

УДК 541.64; 547.8; 547.64; 542.953

© 1991 г.

РЕАКЦИИ СИНТЕЗА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

Русанов А. Д., Такекоши Т.

Рассмотрены достижения в области синтеза ароматических полимеров на основе нитросодержащих мономеров. Показано, что основными процессами синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров являются реакции ароматического нуклеофильного полинитрозамещения, эффективно используемые для получения полимеров, содержащих простые эфирные группы в основных цепях макромолекул. Рассмотрена группа новых реакций, включающая термические и химические превращения нитросодержащих гетероцепных полимеров.

Библиография — 98 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

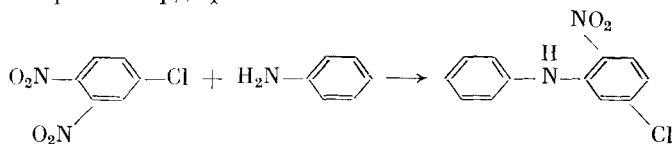
I. Введение	1449
II. Реакции ароматического нуклеофильного полинитрозамещения	1449
III. Реакции восстановительной полигетероциклизации	1462
IV. Реакции термической полигетероциклизации поли(<i>o</i> -нитроамидов)	1469

I. ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых функциональных групп, используемых в реакциях поликонденсации и модификации конденсационных полимеров, является актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений. Подобные группы должны определять достаточно высокую реакционную способность мономеров, не снижая их доступности и не увеличивая их токсичности. Вплоть до последнего времени нитросоединения, широко распространенные в органической химии [1, 2], не находили сколько-нибудь заметного применения в поликонденсационных процессах, однако разработки, осуществленные в течение последних 15 лет, существенным образом изменили положение дел в этой области. Анализ основных достижений в синтезе конденсационных полимеров на основе нитросодержащих мономеров и посвящен данный обзор.

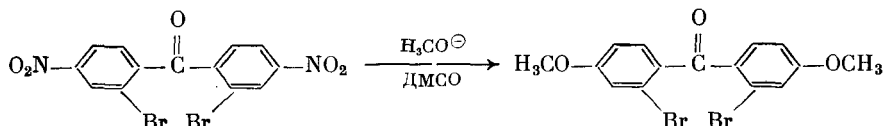
II. РЕАКЦИИ АРОМАТИЧЕСКОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПОЛИНИТРОЗАМЕЩЕНИЯ

Реакции нуклеофильного замещения ароматических нитрогрупп известны достаточно давно [3]. Так, Лаубенхаймер [4, 5], еще в 1876 г. описал замещение нитрогруппы в 3,4-динитрохлорбензоле анилином с образованием 2-нитро-5-хлордифениламина:



Интересно отметить, что применению реакций нитрозамещения в дальнейшем уделялось очень мало внимания — до того, как Горвин [6]

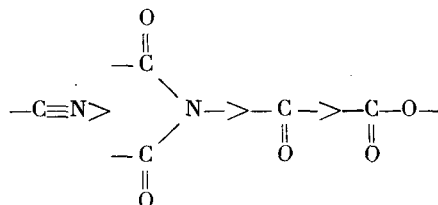
продемонстрировал успешное взаимодействие 2,2'-дибром-4,4'-динитробензофенона с метокси-ионом:



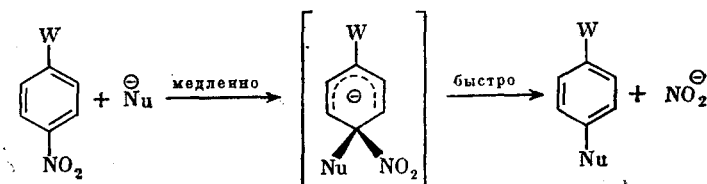
Реакция протекала почти количественно, указывая на большую реакционную способность нитрогрупп по сравнению с атомами брома.

Успешное проведение этой реакции связано с использованием дипольного апротонного растворителя; использование дипольных растворителей в общем случае является необходимым условием получения продуктов с высокими выходами при умеренных температурах.

Последующие работы [7—17] показали, что производные нитробензола, содержащие другие электроноакцепторные группы, вступают в реакции нитрозамещения. Активность активирующих групп образует следующий ряд:

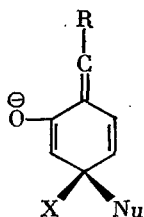


Нуклеофильное замещение нитрогруппы из активированной системы обычно протекает по двухступенчатому механизму «addition — elimination». Первая стадия в уравнении обычно, но не всегда, является лимитирующей (определяющей скорость всего процесса).



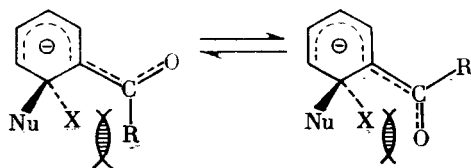
При наличии в ядре сильных электроноакцепторных заместителей реакции нуклеофильного замещения протекают в мягких условиях. Наличие электроноакцепторных групп типа $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ в пара-положениях к

уходящим группам определяет легкое протекание реакций замещения, обусловленное стабилизацией комплекса Майзенхаймера вследствие акцептирования им негативного заряда из ядра:

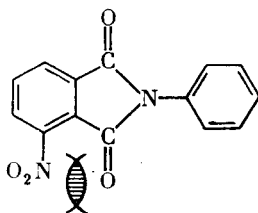


С другой стороны, любые электроноакцепторные группы, находящиеся в *о*-положениях, определяют снижение скоростей реакций замещения след-

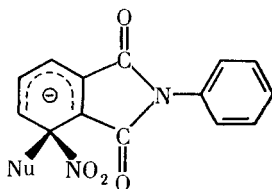
ствие образования высокоэнергетических конформеров комплекса Майзенхаймера:



Стерические взаимодействия в комплексах Майзенхаймера выражены менее отчетливо в случае активированных систем, содержащих конденсированные циклы (нитрозамещенные N-арилфталимиды), где орто-изомеры значительно более реакционноспособны по сравнению с пара-изомерами вследствие индуктивного эффекта, а также облегчения пери-взаимодействия



и отсутствия стерического взаимодействия в комплексе Майзенхаймера



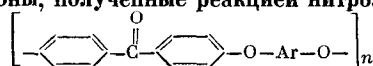
Более того, образование конформеров комплекса Майзенхаймера не имеет места вследствие конденсации циклов.

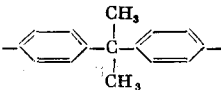
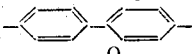
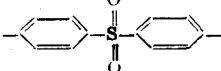
Более высокие скорости реакции, обнаруженные в случае нитрогруппы по сравнению с хлорными группами, объясняются более высокой электрофильностью углеродных атомов, у которых протекает замещение, поскольку нитрогруппа — более сильный акцептор электронов по сравнению с хлором.

Реакции замещения подчиняются кинетическим уравнениям второго порядка, будучи реакциями первого порядка как по ароматическому субстрату, так и по нуклеофилу.

В общем случае, феноляты, используемые в реакциях нитрозамещения, должны быть свободны от влаги. В присутствии последней производные, содержащие сложноэфирные и имидные группы, легко дезактивируются в результате гидролиза и раскрытия цикла соответственно. Следует, однако, отметить, что производные, содержащие нитрильные и кетонные группы, менее чувствительны к присутствию незначительных количеств воды. В этих случаях можно использовать свободные фенолы в присутствии карбонатов или гидроокисей щелочных металлов. В нормальных условиях протекания реакций нитриты щелочных металлов, являющиеся побочными продуктами реакций, не претерпевают нежелательных превращений; тем не менее, при увеличении продолжительности

Полиэфиркетоны, полученные реакцией нитрозамещения [21]

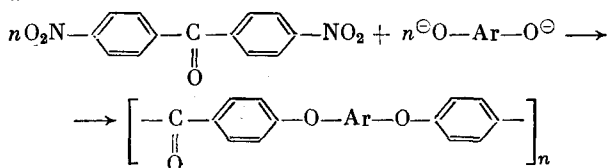


—Ar—	Температура поликонден- сации	Растворитель	$\eta_{\text{прив}}$ в МП	$T_{\text{пл}}$ полимера, °C
	65	ДМСО/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1,32	195–220
	145	ДМСО	1,18	236–255
	140	ДМСО	1,07	201–228

реакций — особенно при повышенных температурах нитритные ионы могут атаковать другие нуклеофильные центры исходных или побочных соединений [17, 18].

Эффективность активации нитрогрупп карбонильными «мостиками» предопределила принципиальную возможность использования процессов нуклеофильного ароматического полинитрозамещения для получения простых полиэфиров, содержащих карбонильные группы [19, 20].

