

УДК 547 : 64

ФИЗИКО-ХИМИЯ РЕАКЦИЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ФОРПОЛИМЕРОВ

*Рабинович И. Б., Карякин Н. В., Русанов А. Л.,
Коршак В. В.*

Рассмотрен и систематизирован экспериментальный материал по термодинамике реакций внутримолекулярной циклодегидратации форполимеров в твердой фазе. Подробно проанализированы изменения термодинамических функций указанных процессов в широкой области температур. Оценены температурные области получения предельно «бездефектных» полигетероариленов.

Библиография — 65 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1147
II. Термодинамика реакций внутримолекулярной циклодегидратации форполимеров	1149
III. Теплоемкость форполимеров и полигетероариленов	1151
IV. Давление паров воды над форполимерами в процессе их циклодегидратации	1154
V. Анализ термодинамических характеристик	1155
VI. Заключение	1159

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных термостойких полимеров особое значение имеют гетероциклоцепные полимеры, содержащие в основной макромолекулярной цепи различные гетероциклические фрагменты.

Основным способом получения таких полимеров являются реакции поликонденсации ди- или тетракарбоновых кислот и их производных с полифункциональными аминами. При этом процесс образования макромолекулы полимера может проходить как в одну, так и в несколько стадий.

При поликонденсации в расплаве обычно применяют в качестве исходных соединений дифениловые или диметилловые эфиры соответствующих кислот и полиамины или их производные; в результате в одну стадию образуется гетероциклоцепный полимер (полигетероарилен). При проведении синтеза в растворе с целью получения полигетероариленов в одну стадию, как правило, используют полиамины и свободные карбоновые кислоты; в качестве растворителя чаще всего применяют полифосфорную кислоту.

При двухстадийном способе получения полигетероариленов на первой стадии путем поликонденсации аминов или их производных с диангидридами (галогенангидридами) тетра- или дикарбоновых кислот в среде амидного растворителя получают промежуточные продукты, или так называемые форполимеры, которые на второй стадии (термической циклизации при 400–650 К при пониженном давлении) переводят в конечные продукты — гетероциклоцепные полимеры. Этот метод поликонденсации выгодно отличается от первых двух. Большинство полигетероариленов являются нерастворимыми и неплавкими полимерами, поскольку они обладают достаточно жесткой структурой; однако при двухстадийной поликонденсации изделия можно готовить из форполимера, а затем путем термообработки придавать им свойства конечного полимера.

Именно этим можно объяснить повышенный интерес к реакциям термической циклодегидратации форполимеров, о чем свидетельствует значительное число публикаций как у нас в стране, так из рубежом. Это прежде всего относится к исследованию кинетических особенностей реакций твердофазной циклизации полиамидокислот [1—11]. В сообщениях [12—16] соответствующие данные приведены для реакций синтеза полибензоксазолов путем внутримолекулярной циклодегидратации поли(*o*-оксиамидов). Авторы работ [17—22] изучили реакции циклизации полигидразидов в твердой фазе. Количественные кинетические результаты и механизм образования полибензимидазолов и полибензоилбензимидазолов приведены в работах [23—29] и [30—33] соответственно. В цитируемом списке мы не приводим работ, результаты которых обсуждены в монографиях [34, 35], а также исследований, посвященных общим вопросам синтеза полигетероариленов, которые подробно изложены в обзорах [36—39].

Подавляющее большинство авторов при исследовании кинетики циклизации форполимеров применяли метод ИК-спектроскопии, который позволяет следить за ходом процесса по изменению интенсивности характеристических полос поглощения. Этот же метод в различных вариантах используется и для определения степени циклизации конечных полимеров. Информацию о ИК-спектрах различных циклических и гетероциклических молекул можно найти в монографиях Белами [40]. В случае полиимидов можно воспользоваться книгой [34], для поли-1,3,4-оксадиазолов — работой [41]; ИК-спектры полибензоксазолов описаны в [42]. Для других полигетероариленов ИК-спектры приведены в оригинальных работах по их синтезу [34, 36—39].

Систематизация имеющегося в литературе экспериментального материала позволяет заключить, что процессы циклодегидратации форполимеров являются внутримолекулярными и в общем случае описываются кинетическим уравнением реакций первого порядка. Они имеют ряд общих кинетических особенностей: 1) эффективная константа скорости реакций циклизации форполимеров уменьшается по мере превращения его в конечный полигетероарилен, причем на изотермах зависимости степени циклизации от времени отчетливо проявляется момент остановки процесса [43]; 2) с ростом степени циклизации энергия активации этих процессов существенно увеличивается [44]; 3) с увеличением температуры предельная степень циклизации полигетероарилена возрастает.

В литературе описан ряд факторов, на основе которых можно интерпретировать указанные особенности реакций внутримолекулярной циклодегидратации форполимеров в твердой фазе. Отметим лишь, что большинство авторов связывают увеличение энергии активации и уменьшение константы скорости процесса циклодегидратации с возрастанием жесткости полимерных цепей в этом процессе, или, другими словами, с уменьшением числа способных к заторможенному вращению групп в звене полимера. При этом высказывается мысль о том, что по кинетическим причинам реакция синтеза полигетероариленов с заметной скоростью протекает лишь в области высокоэластического состояния полимера [25—29].

Вместе с тем следует отметить полное отсутствие в литературе данных о термодинамике реакций циклизации форполимеров в твердой фазе. Авторы данного обзора впервые применили классические методы калориметрии к анализу этих реакций. Это позволило определить энтальпию, энтропию, функцию Гиббса и константу равновесия процессов термической циклизации форполимеров. Полученные результаты, с нашей точки зрения, представляют несомненный научный и прикладной интерес, поскольку позволяют предсказать среднюю степень поликонденсации и величину среднечисловой молекулярной массы образующегося полигетероарилена. В связи с этим нам представляется необходимым обобщить и систематизировать полученный ранее экспериментальный материал по термодинамике реакций внутримолекулярной циклодегидратации ряда форполимеров.

II. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ФОРПОЛИМЕРОВ

В данном разделе рассмотрены результаты, полученные при исследовании термодинамики синтеза ряда полигетероариленов путем внутримолекулярной циклодегидратации соответствующих форполимеров.

Общий подход к решению задачи состоял в следующем. Изучали теплоемкость (C_p^0) форполимеров и соответствующих полигетероариленов в интервале температур 60–650 К. Для этих целей использовали адиабатические калориметры, подробно описанные в работе [45]. Точность полученных значений теплоемкости полимеров составила 0,2–0,3% в области 60–300 К, 0,7–1,0% — в области 300–500 К и 1,5% при более высоких температурах. Экстраполяция экспериментальных кривых теплоемкости форполимеров от 60 до 0 К выполнена по двухпараметровому уравнению Тарасова [46, 47]:

$$C_p^0(1, 3) = K \left\{ D_1 \left(\frac{\Theta_1}{T} \right) - \left(\frac{\Theta_2}{\Theta_1} \right) \left[D_1 \left(\frac{\Theta_3}{T} \right) - D_3 \left(\frac{\Theta_3}{T} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

где Θ_1 и Θ_3 — характеристические температуры, D_1 и D_3 — функции Дебая для теплоемкости одномерного и трехмерного континуумов, K — постоянный коэффициент для данного полимера.

Для полигетероариленов использовали метод экстраполяции Келли — Паркса — Хаффмана [48]

$$C_p^0 = (a + bT) \cdot C_p^0(\text{ФП})$$

где C_p^0 — теплоемкость данного полигетероарилена, $C_p^0(\text{ФП})$ — теплоемкость соответствующего ему форполимера при тех же температурах, a и b — эмпирически подобранные константы.

