепло- и огнестойкостью, большой устойчивостью к действию растворителей. Они предназначаются для использования в авиастроении, электронике, электронной промышленности^{106–108}. Выпускаются литьевые и пресс-композиции, типа самосмазывающихся, наполненные порошкообразным тетрафторэтиленом, сульфидом молибдена, графитом, углеродными волокнами. Такие композиции наряду с высокой теплостойкостью обладают малым поверхностным трением, незначительным износом. При высоких температурах эти материалы по своим прочностным показателям превосходят сталь, легкие сплавы и титан.

2. Миграционная сополимеризация с другими нуклеофилами

Наряду с аминами в миграционной сополимеризации с ненасыщенными имидами применяются и другие азотсодержащие соединения. Имеются указания об использовании в качестве сомономеров мочевины¹⁰⁹, гидразинов¹¹⁰, дигидразидов¹¹¹, диальдоксимов^{112–114}, дииминоэфиров¹¹⁵. Применяют также различные серусодержащие соединения — сероводород¹¹⁶, дитиолы^{117, 118}, дисульфидные кислоты¹¹⁹.

Кривелло¹²⁰ впервые исследовал в качестве модельной реакции взаимодействие N-фенилмалеимида с сероводородом в различных растворителях, и нашел, что реакция мгновенно протекает в растворителях основного характера (ДМФА, ДМАА, пиридин). Если используются нейтральные или слабокислые растворители, реакцию приходится катализировать добавкой небольших количеств третичных аминов или других оснований, обозначенных ниже B. Это позволяет заключить, что первичную атаку на двойную связь малеимида начинает высоконуклеофильный анион гидросульфида, и механизм протекающей реакции можно представить следующим образом:

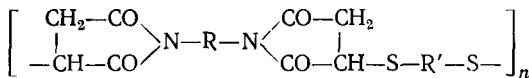


Попытка распространить эту реакцию на дифункциональные соединения оказалась неудачной: реакция *бис*-малеимидов с сероводородом или дитиолами в полярных органических растворителях при комнатной температуре быстро приводит к гелеобразованию. Конкурирующей реакцией, приводящей к сшиванию, считается анионная полимеризация *бис*-имидов, инициируемая тиолят-ионами. Однако эту побочную реакцию удалось эффективно подавлять, проводя полимеризацию в слабокислых средах или прибавляя в реакционную смесь небольшие количества (0,5—10%) протонирующих агентов. В качестве последних используют неорганические кислоты (серную, фосфорную), карбоновые кислоты (уксусную, муравьиную, бензойную), фенолы или различные кислые соли¹¹⁶. Для ускорения взаимодействия возможно использование катализитических количеств (0,01—0,001 вес.%) таких третичных аминов, как тетраметилэтилендиамин, трибутиламин и т. п.¹¹⁸.

В качестве реакционной среды используют как обычные органические растворители, так и соединения амидного типа; можно проводить взаимодействие и в водной эмульсии. В последнем случае в качестве катализаторов используют кислые и средние соли щелочных металлов.

Наиболее удачным оказалось проведение реакции в феноле или крезоле, выполняющих функции как растворителя, так и протонирующего агента. Так, при взаимодействии в указанных условиях *бис*-малеимидов¹²⁰ или олигомерных аминоимидов, содержащих две концевые двойные связи¹²¹, с сероводородом удается получать с хорошим выходом высокомолекулярные полиимидотиоэфиры — волокнистые светлые полимеры с $[\eta]=0,1—0,63 \text{ дL/g}$, растворимые лишь в высокополярных жидкостях (ДМСО, DMAA, гидрат гексафторацетона) и устойчивые к действию обычных органических растворителей. Они являются сравнительно высокоплавкими (260—300°) соединениями с термостойкостью до 325°.

Замена сероводорода на дитиол позволяет получать полиимидотиоэфиры следующего строения:



где R и R' — различные двухвалентные органические радикалы алифатического, ароматического или гетероциклического ряда. Свойства образующихся полиимидотиоэфиров зависят от строения основной цепи макромолекул. Так, удлинение фрагментов между двумя атомами серы приводит к уменьшению температуры плавления и увеличению растворимости полимеров в обычных органических растворителях.

При использовании в реакции миграционной сополимеризации с *бис*-малеимидами в качестве второго компонента олигомерных полисульфидов с молекулярной массой 2000—8000 удается получать блоксополимеры, содержащие полиимидотиоэфирные и полисульфидные звенья^{122, 123}. Реакцию проводят при 40° в крезоле или его смеси с метиленхлоридом в присутствии тетраметилэтилендиамина.

Полимеры, содержащие 70% и более полисульфидов, оказались термопластичными эластомерами; при более низком содержании полисульфида их можно рассматривать как термопласти, модифицированные каучуками. Прочностные свойства полученных блоксополимеров ухудшаются с увеличением количества полисульфидной компоненты, но мало зависят от ее молекулярной массы и природы полиимидотиоэфирного блока. Термостойкость сополимеров определяется термостойкостью полисульфидных блоков.

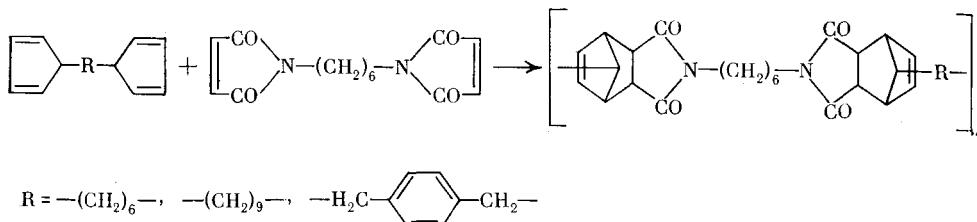
Линейные полиимидотиоэфиры, полученные миграционной сополимеризацией ненасыщенных *бис*-имидов с серусодержащими мономерами, отверждаются чисто термически при 150—300° или при таких же температурах в присутствии органических перекисей.

Полиимидотиоэфиры, характеризующиеся высокой механической прочностью и термостойкостью, рекомендуется использовать для получения электроизоляционных пленок и покрытий, пресс-изделий, упаковочных материалов, газоразделительных мембран^{117, 119, 124}.