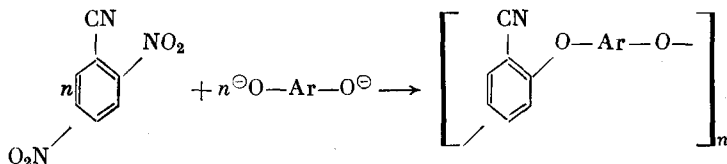
В работах [21, 22] впервые показано, что реакции нитрозамещения протекают достаточно количественно для распространения их на синтез высокомолекулярных ароматических простых полиэфиров; при взаимодействии 4,4'-динитробензофенона с *бис*-фенолами были получены различные полиэфиркетоны,



отдельные характеристики которых приведены в табл. 1.

Реакции полинитрозамещения были использованы для получения полиэфиркетонов и другими авторами [23].

Вследствие сильного активирующего влияния нитрильных групп, две нитрогруппы в 2,4- и 2,6-динитробензонитрилах легко вступают в реакции замещения; это позволило получить высокомолекулярные простые полиэфиры, содержащие нитрильные заместители, в результате взаимодействия динитробензонитрилов с солями различных *бис*-фенолов [11]:



Некоторые характеристики синтезированных полиэфиров приведены в табл. 2.

Большинство полученных нитрилзамещенных полиэфиров растворимо в хлорированных растворителях; из их растворов получены прочные и эластичные пленки. Высокие температуры стеклования и термодеструкции полиэфиров обусловлены ароматичностью этих полимеров и высокой полярностью нитрильных групп.

Синтез полиэфиров путем реакции нитрозамещения динитробензонитрилов с солями бис-фенолов [11]

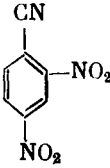
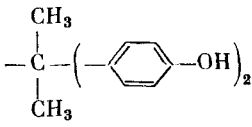
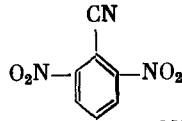
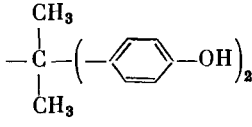
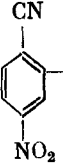
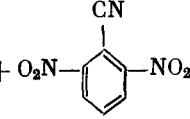
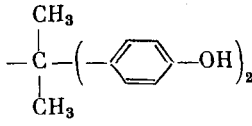
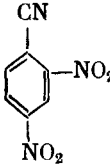
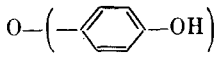
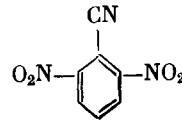
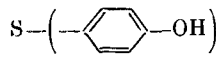
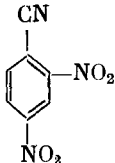
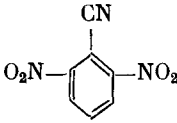
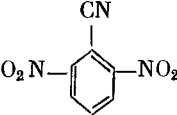
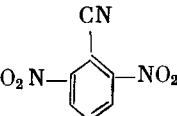
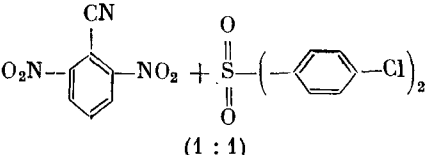
Динитросоединения	бис-Фенолы	Условия реакции			Термические характеристики полимеров		
		раствори- тель/ <i>T</i> , °C	выход, %	[η], дл/г	<i>T</i> _{ст} , °C *	<i>T</i> _л , °C **	
						воздух	N ₂
		ДМСО/115	81	0,68	141	430	430
		ДМСО/145	75	0,51	173	385	420
  (1 : 1)		ДМСО/140	89	0,60	160	420	425
		ДМСО/140	70	0,24	136	360	380
		ДМСО/115	75	0,40	147	450	450

Таблица 2 (продолжение)

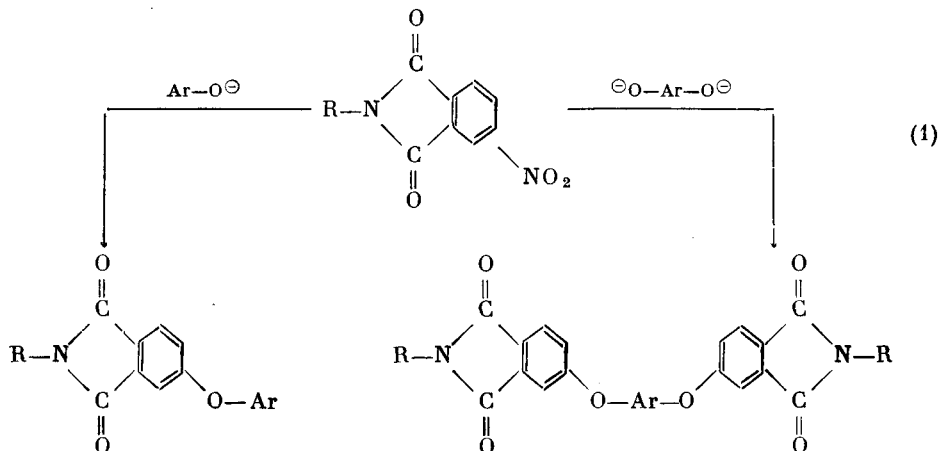
Динитросоединения	бис-Фенолы	Условия реакции			Термические характеристики полимеров		
		растворитель/ T , °C	выход, %	$[\eta]$, дл/г	$T_{ст}$, °C *	T_1 , °C **	
						воздух	N_2
	$S-(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$	ДМСО/115	85	0,32	134	450	450
	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 + \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 1 : 1	ДМСО/115	75	0,34	155	390	400
	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 + \text{HO-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 1 : 1	ДМСО/114	—	0,55	176	415	430
	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 + \text{HO-C}_6\text{H}_3(\text{Cl})\text{OH}$ (1 : 1)	ДМСО/115	88	0,50	174	430	410
	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$	ДМСО/150	91	0,38	178	430	420

* Температура стеклования, определенная методом ДСК.

** Температура потери 1% массы, определенная методом ТГА.

Второе большое семейство полимеров, получаемых с применением процессов полинитрозамещения — ароматические полиэфиримиды [19].

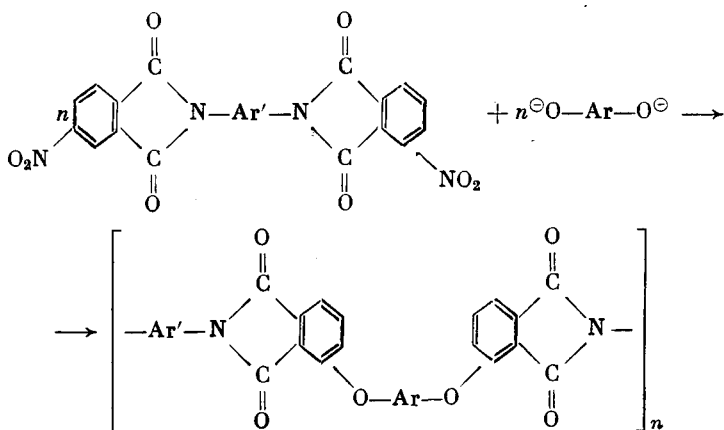
Согласно работам [10, 24–27], нитрогруппы, активированные двумя карбонилами, вступают в реакции нуклеофильного замещения; в частности, эффективна активация нитрогрупп двумя карбонилами, содержащимися в циклических имидах [26, 28]. Так, N-замещенные 3- и 4-нитрофталтимиды были превращены в моно- и бис-эфиримиды путем взаимодействия с различными моно- и бис-фенолятами с применением реакции нитрозамещения:



Рассматриваемые реакции нитрозамещения необходимо проводить при полном отсутствии воды, поскольку N-замещенные нитрофталтимиды легко дезактивируются в результате гидролиза и раскрытия цикла. Безводные растворы феноксидных солей могут быть получены из гидрида натрия и соответствующих фенолов, либо азеотропной дегидратацией водных феноксидных солей в системе ДМСО — толуол аналогично приемам, применяемым в синтезе полисульфонов [29].

Синтез имидоэфиров осуществляется в мягких температурных условиях (25–60°С), протекает достаточно быстро (время реакции варьируется от 5 мин до нескольких часов) и приводит к получению целевых продуктов с высокими выходами (>95%) [26].

Высокие выходы бис-эфиримидов предопределили возможность распространения реакций, представленных схемой (1), на синтез полимеров, т. е. на получение полиэфиримидов с применением процессов полинитрозамещения [28, 30–35]



где $\text{Ar} = \text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$, $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$, $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—X—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$; $\text{X} = \text{—}$, —O— , —S— ,
 $\text{—C(CH}_3)_2\text{—}$, $\text{—C(CF}_3)_2\text{—}$; $\text{Ar}' = \text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$, $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$, $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—X'—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$, $\text{—(CH}_2)_6\text{—}$,
 H_3C
 $\text{X}' = \text{—CH}_2\text{—}$, —O— , $\text{—SO}_2\text{—}$.

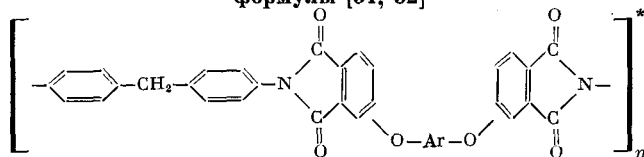
Синтез полиэфиримидов с применением процесса полинитрозамещения проводили в модифицированных условиях [29] при полном отсутствии влаги [31, 32]. Условия синтеза полиэфиримидов на основе динитрофталальмида — производного 4,4'-диаминодифенилметана — приведены в табл. 3 наряду с некоторыми характеристиками полиэфиримидов.