Значения коэффициентов и характеристических температур подбирали таким образом, чтобы теплоемкость, рассчитанная по соответствующему уравнению, не отличалась от экспериментальных значений C_p^0 в интервале 60–80 К более, чем на 0,3%. Расчет термодинамических функций полимеров выполняли по уравнениям:

$$\begin{aligned} H^0(T) - H^0(0) &= \int_0^T C_p^0 dT; \quad S^0(T) - S^0(0) = \int_0^T C_p^0 d \ln T; \\ G^0(T) - H^0(0) &= [H^0(T) - H^0(0)] - T [S^0(T) - S^0(0)] \end{aligned} \quad (2)$$

Интегралы рассчитывали по методу Симпсона [49] или с помощью ЭВМ. Как отмечено выше, реакции синтеза полигетероариленов путем внутримолекулярной циклодегидратации форполимеров осуществляются в твердой фазе и сопровождаются значительным увеличением жесткости макромолекулярных цепей. Они практически никогда не доходят до конца, и образующийся полигетероарилен представляет собой разноразветвленный полимер, содержащий в своем составе структурные фрагменты форполимера. Это обстоятельство приводит к необходимости определения степени циклизации форполимера (степени разноразветвленности полигетероарилена). Применяемый для этого метод [50, 51] основан на аддитивности величин энтальпий сгорания статистических сополимеров относительно соответствующих гомополимеров [52]:

$$M_2' \Delta h_c^0(298, \text{ПГА}) = N_2 \Delta H_c^0(298, \text{ПГА}) + (1 - N_2) \Delta H_c^0(298, \text{ФП}) \quad (3)$$

где M_2' — средняя молярная масса повторяющегося звена реального образца полигетероарилена, равная $M_2' = N_2 M_2 + (1 - N_2) M_1$; N_2 — молярная доля гетероциклов в изученном образце полигетероарилена; M_1 и M_2 — молярные массы звеньев форполимера и полигетероарилена соответственно; $\Delta H_c^0(298, \text{ФП})$ и $\Delta H_c^0(298, \text{ПГА})$ — стандартные энтальпии сгорания форполимера и идеального 100%-ного полигетероарилена при 298,15 К соответственно; $\Delta h_c^0(298, \text{ПГА})$ — стандартная удельная энтальпия сгорания реального образца полигетероарилена при 298,15 К. Уравнение (3) можно записать в следующей форме:

$$[N_2 M_2 + (1 - N_2) M_1] \Delta h_c^0(298, \text{ПГА}) = N_2 \Delta H_c^0(298, \text{ПГА}) + (1 - N_2) \Delta H_c^0(298, \text{ФП})$$

Учитывая, что $[\Delta H_c^0(298, \text{ФП}) - \Delta H_c^0(298, \text{ПГА})] = \Delta H_r^0(298)$ — это энтальпия реакции циклизации форполимера при 298,15 К, получаем:

$$N_2 = [\Delta H_c^0(298, \text{ФП}) - M_1 \Delta h_c^0(298, \text{ПГА})] / [\Delta h_c^0(298, \text{ПГА}) (M_2 - M_1) + \Delta H_r^0(298)] \quad (4)$$

Величину $\Delta h_c^0(298, \text{ПГА})$ определяли экспериментально в изотермическом калориметре с бомбой при 298,15 К в стандартизованных условиях сжигания. Для этого использовали калориметр В-08 [53]; удвоенное среднее квадратичное отклонение для полученных величин не превышало 0,1%.

Значения $\Delta H_c^0(298, \text{ФП})$ рассчитывали по экспериментальной энтальпии реакции синтеза форполимера в растворе с учетом энтальпий растворения исходных веществ и полимера, а также стандартных энтальпий сгорания мономеров. Такой путь определения $\Delta H_c^0(298, \text{ФП})$, по сравнению со способом, основанным на непосредственном сжигании форполимера, позволяет исключить влияние возможного присутствия растворителя в полимере на определяемую величину энтальпии его сгорания.

Для определения энтальпии реакции циклогидратации изучали равновесное давление паров воды над форполимером в процессе его циклизации. Был выбран тензметрический вариант статического метода [54]. Абсолютные значения измеренного давления паров воды в параллельных опытах различались между собой не более, чем на $(1-2) \cdot 10^{-1}$ кПа. Это приводило к погрешностям в определении энтальпии реакций циклогидратации форполимеров, не превышающим $\pm 2,0$ кДж/моль.

В большинстве случаев проводили хроматографический анализ паровой фазы на возможное содержание соответствующего растворителя. Для данной гетерогенной реакции константа равновесия определяется выражением $K_p = P^n(\text{H}_2\text{O})$, где n — число молей, выделяющейся при циклизации форполимера воды в расчете на повторяющееся звено. Поэтому уравнение изобары реакции можно выразить как $d \ln P^n / dT = \Delta H_p / RT^2$; это выражение при интегрировании в приближении, что ΔH_p не зависит от T в узком интервале температур, дает $n \ln P = -\Delta H_p / RT + C$, т. е. линейную зависимость $\ln P$ от $1/T$. Ввиду этого энтальпию реакции циклогидратации $\Delta H_r^0(T)$ для некоторой средней температуры T в измеренном интервале температур определяли по графику линейной зависимости $\ln P = f(T^{-1})$. Ту же величину для $T = 298,15$ К вычисляли по формуле Кирхгоффа с учетом теплоемкости полимеров и воды. (Было установлено [55], что теплоемкость образцов полигетероариленов высокой степени циклизации мало отличается от теплоемкости соответствующего 100%-ного полигетероарилена.)

По термодинамическим свойствам реальных образцов полигетероариленов и известной степени разноразности N_2 по аддитивной схеме рассчитывали теплоемкость и термодинамические функции 100%-ных полигетероариленов. Например, энтропия 100%-ного полигетероарилена при данной температуре определяется соотношениями:

$$M_2 S^0(\text{ПГА}) = N_2 S_m^0(\text{ПГА}) + (1 - N_2) S^0(\text{ФП})$$

$$S_m^0(\text{ПГА}) = \{[N_2 M_2 + (1 - N_2) M_1] S^0(\text{ПГА}) - (1 - N_2) S^0(\text{ФП})\} \cdot \bar{N}_2^{-1} \quad (5)$$

где $S^0(\text{ПГА})$ — удельная энтропия изученного образца полигетероарилена при данной температуре, $S_m^0(\text{ПГА})$ — мольная энтропия 100%-ного полигетероарилена, $S^0(\text{ФП})$ — мольная энтропия форполимера при той же температуре.

Энтропию реакций циклогидратации для каждой температуры вычисляли по энтропиям реагентов. Неучтенная в данном случае величина нулевой энтропии полимеров вносит небольшую погрешность в опре-