3. Реакции циклоприсоединения

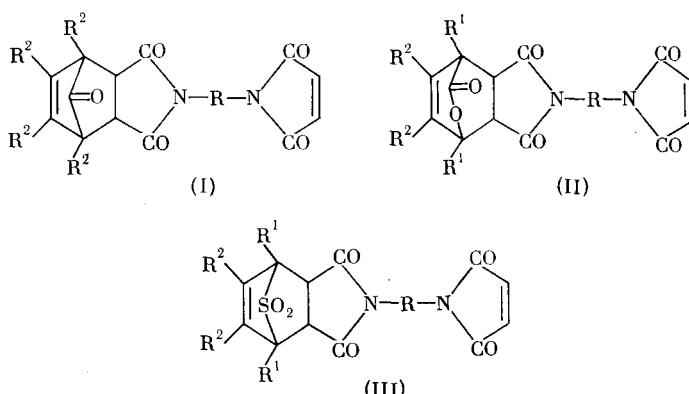
Реакции циклоприсоединения являются еще одним перспективным и развивающимся направлением использования непредельных *бис*-имидов для получения полиимидов различного строения. Литература до 1965 г., посвященная этому вопросу, представлена в обзорных статьях^{125, 126} и монографии Коршака¹²⁷, поэтому ниже более подробно будут рассмотрены только результаты работ, проведенных в последние годы.

бис-Малеимиды успешно используются в фотохимических процессах гомополимеризации за счет реакции 2+2-циклоприсоединения, которое приводит к полиимидам с алициклами в цепи^{128, 129}, а также в качестве диенофилов при сополимеризации с диенами за счет термической реакции 4+2-полиприсоединения по Дильсу — Альдеру. Последний тип реакций позволяет более широко варьировать химический состав и свойства полимеров, поскольку в реакции могут использоваться диены как циклического строения, так и с открытой цепью. Среди разнообразных диеновых компонентов наиболее подробно исследованы производные циклопентадиена. Впервые о сополимере N, N'-(1,3-фенилен)-*бис*-малеимида с *n*-ксилилен-*бис*-(5-цикlopентадиеном) упоминает Апсом¹³⁰, который при проведении реакции в массе получил нерастворимый продукт. Анализ его состава и факт нерастворимости позволяет считать его сшитым сополимером, содержащим в основном звенья, образованные в результате винильной полимеризации *бис*-малеимида. Как показали дальнейшие исследования¹³¹, полиприсоединение по Дильсу — Альдеру, не осложненное 1,2-полимеризацией, протекает в растворе бензола и ДМФА и приводит к образованию сополимеров состава 1:1 по схеме:

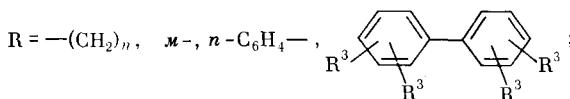
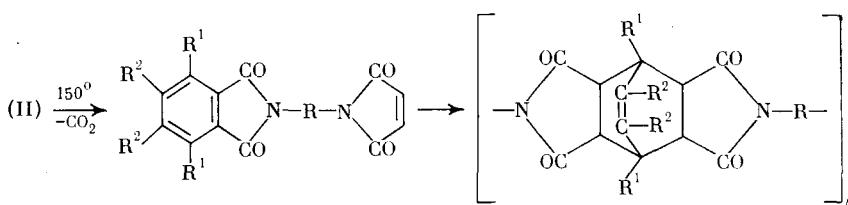


Полученные полиимиды растворимы в органических растворителях, их температура размягчения составляет 110—240°, а молекулярная масса, по-видимому, сравнительно невысока, поскольку $[\eta]$ полимера составляет 0,1—0,22 дл/г. Повышение температуры реакционной среды приводит к образованию полимеров с более низкой вязкостью, что свидетельствует о протекании обратной реакции Дильса — Альдера.

Полиимиды с гораздо более высокой молекулярной массой получили Краймен^{132, 133}, и Чоу^{134, 135}, в качестве полимеризующихся мономеров они использовали аддукты *бис*-малеимидов с циклопентадиеном (I), α -пироном (II), тиофенилоксидом (III):



В молекуле таких соединений присутствуют как диенофильный, так и диеновый реакционные центры. Последний из них находится, однако, в неактивном, «защищенным» состоянии. При повышенной температуре из аддуктов (I), (II), (III) выделяются соответственно CO_2 или SO_2 и освобождающиеся диеновые связи быстро сополимеризуются с диенофильным концом мономера, образуя полиимид:



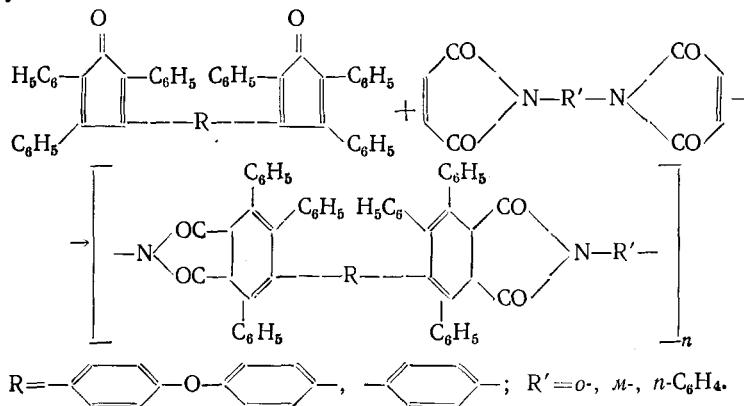
$R^1 = H$, алкил; $R^2 = H$, алкил, арил; $R^3 = H, CH_3$

Реакцию проводят в высококипящих растворителях (бромбензole, алифатических галогенуглеводородах, α -хлорнафталине)¹³²⁻¹³⁵. При этом за время от 20 мин до нескольких суток (в зависимости от температуры) удается получать высокомолекулярные полиимиды с $[\eta]=2,0$ дл/г. В этих условиях реакция Дильса — Альдера не осложняется побочной полимеризацией винильного типа, характерной для свободного циклопентадиена.

В зависимости от природы заместителя R в бис-имиде получают низкоклапвкие полимеры или полимеры, размягчающиеся при высокой температуре. Природа заместителей R' и R² у диенового мономера мало влияет на физические свойства полиимидов. Растворимость, высокая термостойкость, прочность, хорошие пленкообразующие и диэлектрические свойства позволяют использовать полученные полимеры в качестве высокотемпературных изоляционных пленок, волокон, термо- и хемостойких пластмасс.