В аналогичных или близких условиях были получены полиэфиримиды на основе других динитрофталальмидов; некоторые характеристики синтезированных полимеров представлены в табл. 4 и 5.

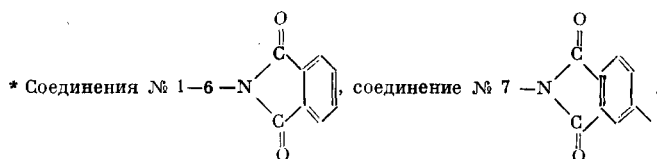
В целом, реакции полинитрозамещения быстро протекают даже в сравнительно мягких условиях; при использовании диполярных апротонных растворителей или их смесей с толуолом образуются сравнительно высокомолекулярные полимеры (M_w до $123 \cdot 10^3$, M_n до $23 \cdot 10^3$) [32]. Наиболее часто используемыми растворителями являются ДМСО+толуол и ДМФА, причем выбор растворителя определяется методом получения безводного бис-фенолята. Реакционная способность используемых динитрофталальмидов определяется, в первую очередь, положением (3 или 4) нитрогрупп, а не природой остатка Ar ; мономеры, содержащие нитрогруппы в положении 3, более реакционноспособны по сравнению с системами, содержащими нитрогруппы в положении 4 [26]. Как следствие, синтез полиэфиримидов с использованием динитрофталальмидов, содержа-

Таблица 3

Условия синтеза и некоторые характеристики полиэфиримидов общей формулы [31, 32]



Соединение	—Ar—	Условия синтеза			[η], дл/г	Выход, %
		растворитель	T, °C	время, ч		
1	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}n$	ДМСО	40	1,0	0,28	91 **
2	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}n$	ДМСО/толуол	40	1,0	0,39	91
3	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}n$	То же	40	22,0	0,56	—
4	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}n$	ДМФА	50	2,0	0,43	—
5	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}n$	ДМСО	40	0,5	0,36	98 ***
6	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{—C(CF}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}n$	ДМСО	50	1,0	0,19	77
7	$n\text{-C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}n$	ДМСО/толуол	60	17,0	0,42	89



** $T_c = 230^\circ \text{C}$, $T_{\text{дест}} = 380^\circ \text{C}$.

*** $T_{\text{дест}} = 400^\circ \text{C}$.

щих нитрогруппы в положении 4, проводят при более высоких температурах и в течение большего времени. Фактором, влияющим на скорость реакции, является и скорость растворения мономеров; это определяет возможность образования сравнительно высокомолекулярных полимеров даже при некотором отклонении от эквимольности мономеров. Низкая растворимость *бис*-фенолятов (и/или низкая скорость их растворения) могут быть приравнены к медленному дозированию этих мономеров в зону реакции.

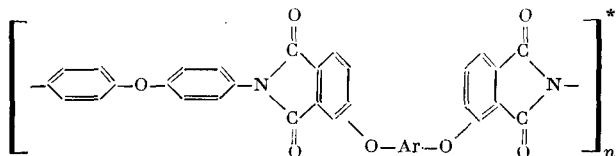
Для повышения растворимости мономеров синтез целесообразно проводить при повышенных температурах, однако в ряде случаев найдено, что увеличение температуры и продолжительности реакции приводит к получению более низкомолекулярных продуктов [32]; возможно, это — результат протекания побочных реакций с нитрит-ионом [26, 28, 36], выделяющимся в процессе полинитрозамещения. Как следствие, для реакций, протекающих с участием 3,3'-динитрофталымидов, оптимальной температурой является 50°С, а для реакций с участием 4,4'-динитрофталымидов — на 10°С выше [32].

Увеличение концентрации мономеров в общем случае способствует образованию более высокомолекулярных полиэфиримидов, однако при достижении очень высоких (~50%) концентраций скорости растворения исходных веществ уменьшаются — вследствие насыщения и увеличения вязкости, — что также замедляет процесс полинитрозамещения. Наиболее часто используемый концентрационный интервал составляет 20–25% [32].

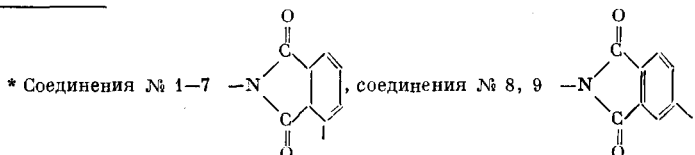
В ряде случаев после завершения процессов синтеза полиэфиримидов в реакционные смеси вводили феноксид натрия или 4-метилфеноксид натрия с целью замещения концевых нитрогрупп и увеличения термостойкости целевых полимеров. При этом необходим тщательный контроль за

Таблица 4

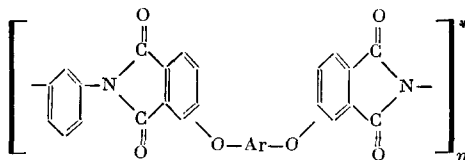
Условия синтеза и некоторые характеристики полиэфиримидов общей формулы [31, 32]

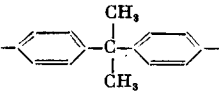
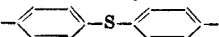
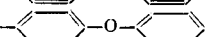
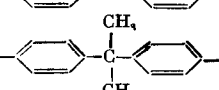
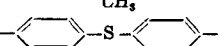


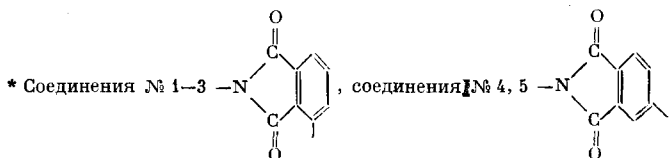
Соединение	—Ar—	Условия синтеза			[η], дЛ/г	Выход	T _c /T _{дест}
		растворитель	T, °C	время, ч			
1	<i>n</i> -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ - <i>n</i>	ДМСО/толуол	45	0,25	0,61	97	—
2	<i>n</i> -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ - <i>n</i>	То же	40	17	0,33	89	226/385
3	<i>m</i> -C ₆ H ₄ —	ДМФА	60	1	0,18	100	226/—
4	<i>n</i> -C ₆ H ₄ —	ДМСО	50	1	0,45	76	237/430
5	<i>n</i> -C ₆ H ₄ -S-C ₆ H ₄ - <i>n</i>	ДМАА	60	1	0,37	100	234/—
6	<i>n</i> -C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ - <i>n</i>	ДМФА	60	1	0,80	100	239/400
7	<i>n</i> -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ - <i>n</i>	ДМСО	50	0,8	0,60	95	277/380
8	<i>n</i> -C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ - <i>n</i>	ЛМСО/толуол	55	14	0,41	94	196/420
9	<i>n</i> -C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ - <i>n</i>	ДМФА	60	1	0,44	96	215/—



Условия синтеза и некоторые характеристики полиимидов общей формулы [31, 32]

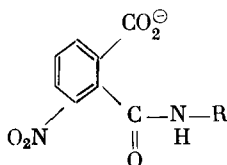


Соединение	—Ar—	Условия синтеза			[η], дл/г	Выход, %	Т, °С
		растворитель	Т, °С	время, ч			
1		ДМСО/толуол	55	5,25	0,23	87	227
2		ДМАА	60	1	0,16	100	209
3		ДМАА	60	1	0,22	95	232
4		ДМФА	70	2,5	0,29	82	227
5		ДМАА	60	1	0,1	80	—



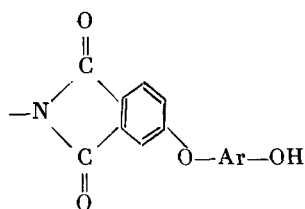
ходом процессов с целью уменьшения вклада обменных реакций фенолов с диарилэфирными группами [26], уменьшающих молекулярную массу полимеров.