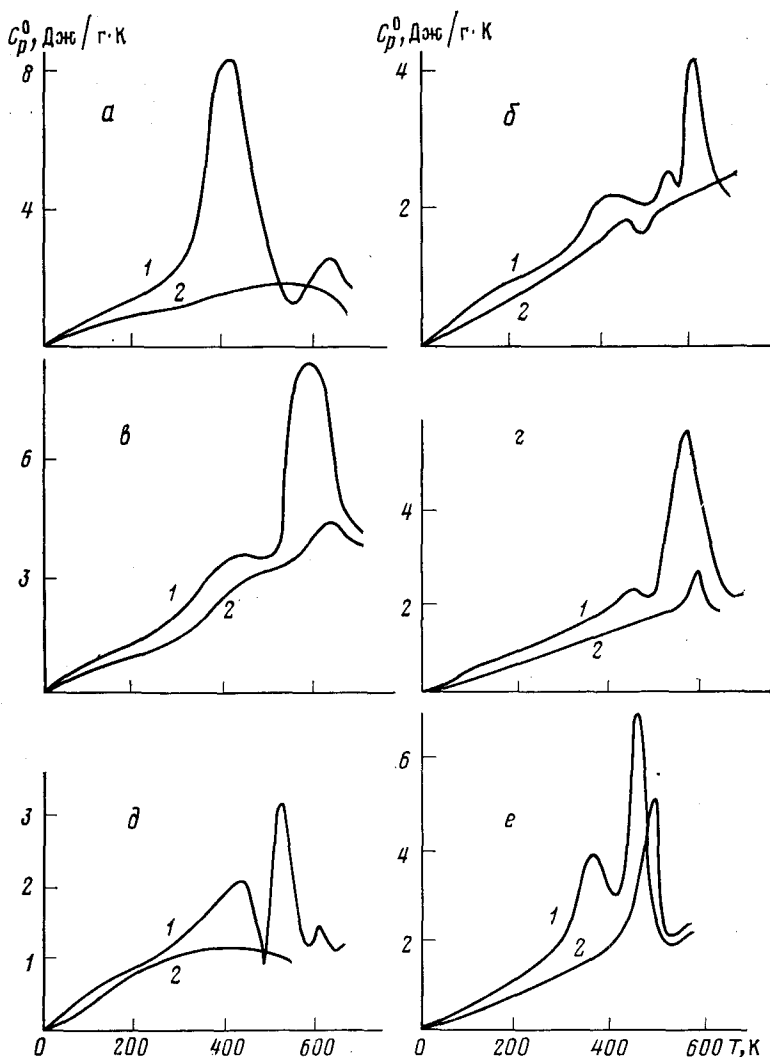


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости: а — полиамидокислоты (ПАК, 1) и поли(*n, n'*-дифенилоксид)пиромеллитимида (ПИ, 2) [55]; б — поли-(*о*-амино)-1,2,4-триазола (ПАТА, 1) и политриазолохиназолина (ПТАХ, 2) [56]; в — поли(*о*-аминофенил)бензимидазола (ПБА, 1) и полибензимидазолахиназолина (ПБИХ, 2) [62]; г — поли(*n, n'*-дифенилфталид)гидразида (ПГ-Ф, 1) и поли(*n, n'*-дифенилфталид)-1,3,4-оксадиазола (ПОД-Ф, 2) [57]; д — поли(*n, n'*-дифенилоксид)гидразида (ПГ-О, 1) и поли(*n, n'*-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазола (ПОД-Ф, 2) [58]; е — поли(4,4'-диокси-3,3'-изофталамидодифенилметана (ПОА, 1) и поли[2,2'-(*м*-фенилен)-5,5'-добензоксазол-метана] (ПБО, 2) [59]

деление энтропии реакции, поскольку разность нулевых энтропий полигетероарилена и соответствующего форполимера сравнительно невелика.

Функцию Гиббса реакций циклодегидратации для каждой температуры рассчитывали по полученным значениям энтальпии $\Delta H_r^0(T)$ и энтропии $\Delta S_r^0(T)$ процесса по уравнению Гиббса — Гельмгольца. Константу равновесия вычисляли по уравнению изотермы химической реакции: $\Delta G_r^0(T) = -RT \ln K_p$.

III. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФОРПОЛИМЕРОВ И ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

В области 60—300 К теплоемкость форполимеров и полигетероариленов монотонно возрастает с увеличением температуры. При этом вследствие большей жесткости макромолекулярной цепи полигетероариленов теплоемкость их всегда меньше соответствующих значений

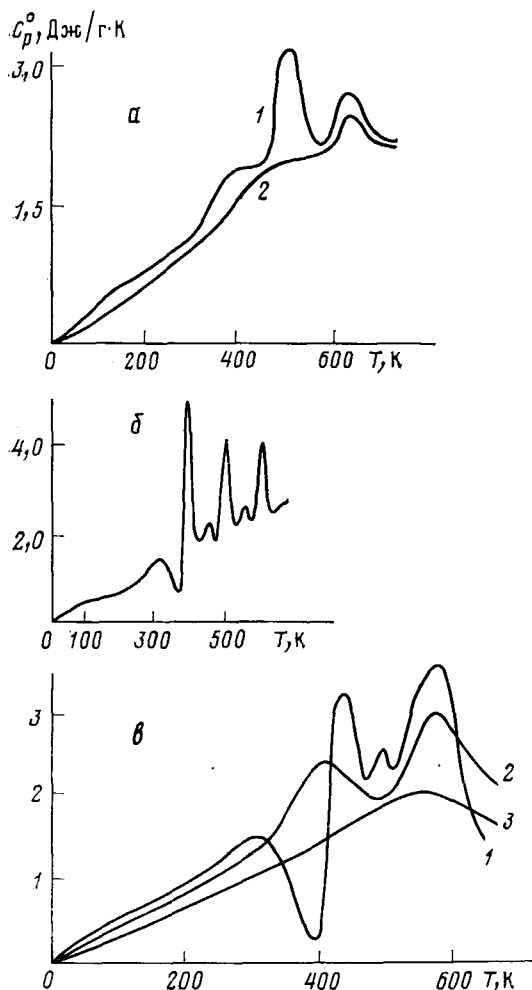


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости: а — поли [N-терефталонил-бис(N'-фенил-о-дифениламина)] (ПФДА, 1) и поли(2,2'-(*n*-фенилен) - 1,1' - дифенил - 5,5'-дибензимидазола] (ПФДБА, 2) [60]; б — полиаминоамидокислоты (ПААК) [50]; в — поли(о - карбокси)бензоиламидразона (ПКБА, 1), полиамидиноимида (ПАДИ, 2) и полибензоилен-симм-триазола (ПБТА, 3) [63]

текают при температурах выше температуры стеклования соответствующего форполимера, где резко возрастает подвижность полимерных сегментов. Именно в этих условиях кинетическая энергия полимерных звеньев может превышать энергетический активационный барьер реакции и возможна реализация переходного состояния. Таким же образом, т. е. кинетическими причинами, можно объяснить и протекание циклодегидратации в несколько стадий. Например, в случае ПААК (рис. 3, б) на первой стадии при температуре ~ 410 К происходит отщепление двух молекул воды от повторяющегося звена полимера с образованием полиамидиноимида (ПАИ).

Легко предположить, что энергия активации реакции $\text{ПААК} \rightarrow \text{ПАИ} + 2\text{H}_2\text{O}$ значительно ниже энергии активации процесса одновременного отщепления от звена полиаминокислоты четырех молекул воды с образованием полибензоиленбензимидазола ($\text{ПААК} \rightarrow \text{ПББА} + 4\text{H}_2\text{O}$). Труднее было объяснить, почему отщепление двух молекул воды от звена полиамидиноимида с превращением его в звено полибензоиленбензимидазола ($\text{ПАИ} \rightarrow \text{ПББА} + 2\text{H}_2\text{O}$), а также отщепление двух молекул воды от звена полиамидиноимида с превращением в полибензоилен-S-

C_p^0 для форполимеров при тех же температурах. При более высоких температурах кривые температурной зависимости теплоемкости изученных форполимеров проявляют четко выраженные аномалии в виде эндотермических пиков. Эти аномалии связаны с протеканием реакций внутримолекулярной циклодегидратации форполимеров.