Интересные полиимиды, способные к ароматизации, получены недавно при взаимодействии *бис*-малеимидов с фенилированными производными циклопентадиенона. На модельных монофункциональных соединениях^{136, 137} и мономерах¹³⁸ показано, что взаимодействие протекает

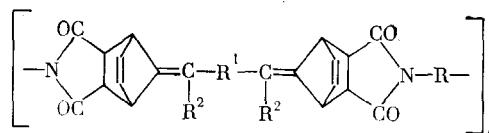
по следующей схеме:



В результате реакции с количественным выходом образуются полидигидрофталимиды. Реакцию проводят в кипящем растворе хлорнафталина или трихлорбензола. Максимальная $[\eta]$ достигается за 1—3 час в первом из этих растворителей и за 18—24 час — во втором и составляет для разных полимеров 0,3—1,0 дл/г. Полученные полимеры устойчивы на воздухе до 300°. Под действием брома или при нагревании в растворе нитробензола они дегидрируются с образованием соответствующих ароматических полиимидов. Однако в этих условиях реакция протекает, по-видимому, с невысокой степенью превращения, поскольку температура начала разложения полимера после модификации мало изменяется.

Количественную ароматизацию удалось осуществить^{136, 137} при нагревании тщательно растертого образца полимера в вакууме при 350°. При этом наблюдалось некоторое снижение вязкости полимера. Полученные полиимиды не теряют в весе на воздухе до 530°, т. е. по термостойкости сопоставимы с полиимидами на основе пиромеллитового диангидрида и ароматических диаминов, но в отличие от последних они растворяются в ряде органических растворителей.

Наряду с производными циклопентадиена в качестве мономеров, сополимеризующихся с бис-имидами по реакции Дильса — Альдера, применяются и другие циклические диены. Так, при сополимеризации с бис-фульвенами в растворе хлороформа, ДМФА или N-метилпирролидона при 60—70° получены высокомолекулярные полиимиды¹³⁹:

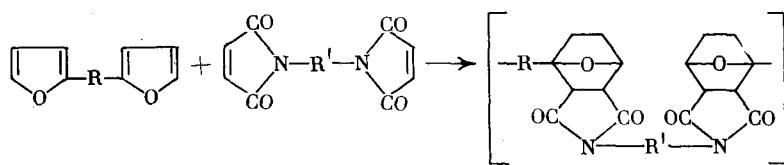


$\text{R} = -(\text{CH}_2)_n-$ ($n = 2, 3, 6$);

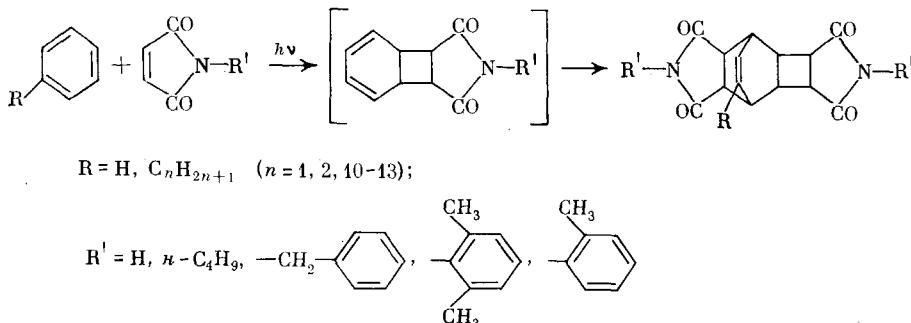
n — или $\text{m---C}_6\text{H}_4$; $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4$; $\text{m---CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2$;

R' = арил; R^2 = алкил, циклоалкил, арил

Берлиным с сотр.^{140, 141} показана возможность использования в качестве диенов ω, ω' -диурановых производных по следующей схеме:



Ароматические соединения долгое время не использовали в качестве диеновых компонентов, поскольку считалось, что они не способны конденсироваться по реакции Дильса — Альдера. Однако в более поздних исследованиях было показано, что малеимид и некоторые его N-замещенные производные при УФ-облучении в присутствии сенсибилизатора присоединяются к бензолу и его гомологам, образуя аддукты состава 2 : 1¹⁴²⁻¹⁴⁵. Предполагается, что вначале имеет место фотоинициируемое 1 + 2-циклоприсоединение с образованием промежуточного эквимолярного аддукта, который затем участвует в реакции 1 + 4-цикlopрисоединения Дильса — Альдера:



Недавно эта реакция была распространена на *бис*-малеимиды и получены соответствующие высокомолекулярные полиимиды. Впервые такую полимеризацию осуществили Стивенс и Муса^{146, 147}. При облучении УФ-светом растворов различных *бис*-малеимидов в смеси бензола с ацетоном в присутствии ацетофенона в течение 18 час получен ряд полиимидов, приведенных в табл. 1. Как видно из табл. 1, выход полимера

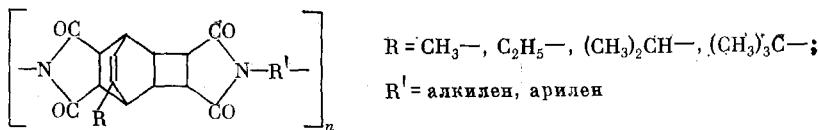
ТАБЛИЦА 1

Полиимиды общей формулы $-\text{N}(\text{OC})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{R}-$ полученные полиприсоединением *бис*-малеимидов к бензолу¹⁴⁷

R	Выход, %	R	Выход, %
$-(\text{CH}_2)_2-$	95		80
$-(\text{CH}_2)_3-$	80		15
$-(\text{CH}_2)_6-$	70		30
	65		85

существенно зависит от природы заместителя R в *бис*-имиде; так, в случае алкилен-*бис*-малеимидов выход полимеров составляет 70—95%. Наибольший выход наблюдается при R = (CH₂)₂. Увеличение числа метиленовых звеньев в малеимидном мостике снижает выход, что может быть связано с внутримолекулярной полимеризацией двойных связей и образованием низкомолекулярных циклических *бис*-имидов. Если R является фениленом, *m*- или *n*-замещенным фениленом, то выход полимера уменьшается до 15—30%. По-видимому, в таких молекулах фенильные кольца копланарны малеимидным циклам, что способствует возникновению низких возбужденных состояний, которые гасят фотовозбуждение малеимида. Введение *o*-заместителя препятствует копланарности и выход полимера в этом случае повышается до 65—80%. Все полученные полимеры начинают разлагаться при 360°. Поскольку изменение химического строения почти не влияет на температуру начала разложения, то полагают¹⁴⁷, что деструкция полимерных цепей начинается с термической десициклизации по обратной реакции Дильса — Альдера.