По аналогии с синтезом моно- и бис-эфиримидов реакции синтеза полиэфиримидов с применением процесса полинитрозамещения особенно чувствительны к наличию влаги в реакционной системе. Влага, оставшаяся после образования бисфенола, а также содержащаяся в реагентах или растворителях, приводит к плохой воспроизводимости результатов и формированию низкомолекулярных полимеров. Влага, оставшаяся в системе, находится в равновесии с бис-фенолятом, что определяет наличие в реакционной смеси гидроксидных ионов. Последние атакуют имидные циклы [37] в мономерах и в образовавшихся полимерах; в результате раскрытия цикла образуется амидокислота



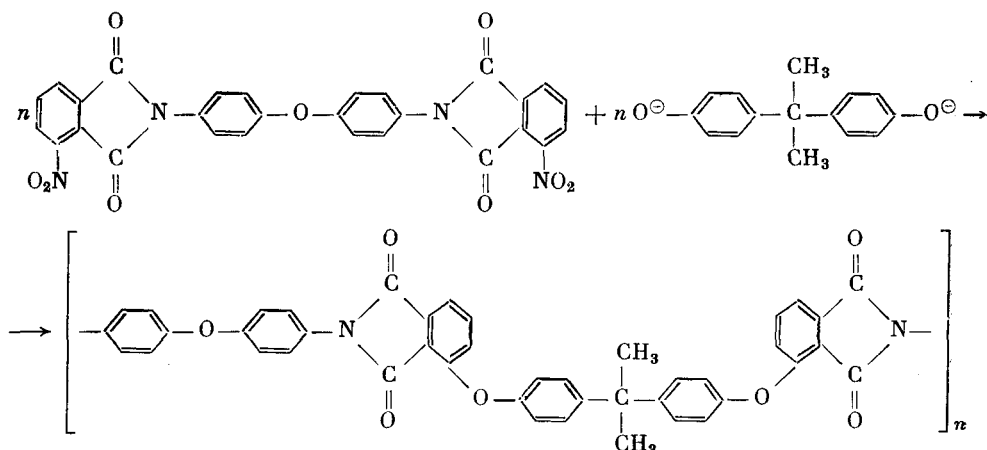
нарушающая стехиометрию в процессе синтеза полимеров и вызывающая остановку роста цепи, поскольку нитрогруппа в ней недостаточно активирована для вступления в реакцию замещения [37]. Наличие гидроксид-

ного иона открывает также возможность образования структур типа



гидроксильная группа в которых уже не ведет себя как нуклеофил.

Влияние влаги на процесс синтеза полиэфиримида было продемонстрировано на примере синтеза полимера в соответствии со схемой путем прибавления контролируемого количества воды в систему



Оказалось, что проведение процесса в максимально сухой системе в среде ДМСО приводит к образованию полимера с $[\eta]$ не меньшей 0,44 дл/г, тогда как добавление 0,03% воды в растворитель (10 мол.% из расчета на реагенты) способствует получению полимера с $[\eta] = 0,25$ дл/г, а прибавление 0,09% воды (30 мол.%) — к получению полимера с $[\eta] = 0,18$ дл/г [32].

Исследование полиэфиримидов с применением гель-проникающей хроматографии показало, что они характеризуются широким ММР, что также может быть связано с присутствием воды в реакционных смесях. Этот же фактор может определять наличие «раскрытых» циклов в цепях и на концах макромолекул, что открывает возможность образования при переработке сильных карбоновых кислот.

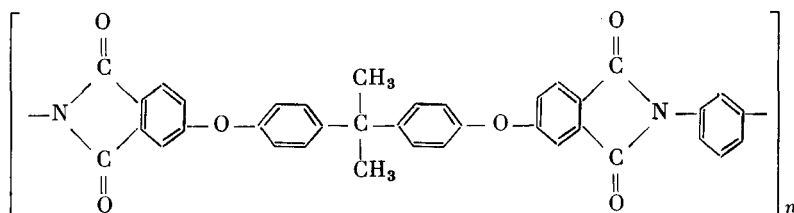
Полиэфиримиды в большинстве своем аморфны; это обстоятельство в сочетании с асимметричностью строения их макромолекул и содержанием в последних большого количества простых эфирных связей определяет растворимость полимеров в таких растворителях, как хлорированные углеводороды, фенолы и дипольные апротонные растворители. Еще одной особенностью полиэфиримидов, наглядно иллюстрируемой данными, приведенными в табл. 3—5, является значительное различие между температурами стеклования и деструкции этих полимеров, что определяет возможность их переработки в изделия методом литья под давлением. Материалы на основе полиэфиримидов характеризуются высокими деформационно-прочностными характеристиками. Некоторые характеристики полиэфиримидных пленок, полученных из растворов, а также литьевых материалов на их основе, приведены в табл. 6.

Таблица 6

Механические характеристики материалов на основе полиэфиримидов, полученных реакцией полинитрозамещения [32]

$[\eta]$, дл/г	Предел текучести, МПа	Удлинение при пределе текучести, %	Предельное напряжение, МПа	Предельное удлинение, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Тепло- стой- кость, °C
$\left[\text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{O—C}_6\text{H}_4\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{N—} \right]_n$							
0,42	75,6	—	72,1	96	—	—	—
0,49	78,4	5,5	—	—	—	—	223
0,70	93,7	6,8	—	—	147,7	3080	217
$\left[\text{—} \text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{O—C}_6\text{H}_4\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{N—} \right]_n$							
0,38	93,7	7	86,1	65	—	—	204
$\left[\text{H}_3\text{C—C}_6\text{H}_4\text{—N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{O—C}_6\text{H}_4\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{N—} \right]_n$							
0,36	149,7	2	—	—	—	—	228

В ряду синтезированных полиэфиримидов наибольший интерес с позиций доступности исходных соединений, перерабатываемости, деформационно-прочностных и термических характеристик материалов на его основе представляет полиэфиримид, отвечающий структурной формуле



Этот полиэфиримид, исходными веществами для которого являются 4-нитрофталевый ангидрид, *m*-фенилендиамин и бисфенол А, выпущен фирмой «General Electric» (США) под названием «Ultem[®]» [10, 34, 38—47]. Некоторые характеристики этого полиэфиримиды приведены в табл. 7.

Механические свойства	
Напряжение в пределе текучести (предел текучести)	105 МПа
Модуль упругости	3000 МПа
Предельное (разрывное) удлинение	60—80 %
Предел прочности при изгибе	145 МПа
Модуль упругости при изгибе	3300 МПа
Предел прочности при сжатии	140 МПа
Модуль упругости при сжатии	2900 МПа
Прочность при ударе по Гарднеру	36 Н.м
Ударная вязкость по Изоду надрезанного образца	50 Дж/м
ненадрезанного образца	1300 Дж/м
Термические свойства	
Температура стеклования	217° С
Теплостойкость при нагрузке 1,85 МПа	200° С
0,46 МПа	210° С
Кислородный индекс	47
Горючесть по методике UL-94 (вертикальный образец)	—0
	при 0,64 мм рт. ст.
Дымовыделение по методике NBS (национальное бю- ро стандартов)	
D_s , за 4 мин	0,7
$D_{\text{макс}}$, за 20 мин	30

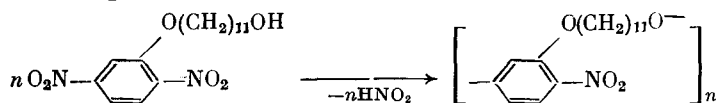
«Utem^R» — один из лучших инженерных термопластов, известных на сегодняшний день [40–47]. Его отличительными достоинствами являются хорошая перерабатываемость на стандартном оборудовании [43–47], высокие прочность на разрыв и модуль упругости [34, 38, 40–43, 46, 47], хорошая сохранность механических свойств при повышенных температурах [38, 40, 41, 43, 46, 47], ценные электрические свойства, остающиеся стабильными в широком интервале температур и частот [34, 38, 40, 41, 43, 46, 47]. Материал отличается высокой огнестойкостью [38, 40, 41, 43, 44, 46, 47] и низкой плотностью дыма. По последнему показателю он превосходит все известные непенаполненные термопласты [38, 40, 41, 43, 44, 46, 47]. Полиэфиримид устойчив к действию растворителей [41, 45, 47] и характеризуется высокой хемостойкостью [38, 46, 47].

Уникальные свойства полиэфиримида «Utem^R», в частности, возможность его использования для получения изделий сложной конфигурации, позволяют успешно применять его в качестве конструкционного материала в электротехнике, электронике, в аэрокосмической промышленности, в судостроении и на транспорте, в том числе для изготовления деталей в автомобильной промышленности [38, 44, 46–48]. Кроме того, «Utem^R» и другие полиэфиримиды можно использовать в качестве термостойких клеев [50], покрытий и пленок для электронной промышленности [51], пленопластов теплоизоляционного и вибродемпфирующего назначений [52].

Значительный интерес представляют смеси полиэфиримидов с другими гетероцепными и гетероциклическими полимерами. Так, на основе ароматических полиамидов и полиэфиримидов были получены композиции с улучшенной ударпрочностью и устойчивостью к действию хлорсодержащих растворителей [53]; предприняты попытки создания смесей полиэфиримидов с полибензимидазолами [54].

В целом, полиэфиримиды привлекли внимание потребителей и, согласно работам [3, 13, 38—49], являются значительным достижением химии и технологии конденсационных полимеров.