В большинстве случаев наблюдается один пик [55—63]: в интервале 350—550 К (ПАК, рис. 1, а), 550—650 К (ПАТА, рис. 1, б), 550—650 К (ПБА, рис. 1, в), 520—600 К (ПГ-Ф, рис. 1, г), 500—560 К (ПГ-О, рис. 1, д) и 450—520 К (ПОА, рис. 1, е). Кривые температурной зависимости теплоемкости других изученных форполимеров имеют два (ПФДА, рис. 2, а) и даже три эндотермических пика (ПААК, рис. 2, б, и ПКБА, рис. 2, в). При этом в ряде случаев появлению эндотермического пика предшествует скачок теплоемкости, обусловленный расстеклованием исходного форполимера в интервалах температур 352—420 К (ПАТА, рис. 1, б), 380—450 К (ПБА, рис. 1, в), ~ 510 К (ПГ-Ф, рис. 1, г), 400—450 К (ПГ-О, рис. 1, д), 280—350 К (ПААК, рис. 2, б) и 350—400 К (ПФДА, рис. 2, а).

Ввиду этого можно полагать, что реакции внутримолекулярной циклодегидратации, в общем случае, реально протекают

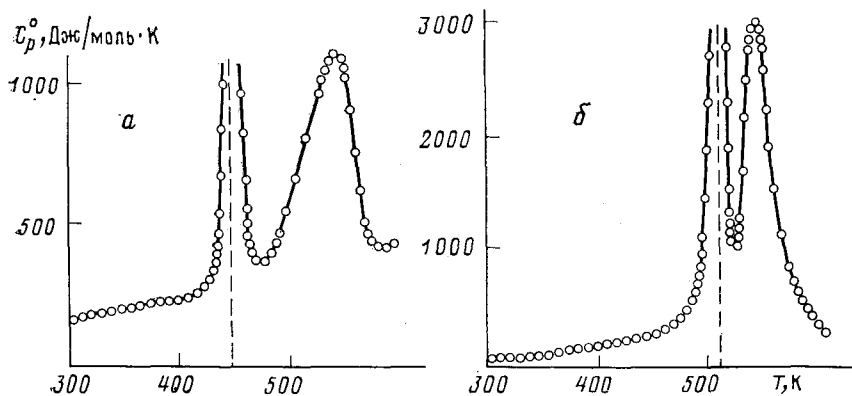
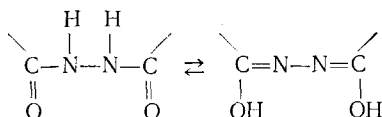


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости N,N' -добензоилгидразида 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (а) и N,N' -добензоилгидразида 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты (б) [63]

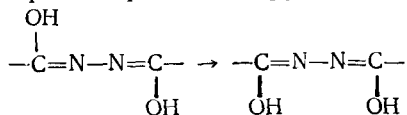
триазол (ПАДИ \rightarrow ПБТА + $2H_2O$) или двух молекул воды от звена поли-[N-терефталойл-бис-(N'-фенил-о-дифениламина)] по реакции (ПФДА \rightarrow ПФДБА + $2H_2O$) происходит в две стадии. Мы полагаем, что это не два различных процесса или две стадии суммарного процесса, а один и тот же процесс, протекающий частично в одной, частично в другой области температур. Дело в том, что если реакция циклодегидратации форполимера по кинетическим причинам не может протекать с реальной скоростью при температуре, которой соответствует стеклообразное состояние полимера, что она начинается только после нагрева системы выше температуры расстеклования. Однако начавшись, этот процесс сам приводит к увеличению жесткости полимерных цепей и тем самым к повышению температуры стеклования. Поэтому если в начале процесса при нагревании системы расстеклование полимера за счет роста температуры, преобладает над стеклованием, обусловленным увеличением доли циклических фрагментов в полимере вследствие протекания реакции циклодегидратации, то после достижения некоторой степени превращения форполимера в конечный гетероцикл наступает обратное соотношение между указанными процессами, что и приводит к приостановке циклизации. Однако при дальнейшем повышении температуры, когда полимер снова переходит в высокоэластическое состояние, продолжается процесс циклодегидратации. С этой точки зрения, различие термодинамических и кинетических параметров отдельных стадий реакции объясняется разной жесткостью полимерных цепей и разной энергией межцепного взаимодействия в этих стадиях, как и непосредственно различием температуры обеих областей, в которых протекают данные процессы.

Если жесткость полимерной цепи играет важную роль в процессах циклодегидратации форполимеров, то их протекание должно существенно зависеть от исходной структуры полимера. В этой связи авторы данного обзора провели сравнительное изучение реакций циклодегидратации полигидразидов и их низкомолекулярных аналогов различного строения. В работе [64] высказано предположение, что реализация реакции циклодегидратации полигидразидов связана с возникновением переходного состояния системы, близкого по конформации к *цис*-форме гидразидного фрагмента:



Вместе с тем из анализа пространственных моделей и конформационных расчетов цепей аналогичного строения [64] следует, что наиболее выгодной, с точки зрения межцепного взаимодействия и эффектов упаковки

ки в твердом полимере, является *транс*-форма гидразидного фрагмента. Ввиду этого, образованию переходного состояния должна предшествовать поворотная изомерия гидразидной группы:



Следовательно, состав и строение исходного полигидразида должны оказывать существенное влияние на склонность гидразидных групп к внутримолекулярной циклодегидратации, поскольку химическая природа фрагментов определяет начальную гибкость полигидразидной цепи.

Для сравнительного анализа автор [63] исследовал поли-2,5-*n,n'*-дифенилоксидгидразид (ПГ-О), поли-2,5-*n,n'*-дифенилфталилгидразид (ПГ-Ф) и их низкомолекулярные аналоги: *N,N'*-дibenзоилгидразид 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты (М-Ф) и *N,N'*-дibenзоилгидразид 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислоты (М-О).

Как следует из рис. 3, теплоемкость М-Ф монотонно увеличивается с ростом температуры от 300 до 420 К. При 450 К начинается плавление кристаллов М-Ф. В области 460—560 К (максимум теплоемкости наблюдается при 530 К) проявляется второй эндотермический пик, связанный с процессом циклодегидратации М-Ф и превращением его в соответствующее циклическое соединение. Аналогичная картина наблюдается и в случае М-О (рис. 3, б). Эндотермическому пику в интервале 520—580 К (температура максимума 530 К), обусловленному реакцией циклодегидратации М-О, предшествует плавление полимера при 510 К. Таким образом, можно заключить, что термическая циклодегидратация модельных соединений М-О и М-Ф с образованием соответствующих 1,3,4-оксадиазолов с заметной скоростью реализуется лишь в расплаве исходного гидразида. При этом с увеличением жесткости молекул, модельного соединения (М-Ф по сравнению с М-О) наблюдается увеличение как температурного интервала реакции циклодегидратации, так и интервала между температурой плавления и температурой максимума интенсивности циклизации.

В соответствии с этим, введение в полимерную цепь объемной фталидной группировки, увеличивающей жесткость цепи и уменьшающей тем самым число способных к внутреннему вращению групп в звене полигидразида, приводит, во-первых, к увеличению температуры стеклования ПГ-Ф по сравнению с ПГ-О (510 и 440 К соответственно), во-вторых, к повышению температуры циклодегидратации (которая у ПГ-Ф на ~50 К выше, чем у ПГ-О). Аналогичный эффект наблюдается и при сравнении температурных зависимостей теплоемкости разнотемпературного ПГ-Ф, степень циклизации которого равна 0,5, и незациклизованного ПГ-Ф. Увеличение жесткости системы в первом случае приводит к возрастанию температуры стеклования и температуры начала циклодегидратации [63].