Наряду с бензолом в реакции могут использоваться различные его гомологи. Так, при использовании в качестве сомономеров различных алкилбензолов¹⁴⁸ получали полимеры следующей вероятной структуры:



Такое предположение основано на аналогии с реакцией конденсации малеинового ангидрида и монозамещенных бензолов, при которой циклоприсоединение происходит по связи, наиболее удаленной от заместителя^{149, 150}. Однако имеются данные¹⁵¹ о том, что место циклоприсоединения зависит от температуры реакции и могут получаться смеси изомеров, а в полимерном варианте — разнозвездные сополимеры.

ТАБЛИЦА 2
 Полиимиды, полученные фотоприсоединением алкилбензолов
 к *бис*-малеимидам¹⁴⁶

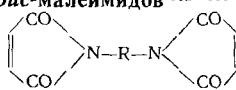
Алкилбензол	R					
	—(CH ₂) ₆ —					
	выход, %	T _{н.} разл., °C	выход, %	T _{н.} разл., °C	выход, %	T _{н.} разл., °C
Бензол	70	410	65	485	85	450
Толуол	40	380	45	390	89	400
Этилбензол	23	390	0	—	50	350
Кумол	28	390	0	—	60	420
<i>трет</i> -Бутилбензол	34	425	44	370	85	400

В табл. 2 приведены выход и термостойкость полимеров, полученных при оптимальном времени облучения, которое колебалось от 5 до 40 час

для разных имидов¹⁴⁸. Как видно из табл. 2, выход полимеров существенно снижается при переходе от бензола к алкилбензолам. Если исходить из индуктивного эффекта, то реакционная способность должна увеличиваться в следующем ряду: метил<этил<изопропил<трет-бутил. Однако стерический эффект должен снижать реакционную способность в том же ряду. Суммарное влияние этих эффектов и определяет выход полимера для разных углеводородов. В крайних членах приведенного ряда наблюдается равное суммарное действие противоположных эффектов и поэтому выходы близки. Отсутствие полимера в реакции этилбензола и кумола с 2,2'-диметилдифенил-бис-малеимидом может быть связано с повышенными стерическими затруднениями, создаваемыми *o*-метильными группами, а более высокий выход с бис-малеимидом, содержащим сульфоксидную группу, обусловлен, по-видимому, удачным сочетанием

ТАБЛИЦА 3

Полиимиды на основе ароматических производных и бис-малеимидов¹⁵²⁻¹⁵⁴



Ароматический диен	R							
	—(CH ₂) ₂ —		—(CH ₂) ₆ —		—(CH ₂) ₁₀ —			
	выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$ д.л./г	выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$ д.л./г	выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$ д.л./г	выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$ д.л./г
Бензол	73	0,13	56	0,44	30	0,14	7	0,06
Толуол	55	0,12	73	0,55	—	—	8	0,03
<i>o</i> -Ксиол	51	0,09	71	0,14	—	—	18	0,11
<i>m</i> -Ксиол	68	0,07	—	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Ксиол	—	—	61	0,30	—	—	—	—
Этилбензол	60	0,12	80	0,10	45	—	10	0,07
Кумол	45	0,10	67	0,09	15	0,20	5	0,09
Хлорбензол	19	0,02	20	0,04	—	—	7	0,03
Дифенилоксид	35	0,02	40	0,03	—	—	—	—

электронодонорной способности алкильных групп с сильным электроноакцепторным влиянием SO₂-группы. Все полученные полимеры лишь частично растворимы или совсем нерастворимы в органических растворителях и трифтормукусной кислоте.

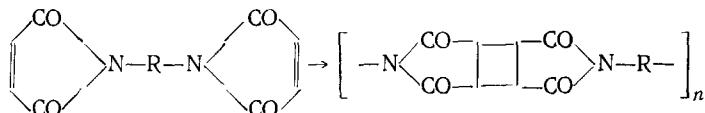
Растворимые полиимиды аналогичного строения с высокими выходами удалось получить взаимодействием бис-малеимидов с рядом производных бензола в течение 18—20 час при УФ-облучении в присутствии ацетофенона в растворе избытка ароматического углеводорода или в смеси последнего с хлороформом или спиртом¹⁵²⁻¹⁵⁴. Характеристики полученных полиимидов приведены в табл. 3.

Найдено¹⁵⁴⁻¹⁵⁶, что выход и вязкость образующихся полимеров существенно зависят от природы и концентрации реагирующих мономеров, температуры, продолжительности облучения и других факторов. Как следует из данных табл. 3, наиболее активным среди исследованных бис-диенофилов является N,N'-гексаметилен-бис-малеимид. При замене алифатического мостика на ароматический реакционная способность бис-малеимида резко снижается. Возможной причиной этого является уменьшение сопряжения карбонильной группы с двойной связью. Срав-

нительно невысокая вязкость образующихся полиимидов обусловлена, по-видимому, выпадением полимеров в осадок из-за плохой растворимости их в реакционной среде и прекращением роста цепи при малых степенях полимеризации.

Показано, что с повышением температуры и увеличением времени облучения выход полимеров растет, причем чем выше температура, тем быстрее он достигает своего максимального значения. Однако для некоторых пар мономеров длительное облучение при повышенных температурах (40—80°) приводит к снижению выхода, по-видимому, из-за распада первоначального термически неустойчивого реакционного комплекса. С увеличением концентрации *бис*-малеимида в реакционной смеси выход полимера возрастает. При добавлении инертного растворителя (ацетон, хлороформ, спирт) наблюдается увеличение выхода, что обусловлено улучшением растворимости *бис*-имида и, следовательно, возможностью проведения реакции в более концентрированных растворах.

В то же время в смесях растворителей наряду с основной реакцией протекает и побочная гомополимеризация *бис*-имида:

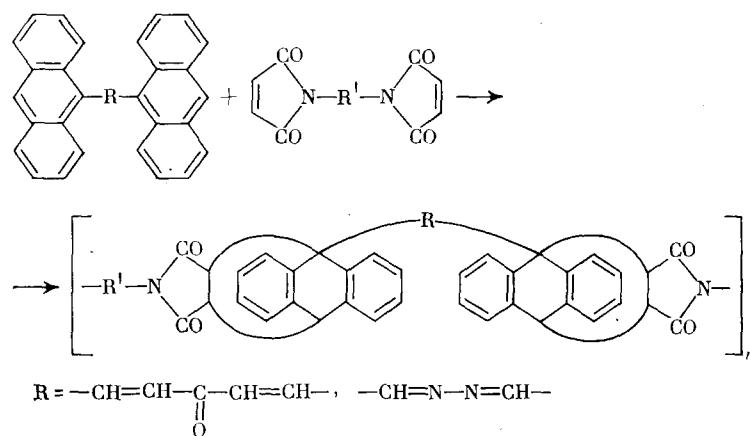


Это приводит к образованию смешанных полимеров с циклобутановыми циклами в цепи, что подтверждается результатами фракционирования, ИК- и ЯМР-спектроскопическими исследованиями полимеров¹⁵⁶.

