

УДК 541.64

ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

А. Л. Русанов, И. Батиров

Обсуждены данные о содержащих в основных цепях макромолекул различные гетероциклические фрагменты полиимидах, которые получают с использованием мономеров, включающих целевые гетероциклические системы, а также заготовки этих систем.

Библиография — 189 ссылок.

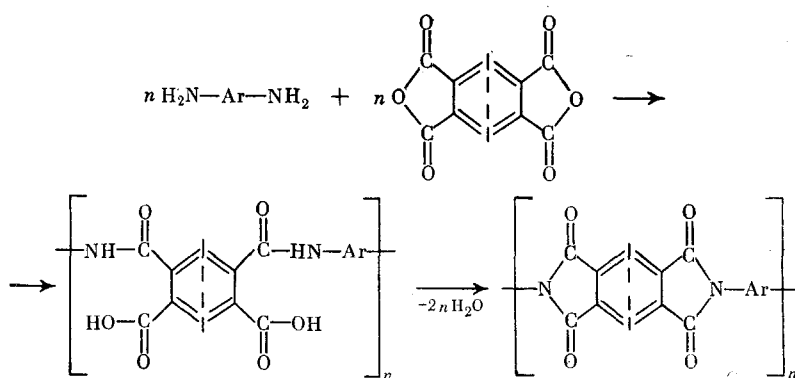
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2418
II. Полиимиды на основе мономеров, содержащих целевые гетероциклические системы	2420
III. Полиимиды на основе мономеров, содержащих заготовки целевых гетероциклических систем	2433

I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие новых областей техники: авиации, космонавтики, электроники и т. д. предъявляет все более высокие требования к полимерам, используемым в этих областях. В частности, все более высокие требования предъявляются к температурам эксплуатации полимерных материалов — на сегодняшний день значительный интерес представляют полимерные материалы, способные к эксплуатации при температурах 300° С и выше. Решение проблемы создания подобных материалов непосредственно связано с разработкой новых термостойких полимеров.

Исследования, проведенные в течение последних 20 лет в СССР и за рубежом, привели к созданию ряда полимеров, имеющих высокие термические и деформационно-прочностные характеристики¹⁻⁹. В ряде представителей новых термостойких полимеров наибольшее распространение получили полигетероарилены — полимеры, содержащие в основных цепях макромолекул ароматические гетероциклы¹⁻¹⁵. Несмотря на большое структурное разнообразие синтезированных полигетероариленов, лишь немногие из них вышли за рамки академических исследований и приобрели промышленное значение. К таким полигетероариленам в первую очередь относятся ароматические полиимиды — продукты взаимодействия ароматических диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот^{16, 17}:



Обычно синтез полиимидов осуществляют путем двухстадийного процесса, включающего взаимодействие исходных соединений в полярных органических растворителях, переработку образующихся форполимеров — полиамидокислот (ПАК), называемых также поли(*o*-карбокси)амидами, в изделия и проведение процесса термической циклизации ПАК с получением изделий из нерастворимых и неплавких полиимидов, не нуждающихся в дополнительной переработке. Подобный метод синтеза полиимидов, определяющий возможность получения изделий из полимеров различного строения, нашел широкое распространение и в настоящее время широко используется для получения полиимидных пленок, волокон, связующих, адгезивов, лаковых покрытий, пластмасс и т. д.^{16, 17}

Большинство известных на сегодняшний день полиимидов было получено на основе карбоциклических ароматических мономеров, однако в последние годы внимание исследователей все в большей степени привлекают полиимиды на основе гетероциклических мономеров.

Большое разнообразие известных гетероциклов предопределило возможность постановки совершенно различных задач, направленных на модификацию свойств полиимидов:

1. Введение высококонденсированных гетероциклических фрагментов дало возможность повысить термо- и теплостойкость полиимидов.

2. Введение гетероциклов, содержащих объемистые боковые заместители, было осуществлено с целью сообщения полиимидам растворимости в органических растворителях^{18–21}.

3. Более высокая устойчивость большинства ароматических гетероциклов к гидролизу и действию нуклеофильных реагентов по сравнению с имидными циклами обусловила возможность использования гетероциклических мономеров со сравнительно высоким молекулярным весом; это привело к снижению содержания имидных циклов на единицу молекулярного веса полимера, что увеличивает гидролитическую устойчивость полиимидов.

Естественно, далеко не каждая из перечисленных выше задач была решена в полной мере, поскольку все указанные подходы являются формальными; тем не менее достигнуты определенные успехи в решении этих проблем.

Введение гетероциклов в полиимиды может быть осуществлено путем использования мономеров, содержащих целевые гетероциклы, а также мономеров, содержащих «заготовки» целевых гетероциклических систем. Каждый из этих способов обладает рядом достоинств и недостатков и заслуживает отдельного рассмотрения.

II. ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦЕЛЕВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Синтез полиимидов с использованием мономеров, содержащих те или иные ароматические гетероциклы, обладает существенным преимуществом перед синтезом на основе мономеров, содержащих «заготовки» аналогичных гетероциклических систем, которое заключается в том, что процессы имидизации (т. е. циклизации с образованием имидного цикла) протекают в более мягких условиях, чем процессы образования других гетероциклических систем; как следствие, подобный путь позволяет получать полимеры с более высокой степенью циклизации^{22, 23}, т. е. с меньшей разнородностью^{24–28}, что позволяет полнее реализовать свойства, заложенные в полимерах этого типа.

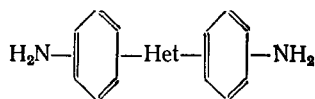
Использованные в большинстве работ гетероциклические мономеры являются однотипными продуктами, полученными в результате схожих реакций. Это положение справедливо также применительно к гетероциклическим диаминам, и, в частности, к диаминам, содержащим азольные и бензазольные циклы, в основу синтеза которых были положены широко используемые в химии полиазолов и полибензазолов реакции^{29–34}.

Простейшими диаминами, содержащими азольные циклы, являются диамины типа

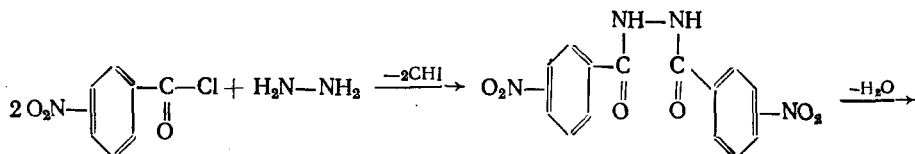


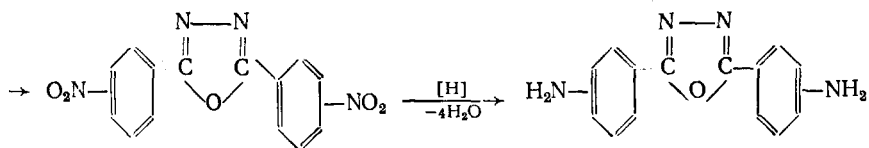
некоторые из которых (Het=1,3,4-оксазол; 1,2,4-триазол; 1,3,4-тиадиазол и др.) привлекли внимание исследователей^{35, 36} в связи с возможностью получения на их основе (при взаимодействии с диангидридом пиразин-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты) полиимидов, не содержащих атома водорода, и вследствие этого обладающих повышенной термостойкостью^{37–39}. Однако низкая основность диаминов подобного типа и склонность пиразин-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты к декарбоксилированию не позволили, согласно^{35, 36}, реализовать подобную возможность. Полученные полиимиды обладали низкими молекулярными весами и содержали значительное количество амидных фрагментов, образующихся в результате декарбоксилирования ПАК; следует отметить, что эти данные^{35, 36} находятся в противоречии с данными работ^{37–39}.

Более однозначные результаты получены при использовании азолсодержащих диаминов типа:



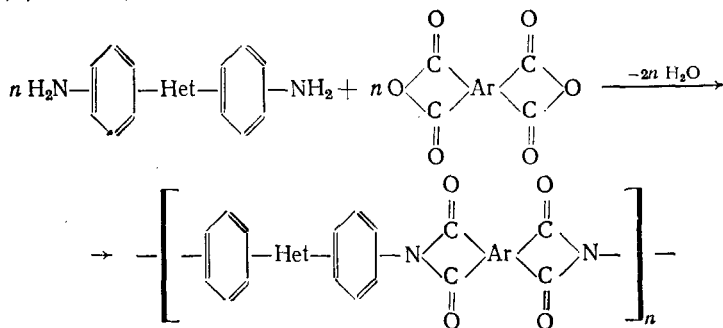
В ряду соединений подобного типа наибольшее распространение получили изомерные 2,5-(диаминофенил)-1,3,4-оксадиазолы^{40–47} и 3,5-(диаминофенил)-4-фенил-1,3,4-триазолы^{41–45, 47}. Первые из этих соединений получаемые в соответствии со следующей схемой⁴⁰





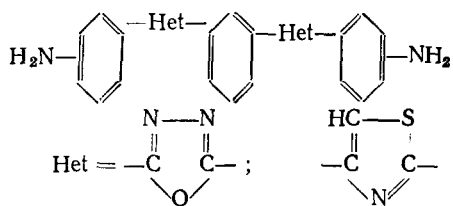
получили наибольшее распространение в силу своей доступности.

Взаимодействием указанных диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот синтезированы поли(о-карбокси)амиды, термическая циклодегидратация которых привела к полиимидам, содержащим 1,3,4-оксадиаazoleные циклы⁴¹⁻⁴⁹:



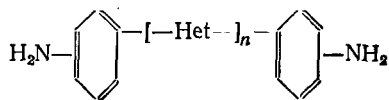
Авторы перечисленных выше работ не приводят данные, относящиеся к основности использованных диаминов, однако величины вязкостных характеристик форполимеров ($\eta_{\text{лог}}=1,0-2,0$) свидетельствуют о высокой реакционной способности используемых соединений. Высокие молекулярные веса полученных ПАК позволили получить на их основе прочные пленки и волокна, термическая имидизация которых приводила к продуктам, не растворимым в органических растворителях и обладающим температурами плавления ($485-520^\circ\text{C}$), близкими к температурам начала деструкции этих полимеров ($500-520^\circ\text{C}$).