IV. ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НАД ФОРПОЛИМЕРАМИ В ПРОЦЕССЕ ИХ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ

Для расчета энтальпии реакций внутримолекулярной циклодегидратации форполимеров изучено равновесное давление паров воды над соответствующими полимерами в процессе их циклизации [55—63]. Полученные данные полностью соответствуют сделанным выше заключениям о характере протекания реакций твердофазной циклизации. В качестве иллюстрации на рис. 4 такие данные приведены для полиаминоамидокислоты и поли[N-терефталойл-бис-(*N'*-фенил-о-дифениламина)]. Циклодегидратация полиаминоамидокислоты (рис. 4, а) протекает в три стадии: отщепление двух молекул воды с превращением в ПАИ (кривая 1) и последовательное отщепление двух молекул воды с превращением звеньев ПАИ в звенья ПББА. Циклодегидратация

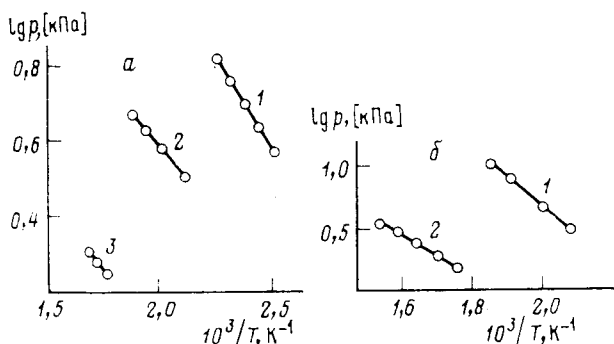


Рис. 4. Температурная зависимость давления насыщенного пара воды над (а) ПААК [50] и (б) ПФДА [60] в процессе их циклизации: 1, 2 и 3 — последовательные стадии отщепления воды в реакциях

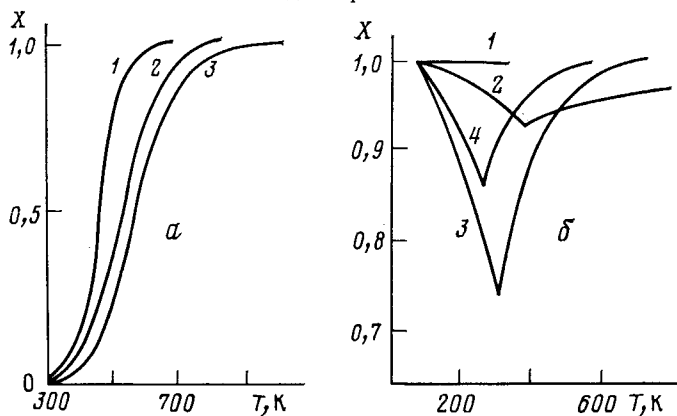


Рис. 5. Температурная зависимость степени превращения (X) в реакциях циклодегидратации: (а) — ПАТА (1), ПФДА (2) и ПБА (3); б — ПААК (1), ПАДИ (2), ПОА (3) и ПАИ (4) [63]

ПФДА (рис. 4, е) протекает в две стадии, в каждой из которых от повторяющегося звена исходного полимера отщепляется по две молекулы воды с образованием ПФДБА.

В табл. 1 приведены коэффициенты соответствующих уравнений $\lg p = f(T^{-1})$, которые описывают экспериментальные значения давления паров воды над рядом форполимеров. В табл. 2 представлены результаты определения степени циклизации различных полигетероариленов по формуле (4). Видно, что изученные полигетероарилены в действительности являются разноречивыми полимерами, в составе которых имеются и незациклизованные звенья исходного форполимера.

V. АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Описанные выше данные о термодинамических свойствах форполимеров и соответствующих полигетероариленов были использованы для расчета стандартных значений энтальпии, энтропии и функции Гиббса (табл. 3). Анализ полученных результатов позволяет условно разделить все изученные форполимеры на две группы (табл. 4): для форполимеров I группы (ПААК, ПКБА, ПАК, ПАИ, ПАДИ, ПОА) наблюдается $\Delta H_r^\circ(T) < 0$ при температурах 100—300 К; для форполимеров II группы (ПГ-Ф, ПБА, ПАТА, ПФДА) при тех же температурах $\Delta H_r^\circ(T) > 0$. Выше 373 К энтальпия реакций циклодегидратации положительна для полимеров обеих групп, что обусловлено, главным образом, отщеплением воды в парообразном состоянии. При этом значение $\Delta H_r^\circ(400)$ для форполимеров I группы меньше, чем для форполимеров II группы (табл. 4).

По знаку и порядку абсолютной величины энтропия реакций циклодегидратации одинакова для обеих групп форполимеров, поскольку эн-

Таблица 1

Коэффициенты уравнений $\lg p = A - B/T$ (значения p в кПа)

Форполимер	T, K	A	B	Ссылки
ПАК	380—440	$5,000 \pm 0,045$	1668 ± 20	[55]
ПААК	400—440	$3,301 \pm 0,004$	1097 ± 40	[50, 63]
	470—530	$1,909 \pm 0,007$	655 ± 20	
	570—590	$1,055 \pm 0,003$	444 ± 15	
ПКБА	365—423	$2,416 \pm 0,075$	668 ± 30	[63]
	450—480	$2,605 \pm 0,008$	904 ± 10	
	485—548	$5,121 \pm 0,344$	2012 ± 40	
ПОА	460—515	$5,524 \pm 0,016$	1945 ± 5	[59]
ПГ-Ф	430—490	$6,862 \pm 0,018$	3237 ± 8	[57]
ПГ-О	470—550	$7,082 \pm 0,334$	3205 ± 30	[58]
ПФДА	480—540	$6,614 \pm 0,055$	2959 ± 28	[60]
	570—650	$3,701 \pm 0,021$	2103 ± 3	
ПАТА	520—580	$6,617 \pm 0,013$	2750 ± 3	[56]
ПБА	460—540	$5,900 \pm 0,240$	2650 ± 80	[62]

Таблица 2

Экспериментальные данные по определению степени циклизации (N_2)
полигетероариленов *

Форполимер	Конечный полимер	$-\Delta H_c^0(298, \text{ФП}),$ кДж/моль	$-\Delta h_c^0(298, \text{КП}),$ кДж/г	$\Delta H_r^0(298),$ кДж/моль	N_2	Ссылки
ПАК	ПИ	9619 ± 9	$25,05 \pm 0,05$	$-6,5 \pm 1,0$	0,96	[55]
ПААК	ПАИ	12940 ± 16	$25,38 \pm 0,03$	$-45,0 \pm 1,0$	0,89	[50]
ПАИ	ПББА	12895 ± 20	$27,00 \pm 0,03$	$-56,0 \pm 2,0$	0,71	[50]
ПКБА	ПАДИ	11072 ± 10	$23,37 \pm 0,03$	$-77,5 \pm 1,5$	0,88	[63]
ПАДИ	ПБТА	10995 ± 11	$25,15 \pm 0,05$	$-6,0 \pm 0,5$	0,82	[63]
ПОА	ПБО	10161 ± 14	$30,92 \pm 0,04$	$-3,0 \pm 1,0$	0,88	[59]
ПГ-Ф	ПОД-Ф	14125 ± 12	$28,47 \pm 0,03$	$40,2 \pm 1,0$	0,97	[57]
ПГ-О	ПОД-О	6353 ± 7	$26,95 \pm 0,02$	$28,5 \pm 2,0$	0,97	[58]
ПФДА	ПФДБА	16134 ± 18	$34,75 \pm 0,03$	$22,0 \pm 2,0$	0,88	[60]
ПАТА	ПТАХ	14862 ± 15	$30,31 \pm 0,02$	$34,3 \pm 1,0$	0,92	[56]
ПБА	ПБИХ	16387 ± 10	$31,03 \pm 0,03$	$31,0 \pm 3,0$	0,93	[62]

Обозначения: $\Delta H_c^0(298, \text{ФП})$ — энтальпия сгорания форполимера; $\Delta h_c^0(298, \text{КП})$ — удельная энтальпия сгорания конечного полигетероарилена; $\Delta H_r^0(298)$ — энтальпия циклизации форполимера.