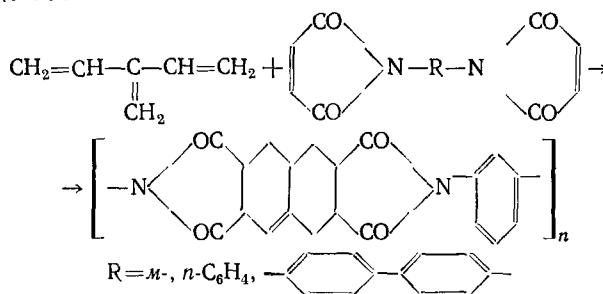
Смешанные полиимиды Дильс—Альдера получены также при совместной полимеризации двух ароматических диенов с *бис*-малеимидами^{156, 157}. Выход таких полимеров составляет 20—80%, а характеристическая вязкость 0,01—0,15 дL/g. Они обладают меньшей термостойкостью, чем гомополиимиды, и начинают разлагаться при 330—370°. В смешанных полиимидах на основе бензола и алкилбензолов по мере увеличения содержания фрагментов замещенного бензола в цепи наблюдается монотонное снижение вязкости.

На основании результатов исследования влияния состава исходной смеси ароматических углеводородов на выход и свойства смешанных полиимидов показано¹⁵⁷, что по активности в реакции с *бис*-малеимидами они располагаются в следующий ряд: кумол \geqslant толуол $>$ бензол \geqslant дифенилоксид $>$ хлорбензол. Из этого ряда, совпадающего с выведенным при изучении гомополимеризации, следует, что скорость полимеризации увеличивается при наличии в ароматическом углеводороде электронодонорных заместителей небольшого объема и снижается в случае электроноакцепторных.

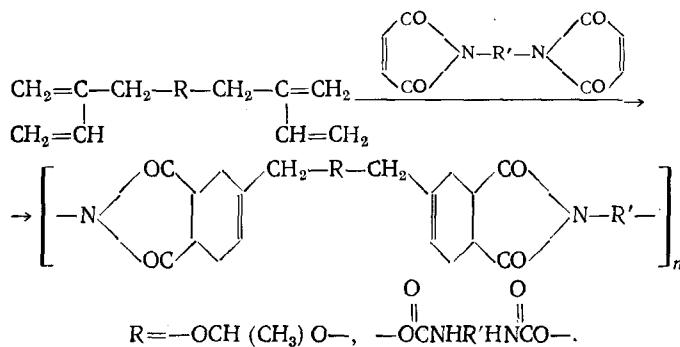
Приведенные выше результаты показывают, что многие производные бензола в определенных условиях могут реагировать с *бис*-малеимидами по реакции Дильса—Альдера так же активно, как и циклические диены. Из других ароматических соединений в литературе упоминаются лишь антрализин и 1,5-ди-(9-антрил)-1,4-пентадиен-3-он¹²⁷, в которых при реакции с *бис*-малеимидами проявляется диеновая природа антрацена:



Наряду с ароматическими и циклическими производными в качестве сомономеров используются и *бис*-диены цепного строения. Так, 2-винилбутадиен в растворе ацетона при 55° быстро взаимодействует с *бис*-малеимидами; при этом с количественным выходом образуется полиимид, устойчивый до 500°¹⁵⁸:

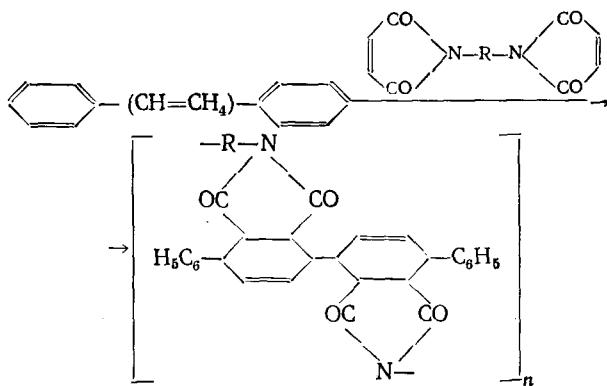


В этой же работе в качестве *бис*-бутадиенов использованы ацетали и дикарбаматы 2-оксиметилбутадиена. При полимеризации их с *m*-, *n*-фенилен- или *n*-дифенилен-*бис*-малеимидами в растворе ДМФА при 100° получены полиимиды по схеме:

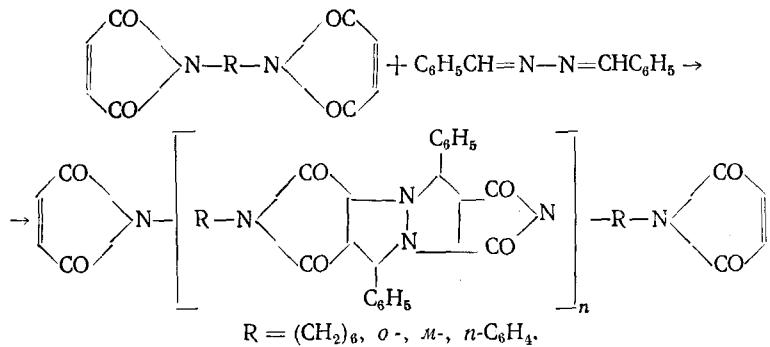


Выход для полимеров разного строения составляет 50—76%, $[\eta] = 0,05—0,20 \text{ дL/g}$, а температура размягчения колеблется от 74 до 194°.

Примером нециклического диена может служить и 1,8-дифенилоктетраен^{125, 126}. Полимеры на его основе получены с количественным выходом, но незначительной приведенной вязкостью:



В качестве своеобразного ациклического диена в реакциях Дильса — Альдера может выступать бензальбазин¹³⁹, к которому *бис*-малеимиды присоединяются в 1,3-положение и образуют полиииды:



Полимеризация протекает в расплаве при 180—190°. Логарифмическая вязкость образующихся полимеров 0,13—0,30 дл/г, а температура размягчения 238—300°.