Полимеры аналогичного строения, характеризующиеся тем же комплексом свойств, получены рядом других авторов⁵⁰⁻⁵². Эти же группы исследователей осуществили синтез ароматических диаминов, содержащих 1,3,4-оксадиаazoleные⁵¹ и тиаazoleные циклы^{44, 45, 47} общей формулы

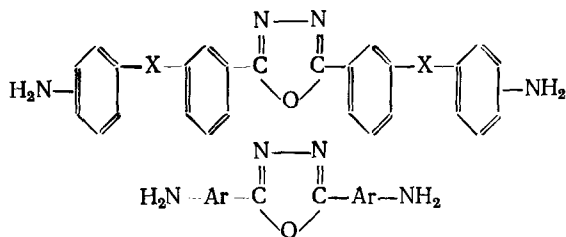


а также полиимидов на их основе. Поскольку подобные диамины менее доступны по сравнению с ди(аминофенил)-1,3,4-оксадиазолами, а полимеры на их основе не обладают заметными преимуществами по сравнению с полиимидами на основе 2,5-(диаминофенил)-1,3,4-оксадиазолов, эти работы дальнейшего развития не получили.

Разнообразные модификации строения диаминов, содержащих 1,3,4-оксадиаazoleные циклы, осуществлены в работах⁵⁰⁻⁵², где были синтезированы диамины типа

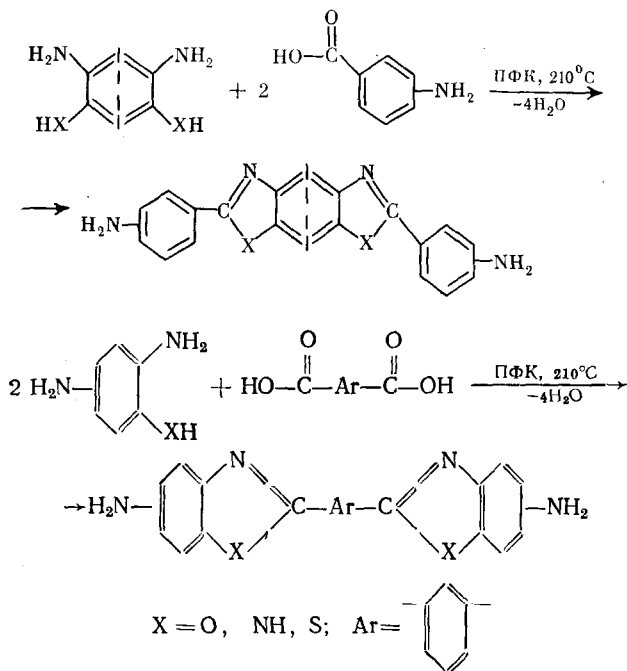


$n=2, 3$; Het = 1,3,4-оксадиазол или другой гетероцикл

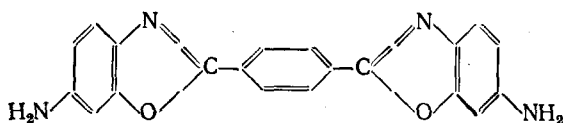


Ar-нафтил, или замещенный фенил и полиимиды на их основе; $X=O, S, CH_2$.

Наряду с перечисленными выше азолсодержащими диаминами симметричного строения синтезирован ряд диаминов, содержащих бенз-азольные циклы. Среди этих соединений наибольшее распространение получили диамины симметричного строения, образующиеся в соответствии с одной из следующих схем ^{40, 53-59} в среде полифосфорной кислоты (ПФК).

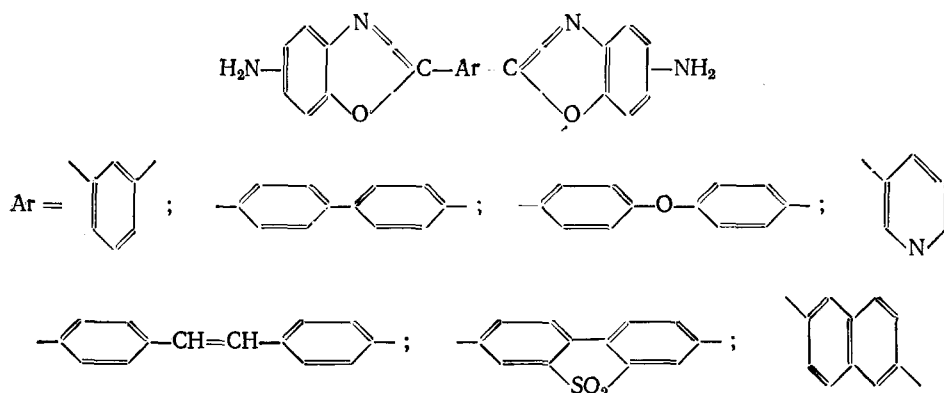


Эти реакции успешно используются для синтеза диаминов, содержащих все три типа наиболее распространенных бенз-азольных циклов — бензоксазол, бензимидазол, бензтиазол, однако в ряду синтезированных мономеров перспективным по мнению некоторых исследователей ⁶⁰, является лишь 2,2-фенилен-бис(5-аминобензоксазол):

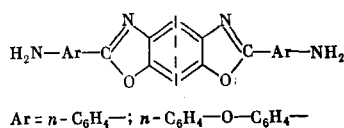


Взаимодействием этого диаминна с диангидридами тетракарбоновых кислот в условиях двухстадийного процесса были получены высокомолекулярные (вязкость раствора форполимеров $\eta_{\text{лог}} = 1,24-1,50$) полибензоксазолимида, образующие прочные эластичные пленки и волокна, причем лучшие результаты получены при использовании диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты^{22, 46, 61}. Полученные полимеры обладали высокими температурами плавления ($560-570^\circ\text{C}$) и температурами начала деструкции в пределах $560-595^\circ\text{C}$ (ДТГА, N_2 , $\Delta T = 15^\circ\text{град/мин}$).

Полимеры, обладающие сравнимыми термическими характеристиками, получены на основе ряда других бензоксазолсодержащих диаминов общей формулы:

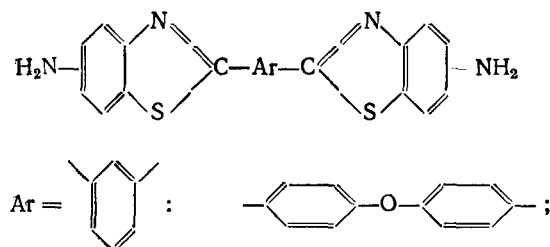


Симметричные бензоксазолсодержащие диамины, являющиеся производными бис(*o*-аминофенолов) и отвечающие общей формуле,



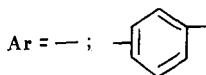
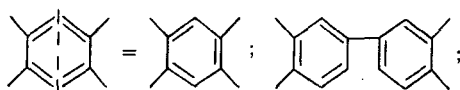
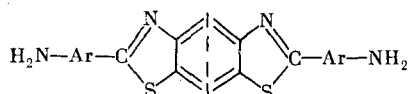
успешно использованы рядом авторов^{22, 62-68} для получения полиимидов, незначительно отличающихся по своим характеристикам от рассмотренных выше полимеров.

Значительно менее доступными по сравнению с бензоксазолсодержащими диаминами представляются соединения, содержащие бензтиазольные циклы. Соединения этого типа, отвечающие общей формуле

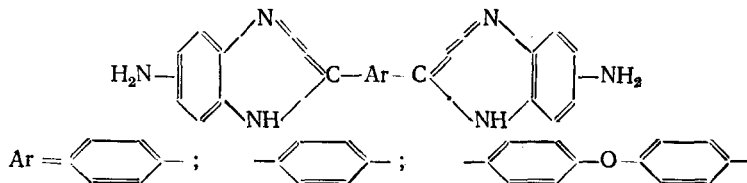


использовали Престон с сотр.^{22, 46, 60} для получения полиимидов на основе пиромеллитовой и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот. Согласно⁶⁹, от введения бензтиазольного цикла в основные цепи макромолекул можно было бы ожидать значительного повышения термостойкости рассматриваемых систем, однако полученные бензтиазолсодержащие полиимиды не отличались от своих бензоксазолсодержащих аналогов²²; поэтому бензтиазолсодержащие диамины приведенной выше структуры не получили значительного распространения в синтезе полиимидов.

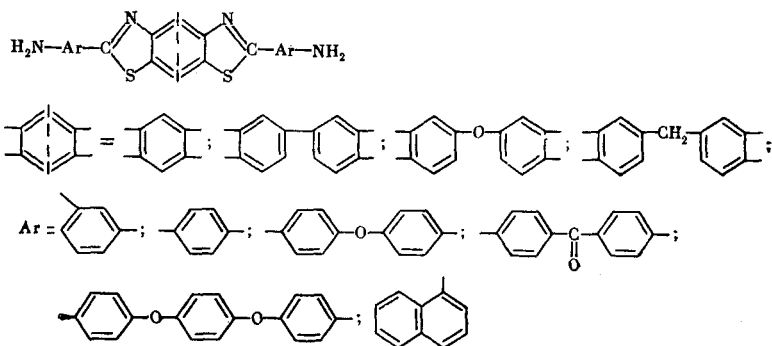
Все сказанное справедливо и по отношению к бензтиазолсодержащим диаминам общей формулы^{22, 61, 70}:



В ряду бензтиазолсодержащих ароматических диаминов наибольшее внимание исследователей привлекли соединения, содержащие бензимидазольные циклы. Диамины общей формулы



получили сравнительно небольшое распространение⁵⁰, тогда как продукты базирующиеся на бис(о-фенилендиамин)ах и отвечающие общей формуле



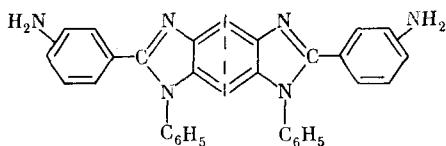
были использованы для синтеза полиимидов рядом отечественных и зарубежных исследователей^{44, 45, 47, 49, 55, 57–59, 68, 71–74}.