ропии конечного и промежуточного полимеров не сильно различаются между собой, и величина $\Delta S_r^0(T)$ в основном определяется энтропией двух молей воды.

Для форполимеров I группы величина $\Delta G_r^0(T)$ отрицательна при всех температурах. Это обусловлено тем, что при низких температурах (100—300 К) процессы циклодегидратации экзотермичны, а их энтропия либо имеет небольшие отрицательные значения, либо (чаще всего) положительна. При более высоких температурах ($T \geq 400$ К) энтальпия этих реакций во всех случаях положительна, однако они характеризуются большими положительными значениями энтропии (табл. 5), так что роль энтропийного фактора становится основной: $T\Delta S_r^0(T) > \Delta H_r^0(T)$.

Для форполимеров II группы наблюдается $\Delta G_r^0(T) > 0$ при температурах от 100 до 400 К. Это обусловлено тем, что соответствующие процессы эндотермичны, причем их положительная энтропия не компенсирует величину энтальпии процесса: $\Delta H_r^0(T) > T\Delta S_r^0(T)$. При температурах выше 400 К для реакций циклодегидратации форполимеров II группы $\Delta G_r^0 < 0$.

Для большинства изученных реакций циклодегидратации стандартная функция Гиббса линейно зависит от температуры (табл. 5), что дает

Термодинамические характеристики процессов внутримолекулярной твердофазной циклогидратации ряда форполимеров при атмосферном давлении

T, K	$-\Delta H_f^0(T),$ кДж/моль	$\Delta S_f^0(T),$ Дж/моль·К	$-\Delta G_f^0(T),$ кДж/моль	$-\Delta H_f^0(T),$ кДж/моль	$\Delta S_f^0(T),$ Дж/моль·К	$-\Delta G_f^0(T),$ кДж/моль
ПААК (т) → ПАИ (т) + 2H ₂ O (т) [63]				ПАИ (т) → ПББА (т) + 2H ₂ O (т) [63]		
100	52,5	22,0	54,5	85,0	-60,0	79,0
150	53,5	9,0	55,0	85,5	-65,5	75,5
200	54,5	4,0	55,0	88,5	-71,5	74,0
250	56,0	-2,0	55,5	88,5	-81,0	68,0
ПААК (т) → ПАИ (т) + 2H ₂ O (ж)				ПАИ (т) → ПББА (т) + 2H ₂ O (ж)		
298,15	45,0	38,0	56,0	56,0	-39,0	44,4
350	42,0	45,5	58,0	62,5	-42,0	48,0
ПААК (т) → ПАИ (т) + 2H ₂ O (г)				ПАИ (т) → ПББА (т) + 2H ₂ O (г)		
400	-42,0	270,0	66,0	-21,0	165,5	45,0
ПКБА (т) → ПАДИ (т) + 2H ₂ O (т) [63]				ПАДИ (т) → ПБТА (т) + 2H ₂ O (т) [63]		
100	89,0	-4,00	88,5	-19,0	-4,50	18,5
150	89,5	-9,00	88,0	-19,0	-6,00	18,0
200	90,5	-13,5	88,0	-19,5	-6,50	18,0
250	91,0	-17,0	86,5	-19,5	-6,00	18,0
ПКБА (т) → ПАДИ (т) + 2H ₂ O (ж)				ПАДИ (т) → ПБТА (т) + 2H ₂ O (ж)		
298,15	77,5	33,5	87,5	-6,00	42,0	18,5
350	71,5	54,5	90,5	8,50	67,0	15,0
ПКБА (т) → ПАДИ (т) + 2H ₂ O (г)				ПАДИ (т) → ПБТА (т) + 2H ₂ O (г)		
400	-25,5	307,5	97,5	74,5	230,0	17,5
ПААК (т) → ПББА (т) + 4H ₂ O (т)				ПКБА (т) → ПБТА (т) + 4H ₂ O (т)		
100	137,5	-38,0	133,5	108,0	-8,50	107,0
150	139,0	-56,5	130,5	108,5	-14,5	106,0
200	143,0	-67,5	129,0	110,0	-20,0	106,0
250	144,5	-83,0	123,5	110,5	-23,0	104,5
ПААК (т) → ПББА (т) + 4H ₂ O (ж)				ПКБА (т) → ПБТА (т) + 4H ₂ O (ж)		
298,15	101,0	-1,00	100,5	83,5	75,5	106,0
350	104,5	3,50	106,0	63,0	121,5	105,5
ПААК (т) → ПББА (т) + 4H ₂ O (г)				ПКБА (т) → ПБТА (т) + 4H ₂ O (г)		
400	-63,0	435,5	111,0	-100,0	538,0	115,0
ПАК (т) → ПИ (т) + 2H ₂ O (т) [55]				ПОА (т) → ПБО (т) + 2H ₂ O (т) [59]		
100	-12,0	-8,50	11,0	-8,00	-6,50	7,50
150	-13,5	-20,5	10,5	-11,5	-12,0	9,50
200	-15,0	-31,0	9,00	-12,5	-19,0	8,50
250	-17,0	-39,0	7,00	-14,5	-26,5	8,00
ПАК (т) → ПИ (т) + 2H ₂ O (ж)				ПОА (т) → ПБО (т) + 2H ₂ O (ж)		
298,15	-6,50	25,0	14,5	-3,00	13,5	7,00
350	-6,50	33,5	18,0	-2,50	12,0	5,50
ПАК (т) → ПИ (т) + 2H ₂ O (г)				ПОА (т) → ПБО (т) + 2H ₂ O (г)		
400	67,0	232,0	26,0	79,0	225,0	11,0
410	64,0	226,0	28,5			
450				78,0	216,5	19,5
490				74,5	210,5	28,5
ПГ-Ф (т) → ПОД-Ф (т) + 2H ₂ O (т) [57]				ПАТА (т) → ПТАХ (т) + 2H ₂ O (т) [56]		
100	23,0	21,5	21,0	19,0	-1,00	19,0
150	23,5	27,5	19,5	19,5	0,00	19,5
200	24,0	31,5	17,5	19,5	1,50	19,0
250	25,0	34,0	16,5	20,5	4,00	19,5
ПГ-Ф (т) → ПОД-Ф (т) + 2H ₂ O (ж)				ПАТА (т) → ПТАХ (т) + 2H ₂ O (ж)		
298,15	39,5	94,0	11,5	34,5	58,5	17,0
350	40,5	96,0	7,00	41,0	71,0	16,0

Таблица 3 (окончание)

T, K	$-\Delta H_r^0(T),$ кДж/моль	$\Delta S_r^0(T),$ Дж/моль·К	$-\Delta G_r^0(T),$ кДж/моль	$-\Delta H_r^0(T),$ кДж/моль	$\Delta S_r^0(T),$ Дж/моль·К	$-\Delta G_r^0(T),$ кДж/моль
ПГ-Ф (т) → ПОД-Ф (т) + 2H ₂ O (г)				ПАТА (т) → ПТАХ (т) + 2H ₂ O (г)		
400	124,0	300,0	4,00	122,0	288,5	6,50
450	123,0	300,0	-12,0	118,0	280,5	-8,00
500	122,0	290,0	-23,0	114,0	265,5	-19,0
550	—	—	—	105,5	255,0	-35,0
ПБА (т) → ПБИХ (т) + 2H ₂ O (т) [62]				ПФДА (т) → ПФДБА (т) + 2H ₂ O (т) [60]		
100	28,5	-3,50	29,0	9,00	-45,0	13,5
150	26,5	-18,0	29,0	8,50	-48,5	16,0
200	24,5	-31,0	30,5	8,00	-51,0	18,0
250	21,5	-45,0	32,5	8,00	-52,0	21,0
ПБА (т) → ПБИХ (т) + 2H ₂ O (ж)				ПФДА (т) → ПФДБА (т) + 2H ₂ O (ж)		
298,15	31,0	-9,00	33,5	22,0	0,50	22,0
350	31,5	-7,75	34,0	25,0	8,50	22,0
ПБА (т) → ПБИХ (т) + 2H ₂ O (г)				ПФДА (т) → ПФДБА (т) + 2H ₂ O (г)		
400	111,5	217,5	24,5	102,5	215,5	16,5
450	106,0	206,5	13,0	100,5	209,0	6,50
500	101,5	191,0	6,00	100,5	209,0	-4,00
550	85,5	167,0	-6,50	97,0	201,0	-13,5
600	72,0	144,0	-14,5			