Таким образом, реакция Дильса — Альдера обеспечивает рост полимерной цепи и приводит к линейным полииидам при взаимодействии *бис*-имида и непредельных кислот (в основном малеиновой) с различными диенами. Реакция протекает в растворе или расплаве. Температура и продолжительность синтеза определяются природой диена, диенофила и растворителя. В ряде случаев активные диены реагируют с *бис*-имида в мягких условиях, при которых удается получить высокомолекулярные полимеры. Особенностью этой реакции является ее обратимость, что приводит при повышенной температуре к образованию исходных компонентов. Кроме того, процесс осложняется иногда побочной реакцией 1+2-цикlopрисоединения, вызывающей сшивание полимерных цепей.

К числу достоинств рассматриваемой реакции относится то, что таким путем удается получать полиииды со 100%-ной степенью имидизации. При этом в большинстве случаев отсутствуют летучие продукты реакции. Отмеченные обстоятельства позволяют получать плотные и непористые полимеры с высокой термической устойчивостью, перспективные для практического использования.

Приведенный обзор имеющихся в литературе сведений показывает, что циклические имиды ди- и тетракарбоновых кислот являются высокоактивными мономерами и могут быть использованы в реакциях поли-

конденсации, миграционной полимеризации, циклоприсоединения. Образующиеся при этом полимеры цепного или циклического строения обладают рядом интересных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
2. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайс, А. П. Рудаков, Полимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», М., 1968.
3. Б. В. Суворов, Б. А. Жубанов, С. А. Мацкевич, Тримеллитовая кислота и полимеры на ее основе, «Наука», Алма-Ата, 1975.
4. Б. И. Западинский, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Успехи химии, 42, 2037 (1973).
5. И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНИТИ, М., 1971.
6. Мономеры для новых полимерных материалов, НИИТЭХим., М., 1975.
7. Б. В. Суворов, Д. Х. Сембаев, И. С. Колодина, Л. А. Степанова, Авт. свид. СССР № 282310 (1970); Бюл. изобр., 1973, № 45.
8. Англ. пат. 1262051 (1970); Abrig. Specif., 1972, № 2.
9. Т. В. Шереметьева, В. А. Гусинская, В. В. Кудрявцев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1821.
10. Т. В. Шереметьева, В. В. Кудрявцев, Там же, 1966, 289.
11. Т. В. Шереметьева, К. А. Ромашкова, Там же, 1966, 1474.
12. Т. В. Шереметьева, В. А. Гусинская, Высокомол. соед., 8, 732 (1966).
13. В. А. Гусинская, Автореф. канд. дис., Ин-т высокомолекулярных соединений АН СССР, Л., 1967.
14. Т. В. Шереметьева, Автореф. докт. дис., Ин-т высокомолекулярных соединений АН СССР, Л., 1969.
15. Т. В. Шереметьева, В. А. Гусинская, Т. В. Батракова, Междунар. симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, Препринты, 1969, т. 1, стр. 189.
16. Г. С. Шарифов, Автореф. канд. дис., Л., 1970.
17. Г. С. Шарифов, Т. В. Шереметьева, Е. Н. Злобин, К. А. Ромашкова, Высокомол. соед., Б16, 651 (1974).
18. Яп. пат. 26516 (1968); С. А., 70, 88450 (1969).
19. T. Kagiya, M. Yzu, T. Matsuda, K. Fukui, J. Polym. Sci., A1, 5, 15 (1967).
20. F. Grundschober, J. Sambeth, Там же, C4, 16, 2087 (1967).
21. К. Фукуи, К. Цутому, Т. Ития, Яп. пат. 41096 (1970); РЖХим., 1972, 3C386.
22. М. А. Абшиев, В. А. Гусинская, Т. В. Батракова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2132.
23. М. А. Абшиев, В. А. Гусинская, Т. В. Шереметьева, Там же, сер. хим., 1968, 1880.
24. М. А. Абшиев, Автореферат канд. дис., Алма-Ата, 1971 Ин-т химических наук.
25. J. Imai, M. Ueda, M. Ishimori, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1969 (1975).
26. J. Imai, M. Ueda, M. Ishimori, Там же, 13, 2391 (1975).
27. И. А. Архипова, Б. А. Жубанов, С. Б. Сайденова, Авт. свид. СССР № 477155 (1973); Бюл. изобр., 1975, № 26.
28. И. А. Архипова, Б. А. Жубанов, И. С. Колодина, Ж. орг. химии, 11, 2336 (1975).
29. Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, С. Б. Сайденова, Авт. свид. СССР № 378395 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 19.
30. С. Б. Сайденова, Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, С. Р. Рафиков, Высокомол. соед., А17, 1441 (1975).
31. И. А. Архипова, Б. А. Жубанов, С. Р. Рафиков, С. Б. Сайденова, Н. И. Букетова, ДАН СССР, 209, 93 (1973).
32. Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, Л. В. Ким, 23 Междунар. симпозиум по макромолекулам, Мадрид, Препринты, 1974, т. 2, стр. 264.
33. J. Fontan, J. de Abajo, S. G. Babe, Rev. Plast. mod., 165, 177 (1970).
34. S. G. Babe, J. de Abajo, J. Fontan, Angew. Makromol. Chem., 21, 65 (1972).
35. J. Fontan-Yanes, S. G. Babe, H. Urrutia, J. de Abajo, Chim. et ind.—Gen. chim., 104, 255; (1971); Экспр.-инф. «Термост. пластики», 1972, № 14, 1.
36. W. A. Fessler, Пат. США 3736290 (1973); РЖХим., 1974, 10C273.
37. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, Т. А. Огнева, Авт. свид. СССР № 448201 (1974); Бюл. изобр., 1974, № 40.
38. T. Takekoshi, Пат. США 3847870 (1974); Экспр.-инф. «Термост. пластики», 1975, № 46, 10.
39. T. Takekoshi, J. E. Kochanowski, Пат. США 3850885 (1974); РЖХим. 1975, 18C302.
40. И. Имаи, Яп. пат. 12357 (1974); РЖХим., 1974, 22C403.
41. J. Imai, J. Polym. Sci., B8, 555 (1970).
42. J. Imai, T. Abe, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1972, № 10, 122.
43. J. Imai, M. Ishimori, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 365 (1975).
44. J. Imai, M. Ueda, M. Ishimori, Там же, 13, 2391 (1975).
45. D. M. White, Пат. США 3852242 (1974); РЖХим., 1975, 18C302.