Детальное исследование полиимидов на основе бензимидазолсодержащих диаминов⁵⁵ показало, что в классических условиях двухстадийного синтеза ароматических полиимидов, т. е. при прибавлении твердого диангидрида к раствору диамина, образуются высокомолекулярные

пленкообразующие ПАК ($\eta_{\text{пор}}=0,48-3,3$). Термической имидизацией полученных пленок при $280-320^\circ\text{C}$ получены полиимидные пленки, обладающие сравнительно высокими разрывными прочностями ($1225-1900 \text{ кг/см}^2$), но низкими разрывными удлинениями ($1,5-3,8\%$).

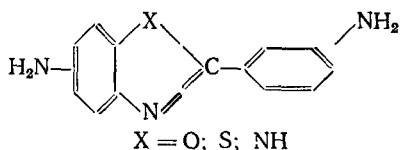
Исследование термостойкости полученных полиимидов методом ДТГА (воздух, $\Delta T=5 \text{ град/мин}$) показало, что потери веса, соответствующие 15% , наблюдаются в области температур $620-630^\circ\text{C}$; следует, однако, отметить, что столь высокие термические характеристики бензимидазолсодержащих полиимидов находятся в противоречии с данными работы ⁴⁵.

Коршаком с сотр.⁷⁵ осуществили синтез ряда симметричных диаминов, содержащих N-фенилбензимидазольные циклы:



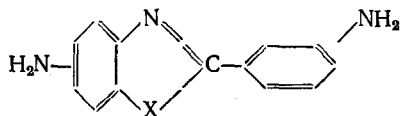
Взаимодействием этих диаминов с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот в условиях одно- и двухстадийной полициклоконденсации получены полиимиды, содержащие N-фенилбензимидазольные циклы ⁷⁶⁻⁷⁹. В отличие от рассмотренных выше полиимидов, которые получали из диаминов, содержащих незамещенные бензимидазольные циклы, эти полимеры в большинстве своем растворимы в органических растворителях, что позволяет перерабатывать их в изделия на конечной стадии. Полученные в ⁷⁶⁻⁷⁹ полимеры обладали высокими вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{пр}}=0,2-2,00$), что обуславливает возможность получения на их основе пленок, обладающих интересными электрофизическими свойствами ⁷⁶. Синтезированные полиимиды в условиях ДТГА ($\Delta T=5 \text{ град/мин}$, воздух) теряли в весе 10% при $520-550^\circ\text{C}$ и имели температуры размягчения от 300 до 540°C в зависимости от строения.

Наряду с симметричными бензазолсодержащими диаминами значительное внимание исследователей привлекли несимметричные диамины, содержащие бензоксазольные, бензимидазольные и бензтиазольные циклы ^{51, 80, 81}.



Взаимодействием несимметричных диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот в условиях двухстадийного процесса получены бензазолсодержащие полиимиды ^{51, 74, 80, 82-86}.

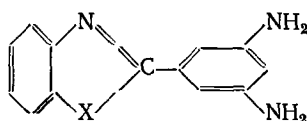
В отличие от рассмотренных ранее симметричных диаминов, соединения общей формулы



содержат не эквивалентные по нуклеофильности аминогруппы, что определяет возможность получения на их основе полимеров с ограниченной

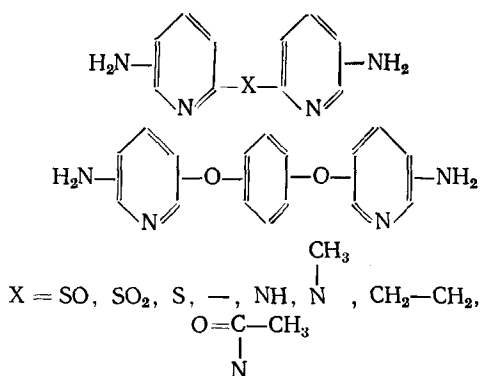
упорядоченностью⁸², немногочисленные сведения имеющиеся в литературе⁸⁷, свидетельствуют о сравнительно невысокой основности подобных соединений, достаточной тем не менее для получения на их основе ПАК с довольно высокими вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{лог}} = 0,6-2,5$). Конечные структуры — полиимиды, содержащие бензазольные циклы, несмотря на неупорядоченность их структуры практически не отличаются от полиимидов, полученных на основе симметричных бензазолсодержащих диаминов: их температуры плавления лежат в области 540—575°С, а температуры начала разложения в области 525—575°С (ДТГА, N_2 , $\Delta T = 15$ град/мин).

Полиимиды на основе перечисленных выше бензазолсодержащих диаминов симметричного и несимметричного строения содержат бензазольные гетероциклы в основных цепях макромолекул; это определяет нерастворимость большинства этих полиимидов в органических растворителях. В том случае, когда бензазольный цикл вводится в качестве боковой группировки в макромолекулярные цепи полиимидов, что достигается путем использования диаминов специфического строения^{51, 88}



создается предпосылка для сообщения полиимидам растворимости в органических растворителях, хотя сведения, относящиеся к реализации этой возможности, в литературе отсутствуют.

Несколько менее систематизированным исследованиям подверглись полиимиды на основе диаминов, содержащих шестичленные ароматические гетероциклы. Простейший из подобных диаминов — 2,6-диаминопиридин привлек внимание ряда исследовательских групп^{35, 36, 89-91}; однако низкая нуклеофильность второй аминогруппы ($pK_{a2} = 1,67$) этого соединения явилась серьезным препятствием для получения на его основе полимеров высокого молекулярного веса. Менее доступные, но более нуклеофильные по сравнению с 2,6-диаминопиридином мономеры бипиридинного ряда, отвечающие структурным формулам

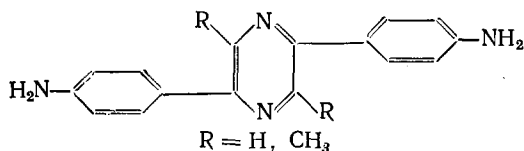


были использованы для получения полиимидов^{92, 93}. Относительно высокая нуклеофильность подобных диаминов позволила получить при их взаимодействии с диангидами пиромеллитовой и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в ДМСО высокомолекулярные ($\eta_{\text{лог}}$ до 2,26) пленкообразующие

ПАК, циклизацией которых в вакууме при 190—200°С в течение 2—2,5 час получены полиимиды.

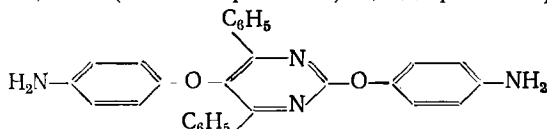
Интересно отметить тот факт, что согласно данным работы⁹², введение гетероатомов в ароматические циклы существенно повышает растворимость полиимидов в органических растворителях. Полиимиды, полученные из бипиридилсодержащих диаминов, включающих в качестве группы X сульфидный, сульфоксидные или сульфоновые фрагменты, хорошо растворимы в диметилацетамиде (ДМАА) и *m*-крезоле. В то же время термостойкость подобных полиимидов значительно ниже термостойкости их карбоциклических аналогов. Возможно, эти свойства пиридилсодержащих полиимидов обусловлены слишком мягкими условиями имидизации, не приводящими к высокой степени завершенности этого процесса.

Ряд пиразинсодержащих диаминов общей формулы



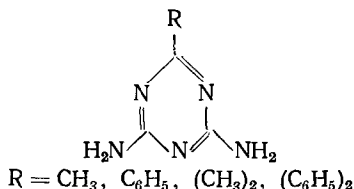
а также изомерные соединения использованы в⁹⁴ для получения полиимидов в условиях двухстадийной полициклоконденсации. В ДМАА при 20°С получены ПАК с логарифмическими вязкостями 0,22—1,86, причем наиболее высокомолекулярные из них обладали пленкообразующими свойствами. Термическая имидизация этих продуктов при 250—270°С приводила к получению полиимидов, растворимых только в серной и метилсерных кислотах и претерпевающих 5%-ные потери веса (ДТГА, N₂, $\Delta T = 5$ град/мин) при 485—595°С.

Полиимиды, растворимые в амидных растворителях, получены⁹⁵ при взаимодействии 2,5-бис(4-аминофенокси)-4,6-дифенилпириимидина



с рядом диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот. Синтезированные полиимиды обладают аномально низкой термостойкостью — их температуры разложения не превышают 310°С.

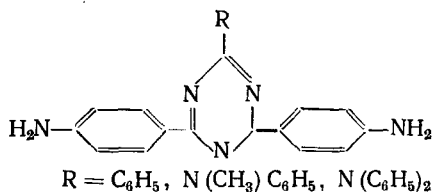
Значительное внимание исследователей привлекли полиимиды на основе диаминов, содержащих симметричные триазиновые циклы. Простейшие из соединений этого ряда — продукты, отвечающие общей формуле



обладают, согласно данным^{35, 36}, сравнительно низкой нуклеофильностью по второй аминогруппе ($pK_{a2} = 1,90$), что препятствует получению на основе этих соединений полиимидов с высокими молекулярными весами^{35, 36, 96, 97}. Тем не менее синтез полиимидов был успешно осуществлен в результате двухстадийного взаимодействия указанных соединений с диангидридами пиромеллитовой и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой

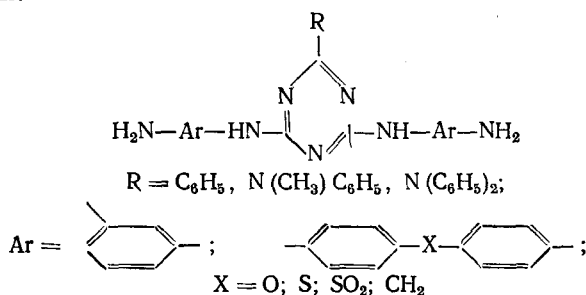
кислот, в результате чего были получены полиимиды, начинающие де-структурироваться, согласно данным ДТГА⁹⁸, при 390—420°С на воздухе и при 440—460°С в N₂.