Таблица 4

Изменение стандартных термодинамических характеристик реакций внутримолекулярной циклогидратации форполимеров для ряда температур [63]

$\Delta H_r^0(T),$ кДж/моль			$\Delta S_r^0(T),$ Дж/моль·К			$\Delta G_r^0(T),$ кДж/моль		
100 К	300 К	400 К	100 К	300 К	400 К	100 К	300 К	400 К
I группа форполимеров								
-8,0÷	-2,5÷	20÷	-60÷20	-40÷70	170÷300	-10÷	-5÷	-10÷
-140,0	-100,0	100				-130	-100	-110
II группа форполимеров								
10,0÷	20,0÷	100÷	-45÷20	-10÷100	200÷300	15÷30	10÷35	4,0÷25
30,0	40,0	125						

Таблица 5

Коэффициенты уравнений $\Delta G_r^0(T) = A - B \cdot T$ для реакций циклогидратации форполимеров

Схема реакции	T, K	A	B	$2\sigma^*$, кДж/моль
ПАК → ПИ + 2H ₂ O	300—400	24,0	0,125	2,5
ПААК → ПАИ + 2H ₂ O	300—400	-26,0	0,098	4,0
ПААК → ПБА + 2H ₂ O	300—400	-70,0	0,103	0,5
ПКБА → ПАДИ + 2H ₂ O	300—400	-57,5	0,098	2,5
ПАДИ → ПБА + 2H ₂ O	350—500	7,0	0,060	1,0
ПОА → ПБО + 2H ₂ O	400—500	66,5	0,194	1,5
ПБА → ПБИХ + 2H ₂ O	400—600	102,0	0,195	2,5
ПФДА → ПФДБА + 2H ₂ O	400—550	97,0	0,201	0,5
ПАТА → ПТАХ + 2H ₂ O	400—550	115,0	0,271	2,5
ПГ-Ф → ПОД-Ф + 2H ₂ O	400—500	111,5	0,270	3,0

* Удвоенная средняя квадратичная погрешность рассчитанных величин энергии Гиббса для реакции циклогидратации.

возможность оценить величину $\Delta G_r^0(T)$ и константу равновесия этих процессов при температурах, используемых на практике для термической обработки форполимеров. В табл. 6 такие данные приведены вместе с вычисленными по формуле Карозерса [65] значениями степени поликонденсации полигетероариленов (P_n) и степени превращения ис-

ходного форполимера в конечный гетероциклоцепной полимер (X). Из сравнения полученных данных с результатами, приведенными в табл. 2, следует, что в случае ПБИХ, ПФДБА, ПОД-Ф и ПИ циклизация соответствующих форполимеров при температурах опыта завершалась полностью, поскольку величины N_2 и X в пределах погрешностей расчетов равны между собой. В случае ПТАХ, ПБО и, особенно, ПАИ и ПАДИ реакции циклизации соответствующих форполимеров завершаются не полностью, поскольку при температурах опыта $N_2 < X$ (см. табл. 2 и 6).

Характер зависимости X от температуры существенно различен для процессов циклодегидратации форполимеров разных групп. В случае форполимеров II группы (ПГ-Ф, ПАТА, ПФДА и ПБА, рис. 5) величина X мала (0,001—0,354) при температурах 300—400 К; затем степень завершенности реакции резко увеличивается с ростом температуры, достигая величин, практически равных единице (100%-ный полигетероарилен) при 600 К для ПГ-Ф, 650 К для ПАТА, 750 К для ПФДА и 850 К для ФП. Именно при этих температурах константы равновесия реакций циклодегидратации становятся равными $5 \cdot 10^3$ — $1 \cdot 10^4$.

С термодинамической точки зрения получение полностью циклизированных (однозвенных) полигетероариленов из форполимеров первой группы возможно как при низких (100—150 К), так и при относительно высоких температурах (500—600 К). Тот факт, что для ПБО, ПАИ, ПАДИ, ПББА и ПБТА величина N_2 не достигает предельных значений, определяемых величиной константы равновесия соответствующих реакций циклодегидратации, можно объяснить только причинами кинетического характера. В этих случаях, по-видимому, жесткость образующегося разноразного полимера настолько высока, что это приводит к практическому торможению процесса циклизации при температуре опыта уже при относительно невысоких степенях циклизации ($N_2=0,82$ —0,88).

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изложенного выше материала следует, что физическое состояние форполимера является определяющим фактором при практической реализации реакций циклодегидратации в твердой фазе. А именно, химическая природа заместителей и составляющих полимерную цепь атомных группировок определяет исходную гибкость макромолекул полимера и, следовательно, температуру его стеклования, от которой зависит температурная область протекания ре-

Таблица 6

Стандартная функция Гиббса (ΔG_p^0), константа равновесия (K_p), степень завершенности (X) реакций циклодегидратации форполимеров и степень поликонденсации (\bar{P}_n) образующихся полигетероариленов

Полигетероарилен	ПАИ	ПАДИ	ПИ	ПБО	ПБИХ	ПФДБА	ПТАХ	ПОД-Ф
T, K	433	443	575	525	643	573	640	603
$-\Delta G_p^0(T)$, кДж/моль	68,5	104,0	48,0	35,5	23,5	18,0	58,5	51,5
$K_p(T)$	$2,0 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^3$	81	44	$6,0 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$
\bar{P}_n	$1,5 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^5$	152	59	10	8,5	243	195
X	1,000	1,000	0,998	0,983	0,910	0,880	0,996	0,994

акции циклизации. Наряду с этим с ростом степени циклизации увеличивается жесткость полимера, и, следовательно, растет температура стеклования. Это приводит к тому, что процессы внутримолекулярной циклодегидратации практически никогда не доходят до конца, и образующиеся полигетероарилены всегда являются разнородными полимерами, т. е. содержат в своем составе определенное количество фрагментов соответствующего исходного форполимера. В связи с этим с целью получения полигетероарилена с высоким содержанием циклических фрагментов процесс циклизации ведут в неизотермическом режиме.

Экспериментальные данные свидетельствуют также о том, что определение термодинамических характеристик соответствующих полимеров и процессов их превращений является весьма эффективным методом исследования реакций твердофазной циклизации. Исследование температурой зависимости теплоемкости форполимеров и конечных полимеров и изучение давления насыщенного пара воды над форполимерами в процессе их циклодегидратации позволяют четко фиксировать температурные области протекания названных реакций. Калориметрическое исследование энтальпий сгорания форполимеров и конечных полимеров и энтальпий реакций циклизации привело к разработке универсального метода определения степени циклизации форполимеров в процессах внутримолекулярной циклодегидратации (метода расчета степени разнородности полигетероариленов).