46. D. M. White, F. J. Williams, Пат. США 3855178 (1974); РЖХим., 1975, 18C319.
47. J. D. Wirth, D. A. Heath, Пат. США 3838097 (1974); РЖХим., 1975, 15C341.
48. J. G. Wirth, D. R. Heath, Пат. США 3787364 (1974); РЖХим., 1975, 4C353.
49. F. J. Williams, Пат. США 3847869 (1974); Экспр.-инф. «Термост. пластики», 1975, № 46, 8.
50. J. G. Wirth, D. R. Heath, Англ. пат. 1392649 (1975); РЖХим., 1976, 1C329.
51. S. A. Nishizaki, J. Fukami, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 68, 383 (1965).
52. S. A. Nishizaki, J. Fukami, Там же, 68, 574 (1965).
53. Е. П. Мельникова, М. М. Котон, В. Г. Матвеев, С. А. Хайкина, В. С. Рева, Авт. свид. СССР № 215494 (1968); Бюл. изобр., 1968, № 13.
54. Е. П. Мельникова, Б. А. Тагиев, Азерб. химич. журн., 1974, № 2, 65.
55. Яп. пат. 7954 (1969); РЖХим., 1970, 11C613.
56. H. M. Relles, R. W. Schluenz, J. Org. Chem., 37, 3637 (1972).
57. H. M. Relles, R. W. Schluenz, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 561 (1973).
58. Т. В. Шереметьева, Г. С. Шарифов, Е. Ф. Зазыкина, Г. А. Калинина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1136.
59. Т. В. Шереметьева, Г. А. Калинина, В. П. Склизкова, Г. Н. Ларина, Н. А. Ромашина, Там же, 1971, 2294.
60. Г. А. Калинина, Т. В. Шереметьева, Н. А. Ромашина, Высокомол. соед., A14, 349 (1972).
61. H. Иода, Яп. пат. 25984 (1968); РЖХим., 1970, 1C328.
62. H. Иода, Яп. пат. 629 (1968); С. А., 69, 11075 (1968).
63. M. Russo, L. Mortillaro, J. Polym. Sci., A1, 7, 3337 (1969).
64. И. Ивакура, M. Исава, С. Хосино, Яп. пат. 41396 (1970); РЖХим., 1972, 3C384.
65. J. Iwakura, F. Hayano, J. Polym. Sci., A1, 7, 597 (1969).
66. С. Хаяси, Ю. Нода, Яп. пат. 35080 (1974); РЖХим., 1975, 11T122.
67. R. B. Steele, A. Katzakian, Jr., J. J. Scigliano, E. F. Kamel, Пат. США 3838101 (1974); РЖХим., 1975, 12C325.
68. Т. Асахара, Яп. пат. 11834 (1972); РЖХим., 1973, 12C243.
69. J. V. Crivello, J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 14, 294 (1973).
70. J. V. Crivello, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 1186 (1973).
71. Т. Асахара, Яп. пат. 43675 (1973); РЖХим., 1974, 18C350.
72. J. V. Crivello, A. L. SeidenSpinner, Пат. США 3732189 (1973); Экспр.-инф. «Термост. пластики», 1974, № 13, 14.
73. Т. Асахара, А. Итимура, Яп. пат. 14746 (1972); РЖХим., 1973, 12C251.
74. J. V. Crivello, Пат. США 3740378 (1973); Экспр.-инф. «Термост. пластики», 1974, № 13, 14.
75. К. Акияма, С. Судзуки, Яп. пат. 19120 (1974); РЖХим., 1975, 2C339.
76. Mat. plast. ed. elast., 39, 547 (1973); Экспр.-инф. «Термост. пластики», 1973, № 42, 14.
77. F. F. Holub, D. R. Pauze, Пат. США 3738969 (1973); Экспр.-инф. «Термост. пластики», 1974, № 13, 12.
78. F. F. Holub, D. R. Pauze, Пат. США 3717615 (1973); Экспр.-инф. «Термост. пластики», 1975, № 5, 14.
79. Франц. заявка 2156066 (1973); Bull. off. progr. ind., 1973, № 26.
80. J. M. Witzel, Пат. США 3761430 (1973); РЖХим., 1974, 16C368.
81. Франц. пат. 2094607 (1972); РЖХим., 1973, 9C594.
82. Англ. заявка 1355402 (1974); Abrig. Specif., 1974, № 4444.
83. И. Хагивара, С. Фудзита, Н. Иода, Яп. пат. 1960 (1974); РЖХим., 1974, 20C467.
84. F. F. Holub, J. Th. Hoback, Пат. ФРГ 2255257 (1973); С. А., 79, 54380 (1973).
85. Англ. заявка 1355408 (1974); Abrig. Specif., 1974, № 4444.
86. Т. Асахара, Н. Иода, М. Минами, Яп. пат. 37735 (1971); С. А., 76, 100358 (1972).
87. М. Минами, Яп. пат. 43673 (1973); РЖХим., 1974, 17C462.
88. М. Минами, Т. Тсуда, Яп. пат. 37733 (1971); С. А., 76, 86419 (1972).
89. Пат. США 3625912 (1972); Off. Gaz., 893, № 1 (1972).
90. Франц. пат. 2067971 (1971); Bull. off. progr. ind., 1971, № 38.
91. Франц. пат. 2110619 (1972); Bull. off. progr. ind., 1972, № 27.
92. G. G. Vincent, Th. E. Anderson, Пат. США 3652511 (1972); РЖХим., 1973, 1C840.
93. Англ. заявка 1355403 (1974); Abrig. Specif., 1974, № 4444.
94. Р. Kovacic, Пат. США 2818405 (1957); С. А., 52, 5018 (1958).
95. К. Акима, С. Судзуки, Яп. пат. 18797 (1974); РЖХим., 1974, 24C315.
96. Франц. заявка 2220552 (1974); РЖХим., 1976, 1C336.
97. Франц. заявка 2142741 (1973); Bull. off. progr. ind., 1973, № 10.
98. M. Bargain, Заявка ФРГ 22230887 (1971); С. А., 78, 85316 (1973).
99. Т. Цуда, А. Ямamoto, Яп. пат. 22553 (1970); РЖХим., 1971, 17C489.
100. Т. Асахара, Н. Иода, Яп. пат. 11834 (1972); С. А., 77, 62749 (1972).
101. Т. Асахара, Н. Иода, Яп. пат. 37734 (1971); С. А., 76, 86415 (1972).
102. М. Минами, Яп. пат. 43674 (1973); РЖХим., 1974, 17C463.
103. Т. Асахара, Н. Иода, М. Минами, Яп. пат. 37736 (1971); РЖХим., 1972, 14C463.