Триазинсодержащие диамины общей формулы



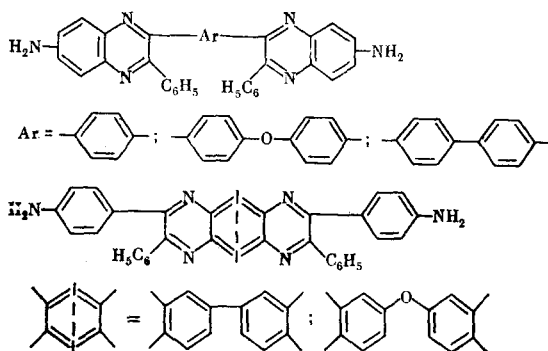
были использованы^{98, 99} для получения высокомолекулярных пленкообразующих полиимидов, обладающих высокой термо- и огнестойкостью.

Аналогичные результаты были достигнуты рядом исследователей¹⁰⁰⁻¹⁰³, которые использовали для получения полиимидов диамины общей формулы:



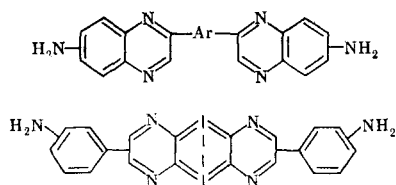
Наличие в рассмотренных выше триазинсодержащих диаминах объемистых боковых заместителей определяет принципиальную возможность сообщения целевым полиимидам растворимости в органических растворителях; однако о реализации подобной возможности сообщают лишь некоторые из авторов^{96, 100, 101}.

Значительно более однозначное влияние введения объемистого заместителя в молекулу диамина на растворимость полиимидов прослежено в работах Коршака с сотр.¹⁰⁴⁻¹⁰⁷, которые осуществляли синтез полиимидов на основе диаминов, содержащих хиноксалиновые циклы¹⁰⁷⁻¹⁰⁹:

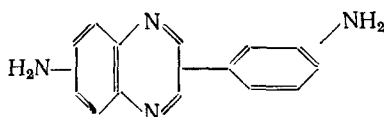


Широкий набор диаминов позволяет варьировать свойства целевых полиимидов¹⁰⁵, сочетающих высокую термостойкость с растворимостью в м-крезоле, N-метил-2-пирролидоне, смеси тетрагидроэтан: фенол (3:1).

Определяющее влияние наличия фенильного заместителя на растворимость полиимидов подтверждается тем обстоятельством, что полиимиды на основе симметрично построенных диаминов, содержащих незамещенные хиноксалиновые циклы^{110, 111},

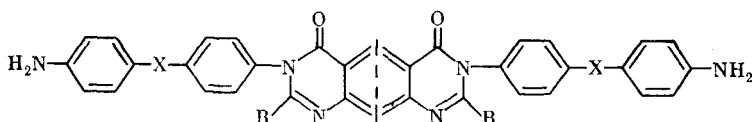


а также несимметричных диаминов общей формулы^{77, 110-112}



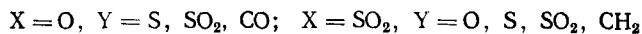
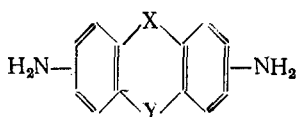
не растворимы в органических растворителях.

Результаты, подтверждающие эффект увеличения растворимости целевых полиимидов, под влиянием боковых групп, содержащихся в диаминах, получены и при использовании в качестве исходных соединений хиназолоносодержащих диаминов¹¹²⁻¹¹⁵ общей формулы:



Полиимиды, полученные на основе подобных диаминов, растворялись в *m*-крезоле и обладали термическими характеристиками, сравнимыми с характеристиками обычных полиимидов.

В ряду диаминов, содержащих высококонденсированные гетероциклы (трициклические и тетрациклические системы), наибольшее внимание исследователей привлекли соединения общей формулы:



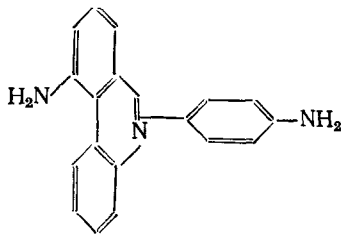
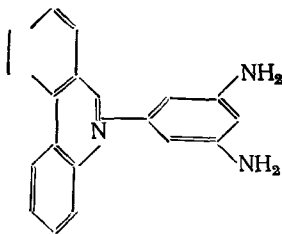
Взаимодействием диаминофеноксантина с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот получены полиимиды¹¹⁶⁻¹¹⁸, обладающие более высокой термостойкостью по сравнению с полиимидами на основе 4,4'-диаминодифенилоксида¹¹⁸.

Полипиромеллитимиды¹¹⁹, полученные при использовании в качестве исходного соединения 2,7-диаминоксантина, претерпевают заметные потери веса (в условиях ДТГА) только при 500°С.

Высокомолекулярные пленкообразующие полиимиды синтезированы двухстадийным взаимодействием диаминоциклосульфонов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот¹²⁰.

Весьма высокими термическими характеристиками обладают и полиимиды на основе ароматических диаминов, содержащих фенантридино-

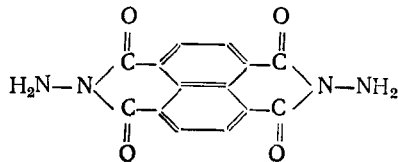
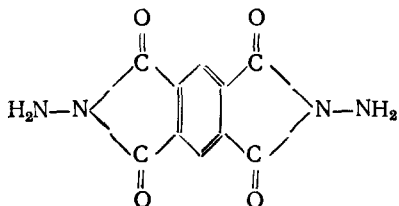
вые циклы ^{121—124}:



Интересно отметить, что полиимиды, полученные на основе фенантридин-содержащих диаминов, не растворялись в органических растворителях, независимо от расположения гетероцикла (в основной цепи или в виде боковой группы), а также от способа проведения имидизации.

Попытки использовать в качестве мономера 3,9-акридин ⁹¹ не привели к получению высокомолекулярных полимеров вследствие низкой нуклеофильности этого мономера.

В ряду гетероциклических диаминов особый интерес составляют мономеры, содержащие имидные циклы, поскольку при соответствующем подборе этих соединений можно было надеяться получить макромолекулы, состоящие только из имидных циклов. Попытка создания подобных структур была предпринята Дайн-Хартом ¹²⁵, использовавшим для синтеза полиимидов N,N'-диамино(пиромеллитимид) и N,N'-диамино(тетракарбоксинафталдиимид):

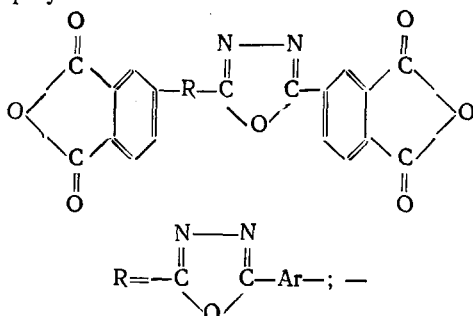


Попытка синтеза высокомолекулярных полиимидов закончилась неудачей, однако даже при условии решения проблемы синтеза высокомолекулярных перерабатываемых полимеров такого типа целесообразность развития этого направления представляется дискуссионной вследствие слабости связей N—N, входящих в основные цепи макромолекул.

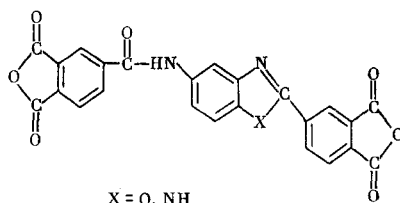
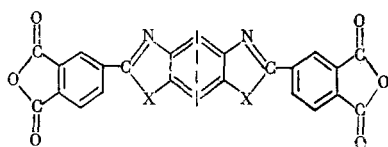
Структурный набор диангидридов гетероциклических ароматических тетракарбоновых кислот, использованных для синтеза полиимидов, выглядит значительно беднее по сравнению с набором рассмотренных выше гетероциклических диаминов. В ряду диангидридов тетракарбоновых кислот, являющихся производными простейших ароматических гетероциклов, внимание исследователей привлекли диангидриды фуран-2,3,4,5-тетракарбоновой ¹²⁶ и тиафен-2,3,4,5-тетракарбоновой кислот ^{100, 126, 132}, однако свойства полиимидов на основе этих мономеров детально исследованы не были.