Анализ термодинамических характеристик реакций внутримолекулярной циклодегидратации позволил разделить форполимеры на две группы, которые различаются между собой характером изменения их термодинамических функций в процессах циклизации в твердой фазе. При циклизации форполимеров I группы стандартная энтальпия процесса отрицательна (т. е. реакция экзотермична) до 373 К и положительна выше этой температуры, энтропия циклизации положительна при $T > 100$ К, а стандартная энергия Гиббса отрицательна во всем изученном интервале температур. Для процессов циклизации форполимеров II группы характерна положительная энтальпия (эндотермичность) и положительная энтропия при $T > 100$ К, а стандартная энергия Гиббса становится отрицательной только выше 400 К.

Определение констант равновесия реакций циклодегидратации позволяет вычислить средние степени поликонденсации полигетероариленов при заданной температуре. Эти результаты в свою очередь позволяют оценить температурные области получения «бездефектных», или однозвенных, полигетероариленов, что весьма важно для разработки научных основ синтеза таких полимеров и для получения термостойких материалов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Камзолкина Е. В., Нечаев П. П., Маркин В. С., Выгодский Я. С., Григорьев Т. В., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 650.
2. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18А, с. 1667.
3. Лавров С. В., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Там же, 1977, т. 19А, с. 2374.
4. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Зимин Ю. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 598.
5. Камзолкина Е. В., Геращенко З. В., Чернявская Г. И., Блинов В. Ф., Нечаев П. П., Заиков Г. Е. Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19Б, с. 876.
6. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 132.
7. Лаврентьев В. Н., Троицкая А. В., Каржавин Л. Н., Сидорович А. В., Френкель С. Я. Высокомолекуляр. соединения, 1980, т. 22 А, с. 1007.
8. Лайус Л. А., Цаповецкий М. И. Там же, 1980, т. 22 А, с. 2265.
9. Кардаш И. Е., Лавров С. В., Богачев Ю. С., Янкевич А. З., Праведников А. Н. Там же, 1981, т. 23 Б, с. 395.
10. Лавров С. В., Таланкина О. Б., Воробьев В. Д., Изюмников А. Л., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Там же, 1980, т. 22 А, с. 1886.
11. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А. Там же, 1982, т. 24 А, с. 979.
12. Браз Г. И., Кардаш И. Е., Якубович В. С., Мясникова Г. В., Ардашников А. Я., Олейник А. Ф., Праведников А. Н. Высокомолекуляр. соединения, 1966, т. 8, с. 272.
13. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Праведников А. Н. Там же, 1967, т. 9 Б, с. 710.
14. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Якубович В. С., Браз Г. И., Якубович А. Я., Праведников А. Н. Там же, 1967, т. 9 А, с. 1914.

15. Сурикова М. А., Берестнева Г. Л., Хомутов В. А., Бекасова Н. И., Коршак В. В. Там же, 1977, т. 19 Б, с. 597.
16. Исаева В. А., Черников А. Я., Коршак В. В., Носкова М. П., Гурьянова В. В. Там же, 1979, т. 21 А, с. 2766.
17. Коршак В. В. и др. Там же, 1969, т. 11А, с. 2077.
18. Frazer A. H., Wallenberger F. T. J. Polymer Sci., A, 1964, v. 2, p. 1147.
19. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Брагина И. П. Докл. АН СССР, 1971, т. 197, с. 597.
20. Коршак В. В. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1973, т. 15А, с. 2662.
21. Коршак В. В. и др. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 598.
22. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Брагина И. П., Еремина Г. В., Крылова В. В. Высокомолекуляр. соединения, 1974, т. 16А, № 8, с. 1714.
23. Dawans F. D., Marvel C. S. J. Polymer Sci., A, 1965, v. 3, p. 3549.
24. Коршак В. В. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1968, т. 11А, с. 35.
25. Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарава Р. Д. Там же, 1972, т. 14 А, с. 1917.
26. Коршак В. В., Мамедов В. М., Голубков Г. Е. Там же, 1972, т. 14 А, с. 2329.
27. Коршак В. В. и др. Там же, 1974, т. 16Б, с. 681.
28. Изынеев А. А. и др. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 840.
29. Коршак В. В. и др. Там же, 1979, т. 245, с. 1118.
30. Colson I. G., Mitchel R. H., Paujler P. M. J. Polymer Sci., A, 1966, v. 4, p. 59.
31. Телешов Э. Н. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1968, т. 10А, с. 422.
32. Лайус Л. А. и др. Там же, 1970, т. 12А, с. 1834.
33. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Таова А. Ж., Русанов А. Л., Генин Я. В. Там же, 1979, т. 21 А, с. 938.
34. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
35. Коршак В. В., Выкоградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
36. Коршак В. В., Русанов А. Л. Пласт. массы, 1978, № 3, с. 9.
37. Коршак В. В., Козырева Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 5.
38. Русанов А. Л. Там же, 1979, т. 48, с. 115.
39. Русанов А. Л. Пласт. массы, 1980, № 7, с. 11.
40. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
41. Русанов А. Л. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1966, т. 8, с. 804.
42. Коршак В. В., Цейтлин Г. М., Кулагин В. Н. Пласт. массы, 1970, № 12, с. 35.
43. Котон М. М. Высокомолекуляр. соединения, 1971, т. 13 А, с. 1348.
44. Коршак В. В. Там же, 1979, т. 19 А, с. 1179.
45. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Термодинамика органических соединений. Межвуз. сборник, Горький, 1976, с. 89.
46. Тарасов В. В. Ж. физ. химии, 1950, т. 24, с. 111.
47. Черноплеков Н. А. Успехи химии, 1956, т. 25, с. 288.
48. Паркс Г., Хаффман Г. Свободные энергии органических соединений. М.: ОНТИ, 1936, с. 205.
49. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
50. Рабинович И. Б., Мочалов А. Н., Павлинов Л. И., Коршак В. В., Русанов А. Л., Кацарава Р. Д. Докл. АН СССР, 1971, т. 198, с. 597.
51. Карякин Н. В. и др. Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1972, вып. 2(31), с. 134.
52. Шейман М. С. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1972, т. 14Б, с. 377.
53. Кирьянов К. В., Тельной В. И. Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1975, вып. 4, с. 109.
54. Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981, с. 62.
55. Карякин Н. В., Бажан Н. Г., Сапожников В. Н., Швецова К. Г., Берестнева Г. Л., Ломтева А. Н., Зимин Ю. Б., Коршак В. В. Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19А, с. 1541.
56. Карякин Н. В., Сапожников В. Н., Русанов А. Л., Иремашвили Ц. Г., Рабинович И. Б., Коршак В. В. Труды по химии и хим. технологии (Горький), 1973, вып. 1(32), с. 62.
57. Карякин Н. В., Сапожников В. Н., Камелова Г. П., Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Тур Д. Р. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21А, с. 18.
58. Карякин Н. В., Мочалов А. Н., Рабинович И. Б., Камелова Г. П., Берестнева Г. Л., Астафьев С. А., Коршак В. В. Там же, 1975, т. 17 А, с. 1888.
59. Карякин Н. В., Рабинович И. Б., Камелова Г. П., Мочалов А. Н., Цейтлин Г. М., Кулагин В. Н., Коршак В. В. Там же, 1975, т. 17 А, с. 983.
60. Карякин Н. В., Рабинович И. Б., Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Мочалов А. Н., Сапожников В. Н. Там же, 1974, т. 16 А, с. 691.
61. Рабинович И. Б., Русанов А. Л., Карякин Н. В. Там же, 1973, т. 15 А, с. 360.
62. Карякин Н. В. и др. Там же, 1984, т. 26А, с. 36.
63. Карякин Н. В. Автореферат дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1985.
64. Брагина И. П. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1974.
65. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. New York — London, Cornell University Press, 1953.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского,
Горький

Институт элементоорганических
соединений АН СССР им. А. Н. Несмеянова,
Москва