104. *S. Tonogai*, *J. Plast. Age*, **12**, 50 (1974).
105. *Ch. Schneider*, *Verre textplast renfor*, **12**, 13 (1974).
106. *M. Mallet*, *Chim. actual.*, **1973**, № 1515, 33.
107. *Kunststoffe*, **62**, 424 (1972).
108. *Kunststoffe*, **62**, 491 (1972).
109. *T. Asahara*, *T. Tanaka*, *T. Kubota*, *H. Ioda*, Яп. пат. 14140 (1972); РЖХим., **1973**, 13C345.
110. *T. Asahara*, Яп. пат. 14747 (1972); РЖХим., **1973**, 12C252.
111. *T. Asahara*, Яп. пат. 14745 (1972); РЖХим., **1973**, 12C250.
112. *И. Мацуда*, *А. Йошицуми*, *К. Акияма*, *Кобунси Ромбунсю*, **31**, № 1, 47 (1974); РЖХим., **1974**, 18C359.
113. *К. Акияма*, *И. Мацуда*, Яп. пат. 30680 (1973); РЖХим., **1974**, 14C361.
114. Франц. заявка 2207160 (1974); РЖХим., **1975**, 15T229.
115. *T. Asahara*, *P. Nakaniisi*, Яп. пат. 14469 (1972); РЖХим., **1973**, 13C377.
116. *J. V. Crivello*, Пат. США 3738967 (1973); Экспр.-инф. «Термост. пластики», **1974**, № 7, 21.
117. Пат. США 3766138 (1973); РЖХим., **1974**, 16C359.
118. Пат. США 3741942 (1973); РЖХим., **1974**, 9C404.
119. *K. Акияма*, *И. Мацуда*, Яп. пат. 17437 (1974); РЖХим., **1975**, 1C328.
120. *J. V. Crivello*, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., **13**, 924 (1972).
121. Пат. США 3855239 (1974); Экспр.-инф. «Термост. пластики», **1975**, № 37, 20.
122. *J. V. Crivello*, *P. C. Juliano*, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., **14**, 1220 (1973).
123. *J. V. Crivello*, *P. C. Juliano*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1819 (1975).
124. Франц. заявка 2146252 (1973); Bull. off. prop. ind., **1973**, № 14.
125. *J. K. Stille*, *Fortsch. Hochpolym. Forschung.*, **3**, 48 (1961); Химия и технол. полим., **1963**, № 3, 80.
126. *Y. Minoura*, *J. Soc. Org. Synth. Chem., Japan*, **22**, № 1, 11 (1964); Химия и технол. полим., **1965**, № 2, 39.
127. *B. B. Коршак*, Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1965.
128. *F. C. De Schryver*, *W. J. Flast*, *G. J. Smets*, *J. Polym. Sci.*, **A1**, 8, 1939 (1970).
129. *G. J. Smets*, *F. C. De Schryver*, Англ. пат. 1278780 (1970); РЖХим., **1973**, 5C394.
130. *R. W. Upsom*, Пат. США 2776232 (1955); С. А., **50**, 6835 (1956).
131. *J. K. Stille*, *Z. Plumner*, *J. Org. Chem.*, **26**, 4026 (1961).
132. *E. A. Kraiman*, Пат. США 2890206 (1959); С. А., **53**, 17572 (1959).
133. *E. A. Kraiman*, Пат. США 2890207 (1959); С. А., **53**, 17572 (1959).
134. *S. W. Chow*, *J. M. Whelan*, Пат. США 2971944 (1961); С. А., **55**, 12941 (1961).
135. *S. W. Chow*, Пат. США 3074915 (1963); РЖХим., **1965**, 7C213.
136. *F. W. Harris*, *J. K. Stille*, *Macromolecules*, **1**, 463 (1968).
137. *F. W. Harris*, *S. O. Norris*, *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 1251 (1972).
138. *F. W. Harris*, *S. O. Norris*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2143, 1973.
139. *J. A. Reeder*, Пат. США 3334071 (1967); РЖХим., **1969**, 4C313.
140. *М. Михайлов*, *Хр. Будевска*, *Орх. Забунова*, *А. А. Берлин*, Докл. Болг. АН, **19**, 803, 1019 (1966).
141. *А. А. Берлин*, *Хр. Будевска*, *М. Михайлов*, *Орх. Забунова*, Высокомол. соед., **B12**, 277 (1970).
142. *I. S. Bradshaw*, Пат. США 336642 (1965); С. А., **69**, 26863 (1968).
143. *D. Bryce-Smith*, *M. A. Hems*, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 19.
144. *I. S. Bradshaw*, Там же, **1966**, 2039.
145. *И. А. Архипова*, *Б. А. Жубанов*, *С. Б. Сайденова*, Изв. АН КазССР, сер. хим., **1972**, № 3, 45.
146. *M. P. Stevens*, *Y. Musa*, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., **12**, № 1, 615 (1971).
147. *Y. Musa*, *M. P. Stevens*, *J. Polym. Sci.*, **A1**, **10**, 319 (1972).
148. *N. Kardush*, *M. P. Stevens*, Там же, **A1**, **10**, 1093 (1972).
149. *J. S. Bradshaw*, *J. Org. Chem.*, **31**, 3974 (1966).
150. *D. Bryce-Smith*, *A. Gilbert*, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 918.
151. *D. Bryce-Smith*, *A. Gilbert*, *Chem. Commun.*, **1968**, 19.
152. *Б. А. Жубанов*, *З. Г. Аккулова*, Высокомол. соед., **B15**, 473 (1973).
153. *Б. А. Жубанов*, *З. Г. Аккулова*, *И. И. Никитина*, Авт. свид СССР № 374349 (1970); Бюл. изобр., **1973**, № 15.
154. *Б. А. Жубанов*, *З. Г. Аккулова*, Изв. АН КазССР, сер. хим., **1974**, № 5, 46.
155. *Б. А. Жубанов*, *З. Г. Аккулова*, сб. Химия и химич. технология, МВ и ССО КазССР, Алма-Ата, **1973**, № 14, 91.
156. *З. Г. Аккулова*, Автореф. канд. дис., Алма-Ата, 1974. Ин-т химических наук АН КазССР.
157. *Б. А. Жубанов*, *З. Г. Аккулова*, Изв. АН КазССР, сер. хим., **1974**, 78.
158. *W. J. Bailey*, *J. Economy*, *M. E. Hermes*, *J. Org. Chem.*, **27**, 3295 (1962).
159. *J. K. Stille*, *T. Anyos*, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 1487 (1964).
- Институт химических наук АН КазССР,
Алма-Ата