В ряду азолсодержащих диангидридов тетракарбоновых кислот значительное распространение получили только 1,3,4-оксадиазолсодержа-

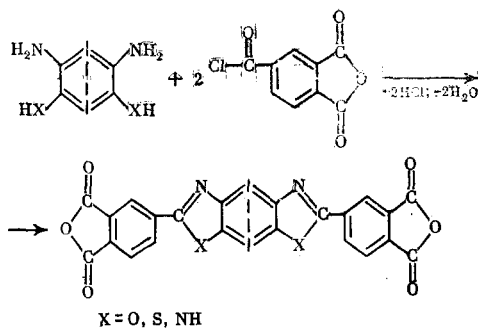
щие соединения формулы ^{44, 133-135}



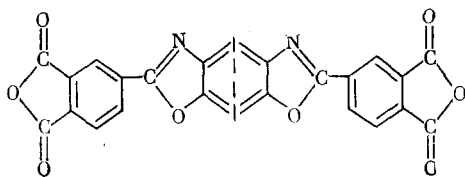
а в ряду бензазолсодержащих диангидридов — соединения, отвечающие общим формулам ¹³⁸⁻¹³⁹:



В большинстве случаев диангидриды тетракарбоновых кислот, содержащих азольные и бензазольные гетероциклы, могут быть получены взаимодействием тетра- или трифункциональных нуклеофильных соединений с 4-хлорформил(фталевым ангидридом) ¹⁴⁰:



Наибольшее распространение получили диангидриды, содержащие бензоксазольные циклы ¹⁴⁰, и в частности, соединения формулы



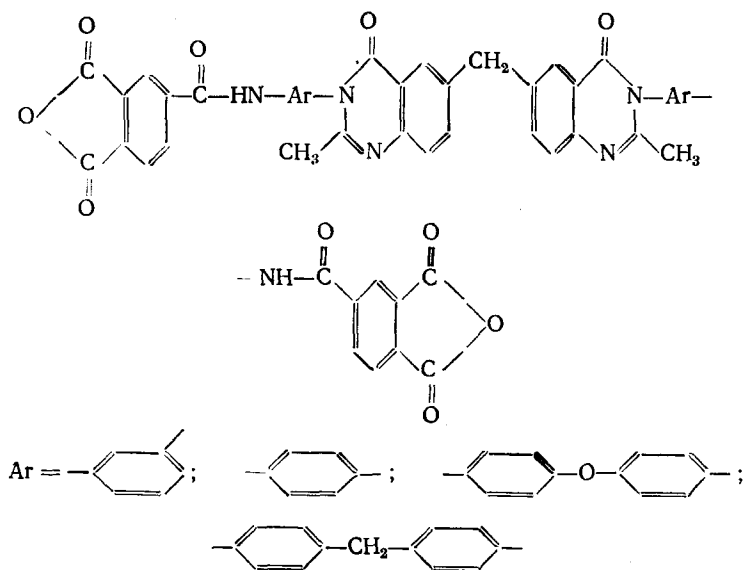
на основе которых при взаимодействии с 4,4'-диаминодифенилоксидом в условиях низкотемпературной поликонденсации были получены ПАК, для которых $\eta_{\text{лог}} \geq 0,4$; полибензоксазолиниды, полученные термообработкой ПАК при 200—380° С в вакууме в течение 1 часа, обладали высокими термическими характеристиками.

Полибензоксазолиmidные пленки имеют высокие прочностные характеристики длительно сохраняющиеся при 300° С. Изучение устойчивости полибензоксазолиmidов к действию щелочей показало, что при кипячении в течение 30 мин с 10%-ными водными растворами едкого натра пленки практически не менялись, заметно превосходя по химической устойчивости обычные полиимидные пленки.

В ряду диангидридов ароматических гетероциклических тетракарбоновых кислот содержащих шестичленные гетероциклы, подробно исследованы диангидриды 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновой^{126, 141} и 2,3,5,6-пирозинтетракарбоновой кислот^{35-39, 90, 100, 126, 127-131, 142-146}. Второй из этих диангидридов привлек к себе внимание значительного числа исследователей в связи с принципиальной возможностью его использования для получения безводородных полиимидов, хотя, как было отмечено выше, проблема реализации этой идеи остается открытой.

Диангидриды тетракарбоновых кислот, содержащие замещенные симметричные триазиновые циклы^{99, 147, 148} были, по аналогии с диаминами, содержащими идентичные фрагменты, использованы для получения полиимидов, растворимых в органических растворителях^{99, 147, 148}.

Взаимодействием диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих замещенные хиразолоновые циклы и амидные группы, отвечающих общей формуле

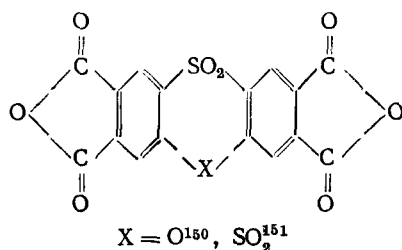


с различными ароматическими диаминами получены полиимиды, включающие амидные и хиразолоновые группировки¹⁴⁹; эти полиимиды растворимы в *m*-крезоле, но обладали несколько меньшей термостойкостью по сравнению с полиимидами, полученными на основе хиразолоносодержащих диаминов¹¹³⁻¹¹⁵.

Рядом исследователей^{150, 151} были предприняты попытки использовать для синтеза полиимидов диангидриды тетракарбоновых кислот, со-

держашие высококонденсированные (три- и полициклические) гетероциклы. Введение подобных фрагментов обычно имеет целью повышение тепло- и термостойкости полиимидов, что, однако, достигается не во всех случаях.

При использовании в качестве исходных соединений продуктов общей формулы



в условиях двухстадийных процессов получены полиимиды, образующие эластичные прочные пленки и, согласно патентным данным ¹⁵¹, устойчивые до 440° С.

Рассмотренные выше процессы синтеза полимеров на основе мономеров, содержащих гетероциклические звенья, обладают не только существенными достоинствами (см. стр. 2418), но и значительными недостатками. К последним относятся:

1) повышенная жесткость ПАК, содержащих некоторые (особенно высококонденсированные) гетероциклы, которая препятствует хорошей растворимости и перерабатываемости в изделия этих форполимеров;

2) пониженная реакционная способность некоторых мономеров, содержащих ароматические гетероциклические звенья, что не позволяет получать на основе этих соединений высокомолекулярные полимерные продукты.

Наличие указанных недостатков метода определило интерес исследователей к использованию в качестве исходных соединений для синтеза полиимидов мономеров, содержащих «заготовки» целевых гетероциклических систем.

III. ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАГОТОВКИ ЦЕЛЕВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Простейшие диамины этого ряда, содержащие «заготовки» 1,3,4-оксадиазольного цикла ⁵¹ — гидразидные фрагменты получены взаимодействием хлорангидридов и гидразидов изомерных нитробензойных кислот с последующим мягким восстановлением ди(нитроарил)гидразидов.

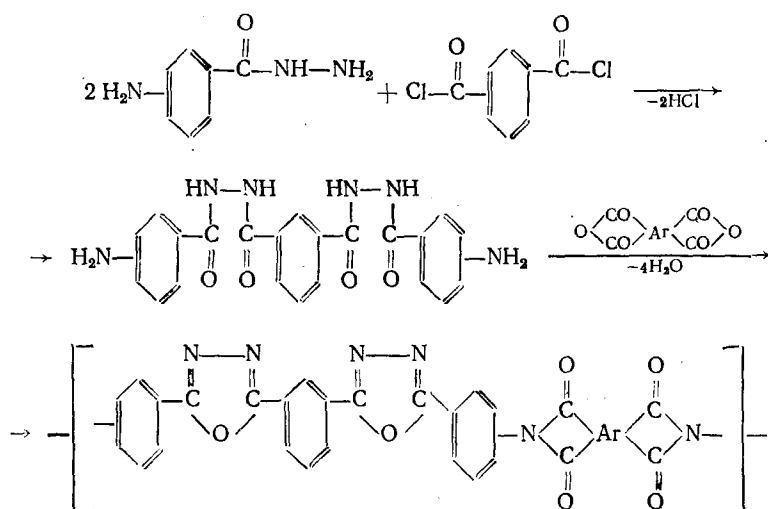
При использовании в качестве сомономеров гидразидов нитробензойных кислот дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот (с последующим восстановлением нитрогрупп) получены диамины с двумя гидразидными группами ^{51, 152}. Взаимодействием этих соединений с диангидридами пиромеллитовой и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот в среде ДМАА синтезированы содержащие гидразидные группы ПАК, термообработка которых приводила к получению упорядоченных сополиимидо-1,3,4-оксадиазолов ^{51, 152}.

Содержащие гидразидные фрагменты ПАК обладали довольно высокими вязкостными характеристиками растворов ($\eta_{\text{лог}} = 0,53 - 0,92 \text{ дл/г}$),

что определяло возможность получения на их основе прочных и эластичных пленок. Нагревание полимеров при 150°С приводило к их имидизации и к образованию полиимидогидразидов, а прогрев при более высоких (до 325°С) температурах — к циклизации гидразидных фрагментов в 1,3,4-оксадиазольные.

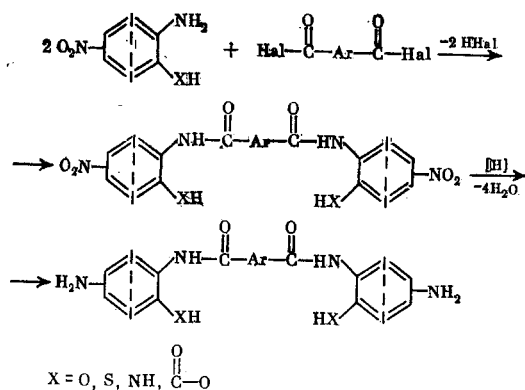
Исследование термостойкости простых сополиоксадиазолимидов, содержащих две имидные группы на одну оксадиазольную, показало, что они сравнимы с лучшими полиимидными структурами, тогда как полимеры, имеющие одинаковое количество имидных и оксадиазольных циклов, были менее термостойки⁵¹.

Несколько иной подход к синтезу диаминов, содержащих гидразидные фрагменты, выбрал Престон^{153, 154}, который использовал различие в нуклеофильной реакционной способности аминной и гидразидной групп *п*-аминобензгидразида. Полученные таким образом диамины, содержащие два гидразидных фрагмента, могут быть непосредственно введены в реакцию с диангидами тетракарбоновых кислот.

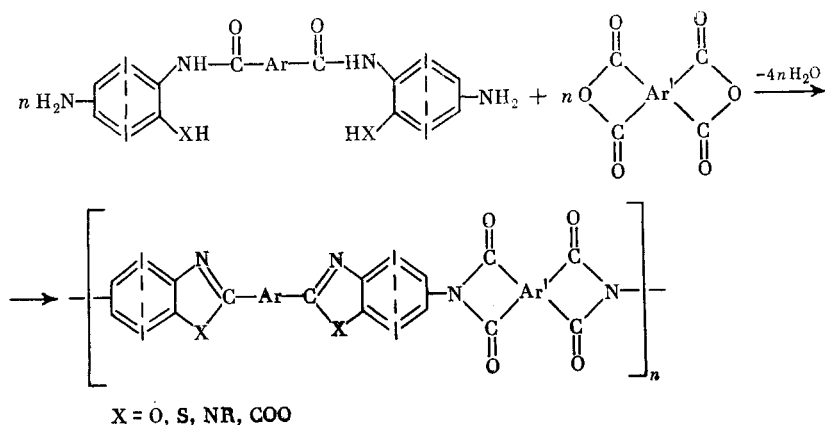


Строение получающихся диаминов в данном случае менее однозначно, чем при использовании нитропроизводных — по-видимому, взаимодействие хлорангидридных групп частично может протекать и по аминогруппе аминобензгидразида с образованием в целевых сополиимидо-1,3,4-оксадиазолах амидных и амидоимидных фрагментов, что негативно отражается на различных характеристиках этих систем.