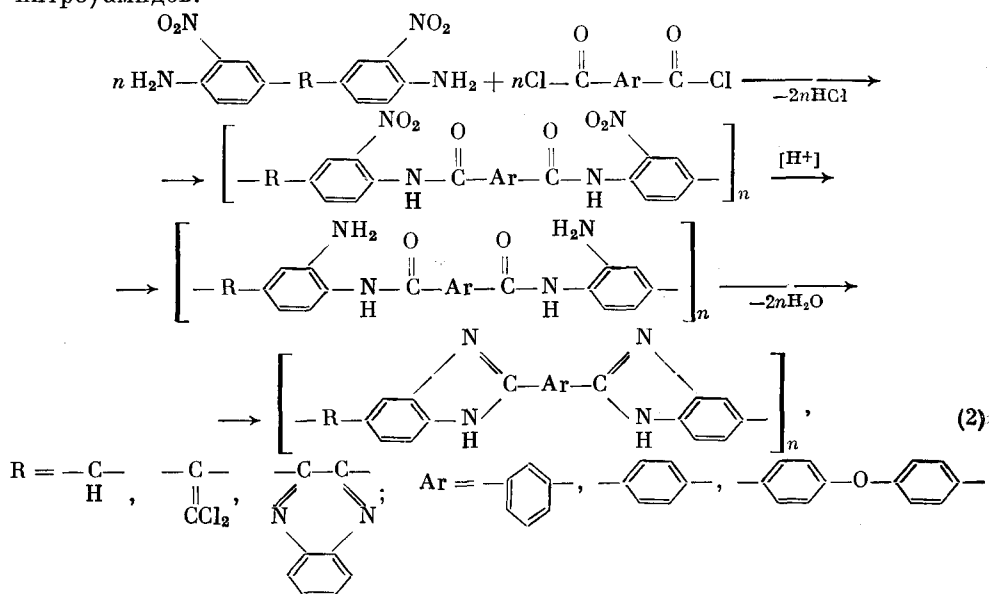
В недавних работах Шеффера [55, 56] показано, что в реакциях нитрозамещения могут быть использованы не только фенольные, но и алифатические гидроксильные группировки; так, гомоконденсацией 1,4-динитро-2-(N-гидроксиундецилокси)бензола в смеси ТГФ:ДМСО (3:1) с использованием катализаторов фазового переноса получены простые полиэфиримиды с молекулярными массами до 32 000.



III. РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

В отличие от процессов ароматического нуклеофильного полинитрозамещения реакции восстановительной полигетероциклизации [57—60] не предполагают замещения нитрогрупп, содержащихся в используемых мономерях; нитрогруппы сохраняются в качестве *o*-заместителей в гетероцепных полимерах, а после восстановления их в первичные аминогруппы участвуют в процессах образования целевых ароматических гетероциклов.

Развитие процессов восстановительной полигетероциклизации в последние годы было связано — в первую очередь — с разработкой новых полибензимидазолов. Новые незамещенные полибензимидазолы получены [61—65] на основе новых *бис*-(*o*-нитроанилинов), являющихся производными хлораля и ДДТ [66—68], по схеме, предложенной ранее [57—60, 69—71] и включающей мягкое взаимодействие *бис*-(*o*-нитроанилинов) с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в среде N-МП с последующими восстановлением/циклизацией синтезированных поли(*o*-нитро)амидов:

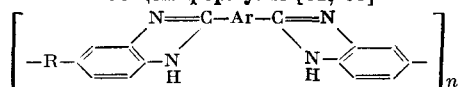


Некоторые характеристики синтезированных незамещенных полибензимидазолов, растворимых в МП, ДМФА, ДМАА и ДМСО приведены в табл. 8.

Как видно из приведенных характеристик, большинство незамещенных полибензимидазолов является неразмывающимися полимерами с относи-

Таблица 8

Некоторые характеристики незамещенных полибензимидазолов
общей формулы [61, 65]



—R—	—Ar—	$\eta_{\text{прив}}$ N-МП, дл/г	$T_{\text{разм}},$ °C	$T_{10},$ °C
		0,44	—	360
		0,30	—	350
		0,28	300	410
		0,28	—	380
		0,46	—	360
		0,30	—	410
		0,28 *	—	475
		0,10 *	—	425

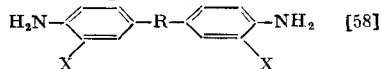
* Вязкости измерены в м-крезоле.

тельно низкими значениями температур потери 10% исходной массы T_{10} в условиях ДТГА (воздух, $\Delta T=5^\circ\text{C}/\text{мин}$). Необычные ряды термостойкости полибензимидазолов в зависимости от природы остатка дикарбоновой кислоты могут быть объяснены недовосстановлением нитрогрупп и последующими реакциями циклозамыкания (о-нитро)амидных фрагментов при высоких температурах (см. ниже).

Еще одной отличительной особенностью незамещенных полибензимидазолов, синтезированных методом восстановительной полигетероциклизации, являются их невысокие вязкостные, и соответственно молекулярно-массовые характеристики, обусловленные пониженной основностью (табл. 9) и соответственно нуклеофильностью бис(о-нитроанилинов) по сравнению с незамещенными диаминами, содержащими те же «мостиковые» группы.

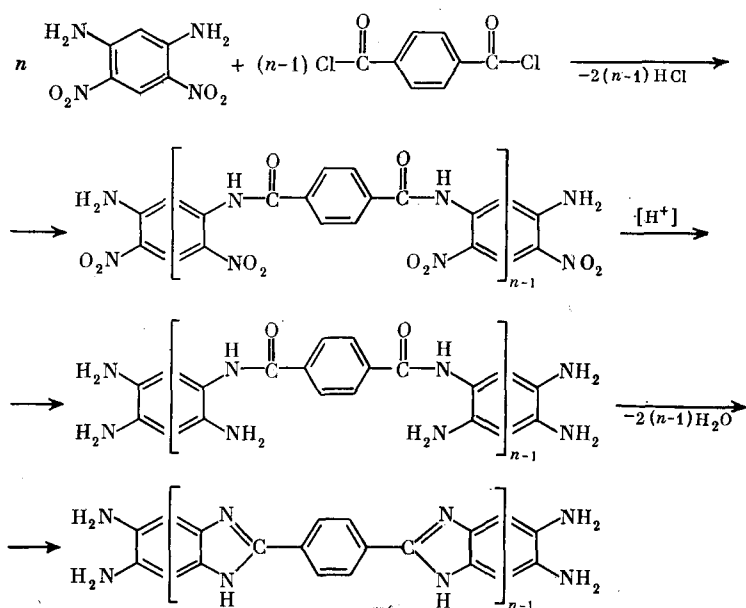
Выход из сложившегося положения видится в использовании процессов восстановительной полигетероциклизации для синтеза не полимерных, а олигомерных бензимидазолов [72], для чего наиболее целесообразно осуществлять процесс поликонденсации при некотором избытке бис(о-нитроанилинов).

Константы ионизации бис-(*о*-нитроанилинов) и незамещенных диаминнов соответствующего строения, отвечающих общей формуле



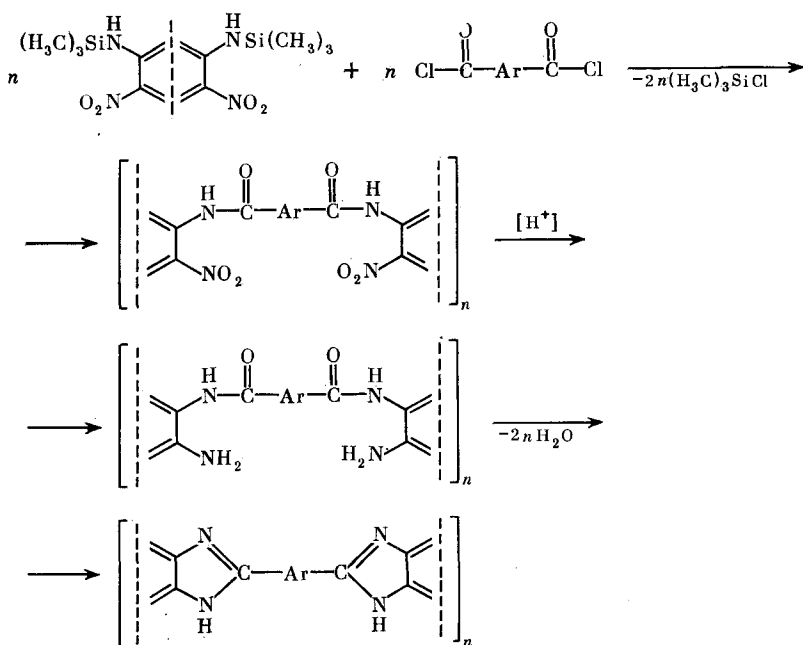
—R—	—X	pK _{a1} (ДМФА)	pK _{a2} (ДМФА)	ΔpK _a
—C— CCl ₂	—H	3,65	3,20	0,45
—C— CCl ₂	—NO ₂	2,75	2,50	0,25
—C— O	—H	3,02	2,72	0,30
—C— O	—NO ₂	2,75	2,45	0,30
—C—C— N N	—H	2,95	2,62	0,33
—C—C— N N	—NO ₂	1,88	1,76	0,12

Подобный подход представляется особенно интересным применительно к синтезу стержневидных олигобензимидазолов на основе 1,3-динитро-4,6-диаминобензола и терефталойлхлорида [72]:

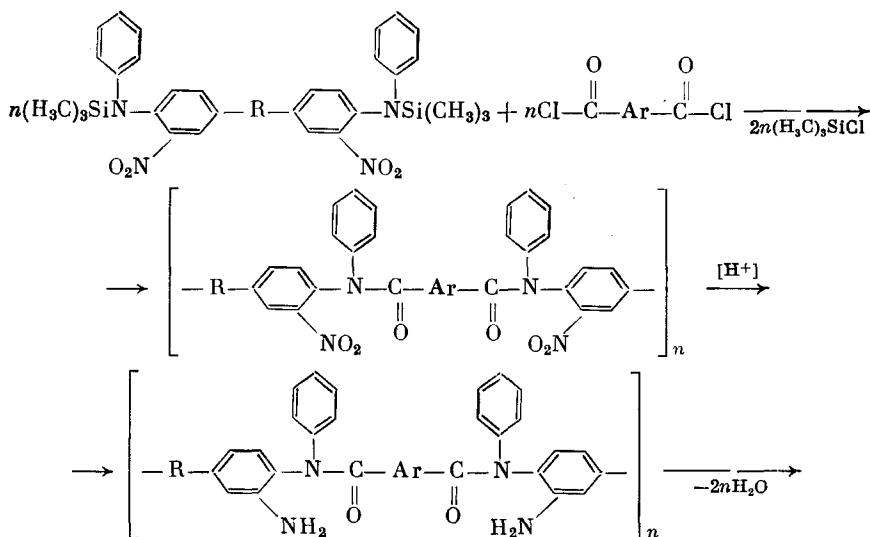


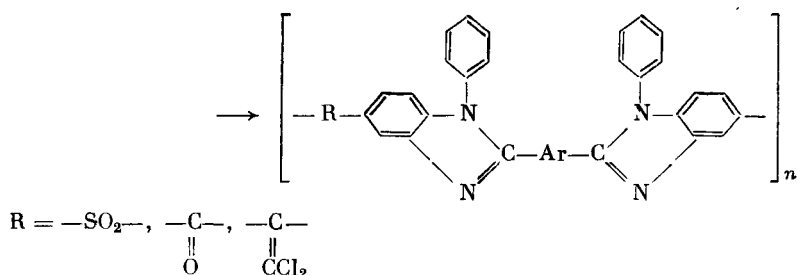
Стержневидные олигобензимидазолы, содержащие *o*-фенилендиаминные концевые группы, могут, согласно [73–76], использовать для получения молекулярных композитов, вызывающих в последнее время значительный интерес исследователей [77–80].

Альтернативный подход к использованию *бис*-(*o*-нитроанилинов) для получения бензимидазолсодержащих систем заключается в увеличении основности аминогрупп этих мономеров за счет их триметилсилилирования [81, 82]:

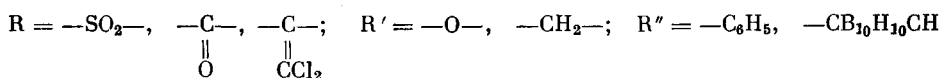
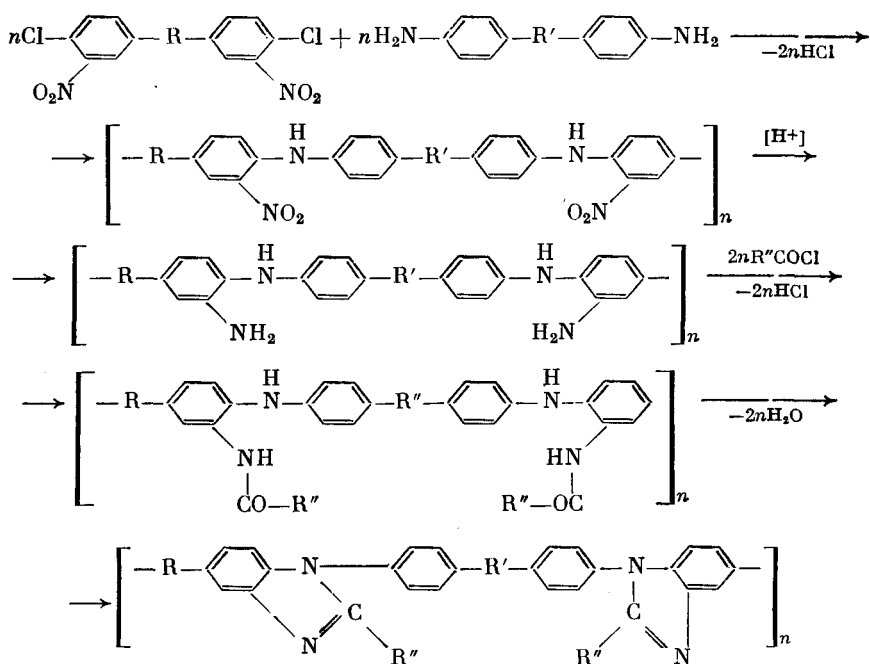


Аналогичный подход может, согласно [72], привести к получению сравнительно высокомолекулярных полибензимидазолов, содержащих фенильные заместители у атомов азота в бензимидазольных циклах, синтезируемых на основе очень низкоосновных *бис*-(*o*-нитродифениламинов):





Новые поли(С-замещенные)бензимидазолы [83–86] получены с применением процессов модифицированной восстановительной полигетероциклизации, заключающихся, согласно [87, 88], во взаимодействии активированных бис(о-нитрогалоген)ариленов с ароматическими диаминами, восстановлении нитрогрупп в образовавшихся поли(о-нитро)иминах до аминогрупп, ацилировании последних и каталитической циклизации полииминов, содержащих ациламинные о-заместители:

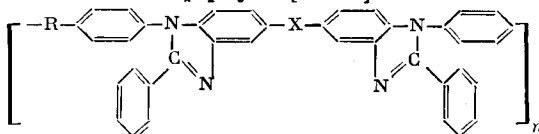


С-Фенилзамещенные полибензимидазолы, сочетающие высокие вязкостные и термические характеристики с растворимостью в фенольных растворителях, МП и ДМФА, получены при использовании в качестве активированных бис-(о-нитрогалоген)ариленов 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенона и 1,1-дихлор-2,2-бис-(3-нитро-4-хлорфенил)этилена [83–85], являющихся производными хлораля и ДДТ [66–68]. Некоторые характеристики этих полимеров приведены в табл. 10.

С-Карборанзамещенные полибензимидазолы были получены [86] взаимодействием 3,3'-динитро-4,4'-дихлордифенилсульфона с 4,4'-диаминоди-

Таблица 10

Основные характеристики поли(С-фенил)бензимидазолов общей формулы [83–85]



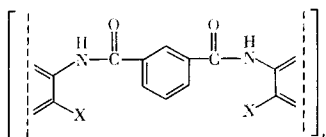
—R—	—X—	$\eta_{\text{прив.}}, \text{дл/г}$	$T_{\text{разм.}}^{**}, ^\circ\text{C}$	$T_{10}^*, ^\circ\text{C}$
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	—O—	1,30	360	450
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	—CH ₂ —	1,00	330	410
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	—O—	1,50	310	510
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	—CH ₂ —	1,20	280	470


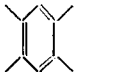
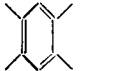
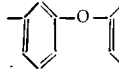
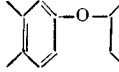


* Определены из термомеханических кривых.

** ДТГА, воздух, $\Delta T=4,5^\circ \text{C/мин}$.

Таблица 11

Термостойкость и выход кокса ароматических полиамидов общей формулы [95]:

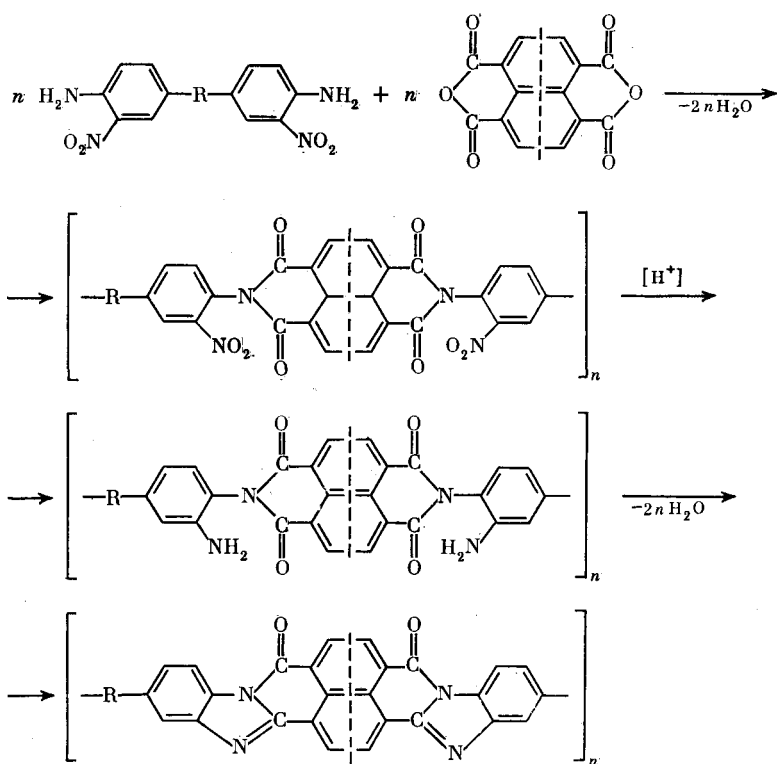


	—X—	$T_{\text{н. д.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{м. с. I}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{м. с. II}}, ^\circ\text{C}$	Выход кокса, %
	—H	425	460	—	42
	—NO ₂	336	351 373	650	35
	—H	440	470	588	37
	—NO ₂	291	325 390	592	45
	—H	505	542	—	38
	—NO ₂	386	405	660	52

фенилоксидом, восстановлением нитрогрупп в образовавшемся поли(*o*-нитро)имине до аминогрупп, ацилированием последних хлорангидридом *m*-карборан-1-карбоновой кислоты и каталитической циклизацией полученных систем в целевые полибензимидазолы. Интересно отметить, что карборансодержащие полибензимидазолы, полученные подобным образом, превосходят по вязкостным и термическим характеристикам, а также по прочности пленок поли(*S*-фенил)бензимидазолы, полученные на основе дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты [86].