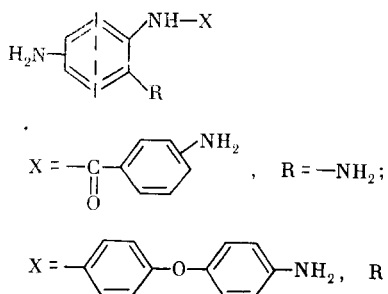
Общий подход к синтезу диаминов симметричного строения, включающих «заготовки» бензасольных и бензоксазиновых циклов, был предложен Курихарой с сотр.¹⁵⁵, которые осуществили взаимодействие содержащих различные заместители нитроаминов с дигалогенангидридами дикарбоновых кислот и восстановление образующихся динитросоединений до соответствующих диаминов.



Взаимодействием полученных диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот с последующей термообработкой образующихся форполимеров синтезированы полиимиды, содержащие в основных цепях макромолекул бензоксазольные, бензтиазольные, бензимидазольные и бензоксазиноновые циклы:



Несимметричные диамины, содержащие «заготовки» бензимидазольных и N-фенилбензимидазольных циклов использованы¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ для полу-



чения пленко- и волокнообразующих полиимидов, содержащих имидазольные и N-фенилбензимидазольные циклы.

Значительно большее количество исследований было направлено на синтез полиимидов на основе диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих «заготовки» различных, в первую очередь азольных и бензазольных гетероциклов. Широкое развитие этого направления обусловлено прежде всего тем обстоятельством, что исходные соединения могут

быть получены стандартным путем — взаимодействием различных тетрафункциональных соединений, нашедших применение в химии полиазолов^{29–32}, с 4-хлороформил(фталевым ангидридом), который является производным доступной тримеллитовой кислоты¹⁴⁰.

Диангидриды, содержащие ацилоамидоксимные фрагменты — «заготовки» 1,2,4-оксадиазольных циклов, получены взаимодействием *бис*(амидоксимов) дикарбоновых кислот с 4-хлороформил(фталевым ангидридом). Взаимодействие этих соединений с ароматическими диаминами в условиях двухстадийной полициклоконденсации привело к полиимидам с 1,2,4-оксадиазольными циклами^{159, 160}.

Полиимиды, содержащие изомерные 1,3,4-оксадиазольные циклы, более термостойкие по сравнению с 1,2,4-оксадиазольными циклами, получены взаимодействием дигидразидов дикарбоновых кислот с 4-хлороформил(фталевым ангидридом); реакцией полученных таким путем диангидридов, имеющих гидразидные группы, с диаминами и термической циклизацией образующихся сополигидразидаминокислот¹⁶¹ синтезированы сополимидо-1,3,4-оксадиазолы.

Большой цикл работ посвящен синтезу диангидридов, содержащих «заготовки» бензасольных и бензоксазиноновых циклов^{162–166}. Взаимодействием этих диангидридов с ароматическими диаминами получены высокомолекулярные ($\eta_{\text{лог}}$ до 1,9) ПАК, содержащие «заготовки» бензасольных и бензоксазиноновых циклов; при последующей термообработке при 250–400°С эти ПАК были превращены в полиимиды, которые содержали бензоксасольные^{137, 162–175}, бензтиазольные^{162–166, 174}, бензоксазиноновые^{162–166, 175}, а также незамещенные^{162–166, 176, 177} и N-замещенные¹⁷⁸, бензимидазольные циклы.

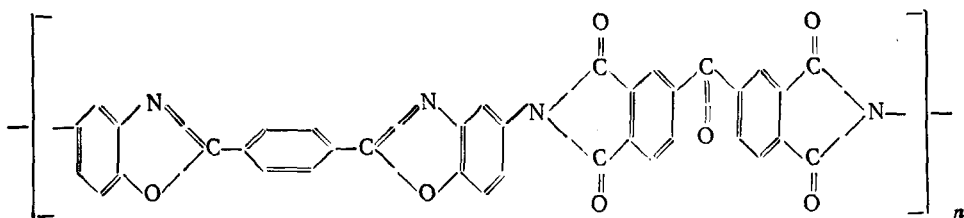
Наиболее гладко протекает процесс получения полибензоксазолиминов, что объясняется легкостью селективного ацилирования *бис*-(*о*-аминофенолов) 4-хлорформил(фталевым ангидридом), тогда как ацилирование этим соединением *бис*-(*о*-фенилендиаминов) и *бис*-(*о*-аминотиофенолов) сопровождается побочными реакциями и, в конце концов, гелеобразованием. Более совершенная структура полибензоксазолиминов определяет и их более высокие термические характеристики по сравнению с остальными системами.

Ряд исследований был направлен на создание сополимеров на основе смесей традиционных диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с диангидридами, содержащими «заготовки» бензимидазольного¹⁷⁹, бензтиазольного¹⁸⁰ и бензоксазинового¹⁸¹ цикла.

Заслуживает внимание то обстоятельство, что почти все реакции с использованием диангидридов, содержащих «заготовки» азольных, бензасольных и бензоксазиноновых циклов, осуществлены без выделения указанных диангидридов из реакционных смесей; подобный подход несомненно представляет значительный интерес, поскольку позволяет исключить трудоемкие и дорогостоящие процессы выделения и очистки мономеров, и следовательно, упростить технологический процесс синтеза полимеров, а также снизить стоимость последних. Очевидно, подобный подход заслуживает самого широкого развития, особенно в тех случаях, когда реакции синтеза мономеров протекают с высокой селективностью и приводят к получению однородных исходных соединений, а не смеси продуктов, содержащих различные функциональные группы.

Критическое рассмотрение изложенного выше материала свидетельствует о том, что подавляющее большинство исследований в области полиимидов, получаемых на основе гетероциклических мономеров или мономеров, содержащих «заготовки» целевых гетероциклов, носит характер чисто синтетических работ. Несмотря на наличие многочисленных

указаний (особенно в патентах) о возможности получения на основе подобных полимеров широкого набора всевозможных материалов, конкретные данные, относящиеся к свойствам полученных изделий, весьма немногочисленны. Наиболее детально рассмотрены свойства материалов, полученных из полиимидов, которые содержат азольные и бензазольные циклы, вводимые в эти полимеры в составе исходных диаминов. В частности, армированные пластики, полученные с использованием полиимидов на основе диаминов, содержащих 1,3,4-оксадиазольные и бензимидазольные циклы, детально изучены в работе^{182, 183}. Еще более детально рассмотрены свойства изделий на основе полиимидов, полученных из диаминов с бензоксазольными циклами. В частности, из полиимидов



синтезированного взаимодействием бензоксазолсодержащего диамина с диангидридом 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, получены волокна¹⁸⁴⁻¹⁸⁹, превосходящие по устойчивости к термоокислительной деградации волокна из поли(*n, n'*-оксидифениленпиромеллитимида)¹⁸⁶ и полипиромеллитимида на основе 2,5-ди(*n*-аминофенил)-1,3,4-оксадиазола¹⁸⁷; сополибензоксазолиимидные волокна проявляют уникальную способность к сохранению приемлемых прочностных характеристик при увеличении температуры до 500°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
2. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970.
3. А. Г. Фрейзер, Вискоотермостойкие полимеры, «Химия», М., 1971.
4. Х. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, «Химия», М., 1972.
5. И. Е. Кардаш, Э. Н. Телишев, Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 3. ВИНТИ, М., 1971, стр. 3.
6. High-Temperature Polymers, ed. C. L. Segal, Marcel Dekker, N. Y., 1967.
7. G. F. Pezdirtz, N. J. Johnston, В кн. Chemistry in Space Research, ed. R. Landel, A. Rembaum, Elsevier, N. Y., 1973.
8. R. J. Cotter, M. Matzner, Ring-Forming Polymerization. Acad. Press, N. Y.—London, 1972, part B-1.
9. R. J. Cotter, M. Matzner, Там же, part B-2.
10. A. D. Delman, J. Macromol. Sci.-Rev., C2(1), 153 (1968).
11. W. W. Wright, W. A. Lee, Progress in High Polymers, 2, 189 (1968).
12. I. I. Jones, J. Macromol. Sci.-Rev., C2(2), 303 (1968).
13. I. I. Jones, Chem. Brit., 6, 251 (1970).
14. C. S. Marvel, J. Macromol. Sci.-Rev., C13(2), 219 (1975).
15. Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 42, 1854 (1973).
16. Н. А. Аброва, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», Л., 1968.
17. С. Е. Sroog, J. Polymer Sci., Macromol. Rev., 11, 161 (1976).
18. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Пластич. массы, 1978, № 3, 9.
19. В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225 (1973).
20. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, Ya. S. Vygodskii, J. Macromol. Sci. Rev., C11(1), 45 (1974).
21. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 7, ВИНТИ, М., 1975, стр. 14.
22. J. Preston, W. F. DeWinter, W. B. Black, J. Polym. Sci., A-1, 7, 283 (1969).
23. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Зияд Тарик Аль-Хайдар, А. И. Павлов, Высокомол. соед., A13, 971 (1971).

24. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695 (1973).
25. В. В. Коршак, Высокомолекул. соед., A15, 298 (1973).
26. V. V. Korshak, Acta Chem. Sci. Hungar., 81, 345 (1974).
27. В. В. Коршак, Высокомолекул. соед., A19, 1179 (1977).
28. В. В. Коршак, Разнозвенность полимеров, «Наука», М., 1977.
29. А. А. Изынеев, М. М. Тепляков, В. Г. Самсонова, А. Д. Максимов, Успехи химии, 36, 2090 (1967).
30. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, в сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1969, стр. 198.
31. V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, St. cerc. chim., 18, 221 (1970).
32. V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, J. Macromol. Sci.-Rev., C5 (2), 409 (1971).
33. Е. С. Кронгауз, Докт. дис., ИХЭОС АН СССР, М., 1968.
34. J. P. Critchley, Progr. Polym. Sci., 2, 47 (1970).
35. G. B. Vaughan, J. C. Rose, G. P. Brown, Polymer Prepr., 11, 339 (1970).
36. G. B. Vaughan, J. C. Rose, G. P. Brown, J. Polymer Sci., A-1, 9, 1117 (1971).
37. S. S. Hirsch, Франц. пат. 1150601 (1968); С. А., 71, 51178 (1969).
38. S. S. Hirsch, Polymer Prepr., 8, 1155 (1967).
39. S. S. Hirsch, J. Polymer Sci., A-7, 15 (1969).
40. J. Preston, J. Heterocycl. Chem., 2, 441 (1965).
41. J. Preston, Polymer Prepr., 6, 42 (1965).
42. J. Preston, Бельг. пат. 650979 (1964).
43. J. Preston, Нидерландск. пат. 6408298 (1965).
44. J. Preston, W. B. Black, Polymer. Prepr., 6, 757 (1965).
45. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., B3, 845 (1965).
46. J. Preston, Conference on the Synthesis of Aromatic-Heterocyclic Polymers, Dayton, Ohio, 1967.
47. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., A-1, 45, 2429 (1967).
48. J. Preston, W. B. Black, Polymer Prepr., 9, 1143 (1968).
49. Л. И. Чудина, К. Н. Власова, С. И. Литовченко, Н. П. Бодрюкова, Н. Ф. Седова, Авт. свид. СССР № 378397 (1970); Бюл. изобр., 1973, № 19.
50. L. W. Frost, Франц. пат. 1459375 (1966); С. А. 67, 22341 (1967).
51. L. W. Frost, G. M. Bower, J. H. Freeman, H. A. Burgman, E. J. Traynor, C. R. Ruffing, J. Polymer Sci., A-1, 6, 215 (1968).
52. R. Salle, B. Sillion, G. de Gaudemaris, Франц. пат. 1488977 (1967); С. А., 68, 60075 (1968).
53. J. Preston, W. F. DeWinter, W. L. Hofferbert, J. Heterocycl. Chem., 5, 269 (1968).
54. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, M. Fukui, Makromol. Chem., 77, 41 (1964).
55. T. Kurosaki, P. R. Young, J. Polymer Sci., C23, 57 (1968).
56. В. П. Евстафьев, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Химия гетероцикл. соед., 6, 739 (1970).
57. А. И. Кузнецов, М. И. Бессонов, Г. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолекул. соед., A14, 2034 (1972).
58. Ch. Mandric, A. I. Pavlov, V. V. Korshak, I. Zugravescu, Rev. Roum. Chim., 19, 1783 (1974).
59. В. В. Коршак, А. И. Павлов, Г. Мандрик, И. Зугравеску, Там же, 22, 1521 (1977).
60. Дж. Престон, Х. Бах, Дж. Клементс, в кн. Мономеры для поликонденсации, ред. Дж. Стіл, «Мир», М., 1976, стр. 428.
61. J. Preston, W. B. Black, W. F. DeWinter, Polym. Prepr., 9, 1165 (1968).
62. W. F. DeWinter, J. Preston, Пат. США 3621076 (1971); РЖХим., 1972, 14С458.
63. R. Hirohashi, Y. Hishiki, S. Ishikawa, Polymer, 11, 297 (1970).
64. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Зияд Тарик Аль-Хайдар, В. Д. Воробьев, Л. Н. Чудина, Авт. свид. СССР № 382651 (1970); Бюл. изобр., 1973, № 23.
65. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Зияд Тарик Аль-Хайдар, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2160.
66. В. В. Коршак, А. В. Виноградов, В. В. Родэ, Г. М. Цейтлин, Зияд Тарик Аль-Хайдар, Высокомолекул. соед., A14, 1528 (1972).
67. G. M. Tseitlin, V. V. Korshak, V. V. Rode, A. V. Vinogradov, Z. T. Al-Haidar, J. Polym. Sci., C3, 1305 (1973).
68. В. П. Евстафьев, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Г. Ф. Шалыгин, Высокомолекул. соед., A13, 2565 (1971).
69. В. В. Коршак, А. Д. Максимов, Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 3, ВИНТИ, М., 1971, стр. 60.
70. S. S. Hirsch, Франц. пат. 1550044 (1968); С. А., 71, 40130 (1969).
71. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, Франц. пат. 1504423 (1967).
72. Y. Iwakura, K. Uno, Y. Imai, M. Fukui, Яп. пат. 29034 (1965); С. А., 64, 12844 (1966).
73. М. М. Котон, Т. М. Киселева, С. Н. Николаева, Высокомолекул. соед., B17, 18 (1975).
74. В. М. Culbertson, Пат. США 3661849 (1972); РЖХим., 1973, 8С426.

75. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, И. Батиров, Д. С. Тугуши, И. Я. Колонтаров, ДАН ТаджССР, 20, 9 (1977).
76. В. С. Воищев, В. А. Белоглазов, Б. И. Сажин, И. Батиров, А. Л. Русанов, В. В. Коршак, Высокомол. соед., Б20, 259 (1978).
77. И. Батиров, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Там же, А20, 1036 (1978).
78. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, И. Батиров, ДАН СССР, 240, 88 (1978).
79. И. Батиров, Ю. Ф. Милев, Л. Н. Балятинская, Тезисы Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Ташкент, 1978, т. 3, стр. 33.
80. J. S. Rodia, Пат. США 3247165 (1966); РЖХим., 1967, 22С293.
81. J. Preston, W. F. DeWinter, W. L. Hofferbert, Jr., J. Heterocycl. Chem., 6, 119 (1969).
82. J. Preston, W. F. DeWinter, W. B. Black, W. L. Hofferbert, J. Polymer Sci., A-1, 7, 3027 (1969).
83. Т. Тосио, Н. Эйджиро, О. Васабуро, Яп. пат. 1832 (1970); РЖХим., 1970, 20С406.
84. Y. Imai, H. Utiama, Kobunshi Kagaku, 27, 305, 664 (1970); Экспресс-информация ВИНТИ «Термостойкие пластики», 1971, № 14, 68.
85. Х. Утияма, С. Имаи, М. Утида, Яп. пат. 14195 (1973); РЖХим., 1974, 4С367.
86. Н. А. Адлова, В. Н. Багал, А. М. Дубнова, И. Я. Квитко, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Ф. С. Флоринский, Высокомол. соед., Б15, 507, (1973).
87. H. G. Bach, H. E. Hinderer, Polymer Prepr., 11, 334 (1970).
88. А. Б. Березина, А. И. Павлов, Б. Б. Березин, Г. М. Цейтлин, В. В. Коршак, Высокомол. соед., Б18, 187, (1976).
89. L. Z. Jones, F. W. Ochynski, F. A. Rackley, Chem. Ind., 1962, 1686.
90. Нидерландск. заявка 298295 (1965); С. А., 64, 14386 (1966).
91. K. Kurita, R. L. Williams, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 3125 (1973).
92. K. Kurita, R. L. Williams, Там же, 11, 3151 (1973).
93. K. Kurita, R. L. Williams, Там же, 12, 1809 (1974).
94. Y. Yamazaki, T. Ishikawa, T. Suzuki, Y. Irie, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1976, 502. Экспресс-информация ВИНТИ «Термостойкие пластики», 1976, № 34, 6.
95. В. В. Коршак, В. П. Мамаев, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Е. П. Фокин, Авт. свид. СССР, № 267893 (1968); Бюл. изобр., 1970, № 13.
96. В. И. Азаров, В. В. Фефилов, Б. П. Воробьев, Б. Н. Митюхин, Н. П. Анциферова, Т. В. Девдариани, Авт. свид., СССР № 376406 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 17.
97. H. Frommelt, D. Hein, Пат. ФРГ 112138 (1975); Экспресс-информация ВИНТИ «Термостойкие пластики», 1976, № 17, 2.
98. R. Seltzer, D. A. Gordon, Пат. США 3729448 (1973); РЖХим., 1974, 4С362.
99. R. Seltzer, D. A. Gordon, P. D. Sherman, Пат. США 3814719 (1974); РЖХим., 1975, 10С363.
100. R. J. Kray, R. A. E. Winter, Пат. США 3666723 (1972); С. А., 77, 62519 (1972).
101. R. J. Kray, R. A. E. Winter, Пат. США 3803075 (1974); РЖХим., 1975, 6С491.
102. Y. Yuki, S. Mouri, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1974, 2181.
103. Y. Yuki, M. Kinoshita, Nippon Kagaku Kaishi, 1977, 549; С. А., 87, 39869 (1977).
104. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. М. Кофман, Х. Раубах, Х. Фроммельт, Д. Хайн, Б. Фальк, Авт., свид. СССР № 552333; Бюл. изобр., 1977, № 12.
105. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Н. М. Кофман, Х. Раубах, Х. Фроммельт, Д. Хайн, Б. Фальк, ДАН СССР, 236, 890 (1977).
106. Н. М. Кофман, Канд. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1977.
107. H. Raubach, H. Frommelt, V. V. Koršak, S. V. Vinogradova, E. S. Krongauz, D. Hein, J. S. Vigodskij, N. M. Kofman, R. P. Trautnikova, B. Falk, R. Becker, Faserforsch. Textiltech., 28, 611 (1977).
108. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Н. М. Кофман, Х. Фроммельт, Х. Раубах, Д. Хайн, Авт. свид. СССР № 540461 (1975). Бюл. изобр., 1977, № 47.
109. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Х. Раубах, Д. Хайн, Авт. свид. СССР № 555099 (1974); Бюл. изобр., 1977, № 5.
110. В. М. Culbertson, Пат. США 3630994 (1971); РЖХим., 1972, 21С260.
111. В. М. Culbertson, Пат. США 3637692 (1972); РЖХим., 1972, 22Н156.
112. В. М. Culbertson, Пат. США 3661847 (1972).
113. S. Nishizaki, A. Fukami, Пат. США 3674741 (1972).
114. С. Нисидзак, А. Фуками, Яп. пат. 2434 (1973); РЖХим., 1973, 24С464.
115. S. Nishizaki, A. Fukami, Kobunshi Ronbunshu, 32, 445 (1975).
116. F. Bentz, F. Bodesheim, Герм. заявка 1811167 (1970); С. А., 73, 46064 (1970).
117. Т. И. Жукова, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, Высокомол. соед., Б16, 390 (1974).
118. M. Ueda, T. Aizawa, Y. Imai, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2739 (1977).
119. К. К. Мозгова, В. В. Коршак, С. Г. Левицкая, Пластич. массы, 1968, № 10, 14.
120. F. F. Holub, J. T. Novack, Пат. США 3539537 (1970); РЖХим., 1971, 14С344.
121. А. Стоенчу, О. Я. Федотова, В. В. Коршак, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 74, 130 (1973).

122. A. Sloenciu, O. Ja. Fedotova, Mater. Plast., 40, № 11, 15 (1974).
123. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Р. И. Граматикати, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 66, 209 (1970).
124. О. Я. Федотова, Р. И. Граматикати, Г. С. Колесников, Высокомолекул. соед., Б17, 701 (1975).
125. R. A. Dine-Hart, J. Polymer. Sci., A-1, 6, 2755 (1968).
126. E. F. Hoegger, Пат. США 3442861 (1969); С. А., 71, 31005 (1969).
127. J. Bateman, D. A. Gordon, Пат. США 3856752 (1974); С. А., 82, 140751 (1975).
128. W. M. Edwards, Брит. пат. 898651 (1962); С. А., 58, 14147 (1963).
129. W. M. Edwards, A. L. Endrey, Брит. пат. 903271 (1962); С. А., 58, 3520 (1963).
130. W. M. Edwards, A. L. Endrey, Брит. пат. 903272 (1962); С. А., 58, 3520 (1963).
131. W. M. Edwards, A. L. Endrey, Пат. США 3179630 (1965); С. А., 63, 18403 (1965).
132. C. E. Sroog, Internat. Symp. on Macromol. Chem. Prague, 1965, Preprints, p. 155; J. Polymer Sci., C16, 1191 (1967).
133. С. Хидэо, С. Кадзую, Яп. пат. 21656 (1971); РЖХим., 1972, 1С247.
134. С. Хидэо, С. Кадзую, Яп. пат. 26876 (1973); РЖХим., 1973, 13С384.
135. Яп. пат. 14196 (1973); РЖХим., 1973, 5С318.
136. Н. Йода, М. Курихара, С. Тояма, Н. Докоси, И. Наканиси, Яп. пат., 24593 (1970); РЖХим., 1971, 20С322.
137. N. Yoda, N. Dokoshi, 23-rd Int. Congr. on Pure and Applied Chemistry, Boston, 1971, Macromol. Prepr., 2, 967.
138. Н. П. Любченко, Б. А. Жубанов, Изв. КазССР, сер. хим., 4, 49 (1972).
139. Яп. пат. 34697 (1972); С. А., 78, 125471 (1973).
140. Б. В. Суворов, Б. А. Жубанов, С. А. Машкевич, Тримеллитовая кислота и полимеры на ее основе, «Наука», Алма-Ата, 1975.
141. S. Hashimoto, Y. Nagasuna, Kobunshi Kagaku, 24, 633 (1967); РЖХим., 1968, 10С255.
142. W. G. Gall, Франц. пат. 1365545 (1964); С. А., 62, 7898 (1965).
143. W. G. Gall, Пат. США 3249588 (1966); С. А., 64, 8387 (1966).
144. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Т. Г. Погорелов, В. А. Смирнова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1900.
145. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, О. С. Журавков, А. И. Павлов, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 70, 179 (1972).
146. О. С. Журавков, Г. М. Цейтлин, В. В. Коршак, А. М. Мазгаров, Изв. вузов, химия и хим. технол., 20, 779 (1977).
147. Т. Исидзаки, Яп. пат. 49-2036 (1974); РЖХим., 1974, 22С399.
148. D. A. Gordon, R. S. Seltzer, Пат. США 3957726 (1976); РЖХим., 1976, 24С346.
149. A. Fukami, Kobunshi Eonbunshu, 34, 669 (1977).
150. Н. А. Чурочкина, Канд. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
151. H. Melven, Пат. США 3502625 (1970); РЖХим., 1971, 11С289.
152. L. W. Frost, Пат. США 3941749 (1976).
153. J. Preston, Prepr. Int. Symp. on Macromolecules, Helsinki, 1972, v. 2, 1972, p. 735.
154. J. Preston, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 10, 3373 (1972).
155. М. Курихара, А. Кобаяси, Н. Йорита, Яп. пат. 12745 (1971); РЖХим., 1972, 15С40.
156. С. Минами, Яп. пат. 28712 (1969); РЖХим., 1970, 17С353.
157. Т. Минами, Яп. пат. 48-2951 (1973); РЖХим., 1974, 3С303.
158. С. Минами, Яп. пат. 48-2954 (1973); РЖХим., 1974, 3С304.
159. T. Shono, M. Soga, M. Obora, K. Shiura, Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 1250 (1967).
160. Т. Ацука, М. Идзуми, С. Мицуморо, Н. Асако, Яп. пат. 13473 (1968); Экспресс-информация. ВИНТИ. «Термостойкие пластики», 1969, № 4, реф. 120.
161. Н. Докоси, М. Курихара, Н. Йода, Яп. пат. 19876 (1969); РЖХим., 1970, 15С508.
162. Франц. пат. 15227947 (1968); С. А., 71, 31059 (1969).
163. N. Dokoshi, S. Tohyoma, S. Fujita, M. Kuruahara, N. Yoda, J. Polymer Sci., A-1, 8, 2197 (1970).
164. Н. Йорита, М. Курихара, С. Тояма, Н. Докоси, Яп. пат. 13115 (1970); РЖХим., 1971, 13С299.
165. М. Курихара, А. Кобаяси, Н. Йорита, Яп. пат. 9264 (1971); РЖХим., 1972, 15С381.
166. С. Тояма, М. Курихара, Н. Йода, Яп. пат. 27820 (1971); РЖХим., 1972, 10С340.
167. Н. Йода, М. Курихара, Н. Докоси, К. Икэда, С. Тояма, И. Наканиси, Яп. пат. 19875 (1969); РЖХим., 1970, 15С507.
168. Н. Йорита, М. Курихара, С. Тояма, Н. Докоси, К. Икэда, И. Наканиси, Яп. пат. 13114 (1970); РЖХим., 1971, 13С298.
169. Н. Йорита, Н. Докоси, С. Тояма, М. Курихара, К. Икэда, И. Наканиси, Яп. пат. 13116 (1970); РЖХим., 1971, 13С300.
170. М. Курихара, А. Кобаяси, Н. Йорита, Яп. пат. 24250 (1971); РЖХим., 1971, 6С428.
171. Яп. пат. 27320 (1971); цит. по¹⁴⁰.
172. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Зияд Тарик Аль-Хайдар, С. А. Жолаева, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР № 360352 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 36.

173. С. Араи, Н. Котани, Н. Йода, М. Курихара, Н. Докоси, Яп. пат. 38697 (1974); РЖХим., 1975, 6Т119.
174. М. Курихара, Н. Докоси, С. Тояма, К. Исэда, Н. Йода, Й. Наканиси, Яп. пат. 23109 (1969); РЖХим., 1970, 12С411.
175. Н. Йода, М. Курихара, Н. Докоси, К. Икэда, С. Тояма, Й. Наканиси, Яп. пат. 19874 (1969); РЖХим., 1970, 15С506.
176. Н. Докоси, М. Курихара, С. Тояма, К. Исэда, Н. Йода, Яп. пат., 19879 (1969); РЖХим., 1970, 15С510.
177. Н. Йода, С. Тояма, Н. Докоси, М. Курихара, К. Икэда, Й. Наканиси, Яп. пат. 131117 (1970); РЖХим., 1971, 13С301.
178. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, Г. М. Черкасова, А. Л. Русанов, Авт. свид. СССР № 267065 (1969); Бюл. изобр., 1970, № 12.
179. Н. Йода, С. Тояма, Н. Докоси, М. Курихара, К. Икэда, Й. Наканиси, Яп. пат. 13349 (1970); РЖХим., 1971, 13С302.
180. Н. Йода, С. Тояма, Н. Докоси, М. Курихара, К. Исэда, Й. Наканиси, Яп. пат. 13350 (1970); РЖХим., 1971, 13С303.
181. Н. Йода, С. Тояма, Н. Докоси, М. Курихара, К. Икэда, Й. Наканиси, Яп. пат., 13351 (1970); РЖХим., 1971, 13С304.
182. Н. А. Burgman, J. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bower, E. J. Traynor, C. R. Ruffing, J. Appl. Polymer Sci., 12, 805 (1968).
183. J. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bower, E. J. Traynor, H. A. Burgman, C. R. Ruffing, Polymer Eng. and Sci., 9, 56 (1969).
184. J. Preston, W. B. Black, Man-Made Fibers, Sci. Technol., 2, 365 (1968); C. A., 69, 3144 (1968).
185. J. Preston, Rubber Plast. Age, 49, 1124 (1968).
186. J. Preston, W. B. Black, W. F. DeWinter, Appl. Polymer Symp., 1969, № 9, 145.
187. J. Preston, W. B. Black, Там же, 1969, № 9, 107.
188. Дж. Престон, Препринты Междунар. симп. по химическим волокнам, т. 7, Калинин, 1974, 7, стр. 5.
189. J. Preston, Polymer Eng. Sci., 16, 298 (1976).

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва,
Институт химии АН ТаджССР, Душанбе