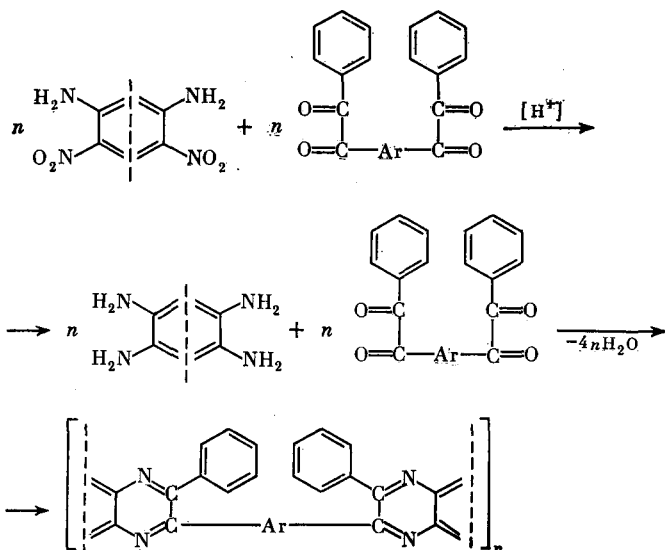
Наряду с расширением ассортимента полибензимидазолов, получаемых методом восстановительной полигетероциклизации, в последние годы внимание исследователей было сосредоточено на изучении возможности использования этого процесса для получения таких классов полигетероариленов, как полинафтоиленбензимидазолы и полифенилхиноксалины.

Синтез полинафтоиленбензимидазолов осуществлен в соответствии со следующей схемой [89]:



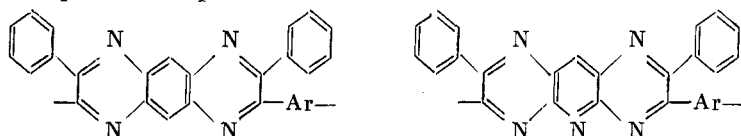
Достоинством подобного подхода к синтезу полинафтоиленбензимидазолов, наряду с общеизвестными [57–60], является возможность уменьшения числа изомеров целевых структур за счет протекания реакций ацилирования на первых стадиях процессов исключительно по аминогруппам. В свою очередь, уменьшение числа изомеров открывает путь к созданию более регулярно построенных систем, обладающих соответственно более высокими термическими характеристиками.

Синтез полифенилхиноксалинов был осуществлен в соответствии со схемой [90]:



Этот процесс отличен от ранее разработанных реакций восстановительной полигетероциклизации [57–60] тем, что в нем отсутствует стадия получения линейного нитросодержащего полимера — *бис*-(*о*-нитроанилины) не реагируют с *бис*-(α -дикетонами) даже в весьма жестких условиях. По сути дела, этот процесс сводится к восстановлению *бис*-(*о*-нитроанилинов) до *бис*-(*о*-фенилендиаминов) в присутствии *бис*-(α -дикетонов) и, в силу специфики реакций образования полифенилхиноксалинов [91–94], вступлению образовавшихся *бис*-(*о*-фенилендиаминов) *in situ* в реакцию полициклоконденсации.

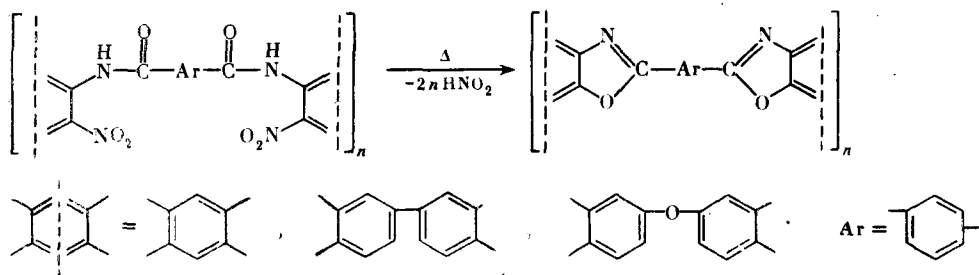
Предлагаемый процесс представляется привлекательным, так как открывает возможность получения высокотеплостойких ($T_{\text{разм}} \sim 400^\circ\text{C}$) полифенилхиноксалинов, содержащих конденсированные гетероциклы на основе 1,3-динитро-4,6-диаминобензола вместо неустойчивого 1,2,4,5-тетрааминобензола и 3,5-динитро-2,6-диаминопиридина вместо неустойчивого 2,3,5,6-тетрааминопиридина.



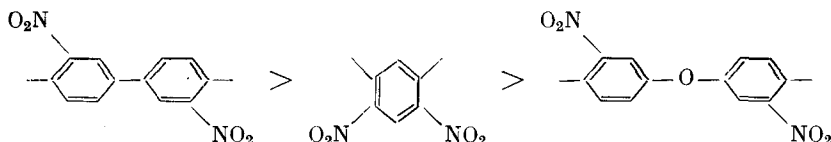
Как описано в работе [90], при использовании процессов каталитического восстановления водородом над Ni-Ренея, или восстановления активированным железом в смеси с HCl, были получены лишь низкомолекулярные полимеры ($\eta_{\text{прив}} \leq 0,2$ дл/г). По-видимому, в этих условиях либо нарушается селективность восстановления, т. е. восстанавливается не только *бис*-(*о*-нитроанилин), но и частично *бис*-(α -дикетон), либо процесс восстановления *бис*-(*о*-нитроанилина) до *бис*-(*о*-фенилендиамин) протекает не количественно. Вероятно, дальнейшие поиски оптимальных условий проведения процесса могут привести к существенному прогрессу в области синтеза полифенилхиноксалинов.

IV. РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИ(*о*-НИТРОАМИДОВ)

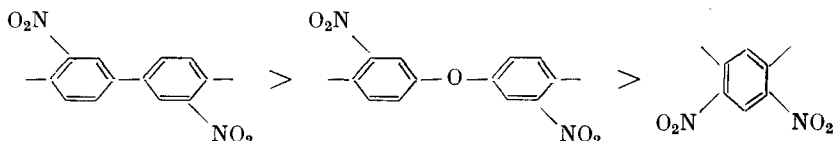
Поли(*о*-нитроамиды), получаемые в соответствии со схемой (2), могут, согласно [95], рассматриваться как форполимеры для получения полибензоксазолов:



Ряд термостойкости поли(*o*-нитро)амидов в зависимости от остатка бис-(*o*-нитроанилина) имеет вид:



а выход кокса образует ряд:



Сравнительные температуры начала деструкции ($T_{\text{н.д.}}$), температуры максимальной скорости потери массы ($T_{\text{м.с.}}$) и выходы кокса поли(*o*-нитро)амидов и незамещенных полиамидов приведены в табл. 11.

Анализ данных, приведенных в табл. 11, свидетельствует о том, что температуры начала термодеструкции для поли(*o*-нитро)амидов во всех случаях ниже, чем для незамещенных полиамидов. В то же время, выход кокса в большинстве случаев выше для поли(*o*-нитро)амидов, что подтверждает протекание в поли(*o*-нитроамидах) реакций, приводящих к более стабильным системам.

Обращает на себя внимание наличие двух максимумов скорости потери массы; по мнению авторов работы [95], это связано с различной легкостью отщепления первой и второй нитрогрупп из каждого элементарного звена полимера.

Образование полибензоксазолов из поли(*o*-нитроамидов) протекает легче, чем из соответствующих поли(*o*-хлорфенил)амидов [96–98] и может рассматриваться как перспективный метод синтеза этих полигетероариленов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия нитро- и нитрозогрупп/Под ред. Г. Фойера. Пер. с англ. под ред. С. С. Новикова. М.: Мир, 1972. Т. 1.
2. March J. *Advances Organic Syntheses*. N. Y.: Wiley and Sons, 1987.
3. Bennett J. F., Zahler R. E. // *Chem. Revs.* 1951. V. 49. P. 273.
4. Laubenheimer A. // *Chem. Ber.* 1876. B. 9. S. 768.
5. Laubenheimer A. // *Ibid.* 1876. B. 9. S. 1826.
6. Gorvin J. H. // *Chem. Ind. (London)*. 1969. B. 36. S. 1525.
7. Caswell L., Kao T. // *J. Heterocycl. Chem.* 1966. V. 3. P. 333.
8. Beck J. R. // *J. Org. Chem.* 1972. V. 37. P. 3224.
9. Beck J. R. // *Ibid.* 1973. V. 38. P. 4086.
10. Beck J. R., Sobczak R. L., Suhr R. G., Yahner J. A. // *J. Org. Chem.* 1974. V. 39. P. 1839.
11. Hearth D. R., Wirth J. G. Пат. 3.730.946. США. 1973.
12. Heath D. R., Wirth J. G. Пат. 3.787.475. США. 1974.

13. Wirth J. G., Hearth D. R. Пат. 3.838.097. США. 1974.
14. Kornblum N., Cheng L., Kerber R. C. et al. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 1560.
15. Williams F. J. Пат. 3.933.862. США. 1976.
16. Williams F. J., Donahue P. E. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3414.
17. Williams F. J., Relles H. M., Manello J. S., Donahue P. E. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3419.
18. Markezich R. L., Zamek O. S., Donahue P. E., Williams F. J. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3435.
19. Takekoshi T. // Polymer J. 1987. V. 19. P. 191.
20. Maiti S., Mandal B. K. // Prog. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
21. Radlmann E., Schmidt W., Nischk G. E. // Makromol. Chem. 1969. B. 130. S. 45.
22. Heath D. R., Wirth J. G. Пат. 3.763.210. США. 1973.
23. Clendinning R. A., Kwiattkovski G. T. Пат. 4.767.838. США // РЖХим. 1989. 13Т73 II.
24. Relles H. M., Orlando C. M., Heath D. R. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. P. 2441.
25. Williams F. J., Relles H. M., Manello J. S., Donahue P. E. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3419.
26. Williams F. J., Donahue P. E. // Ibid. 1977. V. 42. P. 3414.
27. Williams F. J., Relles H. M., Donahue P. E., Manello J. S. // Ibid. 1977. V. 42. P. 3425.
28. Takekoshi T., Wirth J. G., Heath D. R. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. P. 3069.
29. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A. et al. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. P. 2375.
30. Takekoshi T., Kochanowski J. E., Manello J. S., Webber M. // NASA Contract. Report CR-145007. 1976.
31. Wirth J. G., Heath D. R. Пат. 3.838.097. США (1976).
32. White D. M., Takekoshi T., Williams F. J. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 1635.
33. Takekoshi T., Wirth J. G., Heath D. R. et al. // Abstracts of 177-th ACS Meeting. Honolulu. 1979.
34. Johnson R. O., Burlhis H. S. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1983. V. 70. P. 129.
35. Mandal B. K., Maiti S. // J. Polymer Sci. Polymer Lett. 1985. V. 23. P. 317.
36. Markezich R. L., Zamek Q. S. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3431.
37. Relles H. M., Johnson D. S., Dellacolella B. A. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 1374.
38. Floryan D. E., Serfaty I. W. // Modern Plastics International. 1982. V. 12(6). P. 38.
39. White D. M., Cooper G. D. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. III ed. N 4. 1982. V. 18. P. 595.
40. Serfaty T. W. // Engineering Thermoplastics: Properties and Applications/Ed. J. M. Margolis. N 4. 1985. P. 283.
41. Sederel W. // Kunststoffe. 1986. B. 76. S. 905.
42. Klunder J. // PT Werktuigbain. 1987. V. 42 (2). P. 35.
43. Okamura M. // Japan Plast. 1986. V. 37(7), P. 71.
44. Floryan D. E., Nelson J. L. // J. Fire Flammability. 1980. V. 11. P. 284.
45. White S. A., Weissman S. R., Kambour R. P. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. P. 2675.
46. Fox D. W., Peters E. N. // Engineering Thermoplastics: Chemistry and Technology: Applied Polymer Science. II ed. // Ed. by R. W. Tess, G. W. Poelhein. Washington: Wiley and Sons, 1985. P. 495.
47. Serfaty I. W. // Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. V. 1./Ed. K. L. Mittal. N. Y.—L.: Wiley and Sons, 1984. P. 149.
48. Europlan Plastics News. 1986. V. 13(10). P. 77.
49. Revue General des Caoutchoucs et Plastiques. 1986. B 664. P. 56.
50. Tamai M., Kawashima S., Sonobe D. et al. Заявка 61-143479. Япония // РЖХим. 1987. 14Т258 II.
51. St. Clair A. K., St. Clair T. L. // Polymer Mater. Sci. and Engng Proc. ACS Div. Polymer Mater. Sci. and Engng Anaheim. 1986. V. 55. P. 396.
52. Hoge Ts., Matsugi Yu. Заявка 61-126146. Япония // РЖХим. 1987, 12Т274 II.
53. Andrews P. S., Onder K. Пат. 4.612.353. США (1986).
54. Leung L., Williams D. J., Karacz F. E., Macknight W. J. // Polymer Bull. 1986. V. 16. P. 457.
55. Schaeffer T. D. // ACS Polymer Prepr. Div. Polymer Chem. 1989. V. 30(1). P. 263.
56. Schaeffer T. D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1989. V. 27. P. 457.
57. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 2250.
58. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S. // Polymer. 1984. V. 25. P. 1539.
59. Rusanov A. L. // Advances in Polymer Chemistry/Ed. V. V. Korshak. M.: Mir, 1986. P. 159.
60. Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Коршак В. В. // Успехи химии полигетероариленов. Тб.: Изд. ТГУ, 1988. С. 154.
61. Накауридзе Р. Г., Коршак В. В., Русанов А. Л. и др. // Изв. АН СССР. 1990. Т. 107. № 1. С. 43.

62. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х. и др. // X Междунар. микросимпозиум. «Поликонденсационные процессы 85». Солнечный Берег. НРБ. 1985. София. Болг. АН. 1986. С. 123.
63. Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Маргалитадзе Ю. Н. и др. // XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям: Тез. докл. Алма-Ата, 1985. С. 79.
64. Korshak V. V., Rusanov A. L., Fidler S. Kh. et al. // XXXI IUPAC Macromolecular Symposium. Abstracts. GDR: Merseburg, 1987. Symp. 1. P. 203.
65. Вахтангишвили Л. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М. и др. // Сообщение АН ГССР. 1989. Т. 186. С. 69.
66. Коршак В. В., Русанов А. Л. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 1006.
67. Русанов А. Л. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНТИ, 1990. Т. 26. С. 3.
68. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х. и др. // Пласт. массы. 1984. № 10. С. 28.
69. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М. и др. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 1370.
70. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 122.
71. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. и др. // Изв. АН ГССР. Сер. хим. 1980. Т. 6(2). С. 122.
72. Rusanov A. L., Tugushi D. S. // International School-Seminar for Young Scientists «Nontraditional Methods of Polymer Synthesis». Alma-Ata. 1990. P. 37.
73. Gordon B. III., Kumpf R. J., Painter P. C. // ACS Polymer Prepr., Div. Polymer Chem. 1986. V. 27(1). P. 311.
74. Gordon B. III., Kumpf R. J. // Ibid. 1987. V. 28(2). P. 308.
75. Gordon B. III., Kumpf R. J., Painter P. C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1988. V. 26. P. 1689.
76. Tsai T. T., Arnold F. E., Hwang W. F. // Ibid. 1989. V. 27. P. 2839.
77. Helminiak T. E., Benner C. L., Arnold F. E. // ACS Polymer Prepr. Div. Polymer Chem. 1975. V. 16(2). P. 659.
78. Helminiak T. E., Benner C. L., Husman G. E., Arnold F. E. Пат. 4.207.407. США 1980.
79. Hwang W. F., Wiff D. R., Benner C. L., Helminiak T. E. // J. Macromol. Sci. Phys. 1983. V. B22. P. 231.
80. Hwang W. F., Wiff D. R., Verschoore C. et al. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. P. 784.
81. Imai Y., Oishi Y. // Progr. Polymer Sci. 1989. V. 14. P. 173.
82. Русанов А. Л. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1492.
83. Tugushi D. S., Rusanov A. L., Fidler S. Kh., Korshak V. V. // IUPAC Macro'83. Bucharest, 1983. Abstr., Sec. 1., P. 185.
84. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Фидлер С. Х. // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. 25Б. С. 57.
85. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. и др. // Сообщения АН ГССР. 1986. Т. 24. С. 325.
86. Джапаридзе З. Ш., Лалиашвили М. Г., Бородина Г. В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. С. 350.
87. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. С. 346.
88. Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 1873.
89. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Rusanov A. L. // XXXI IUPAC Macromolecular Symposium. Abstracts. GDR: Merseburg, 1987. Symp. 1. P. 199.
90. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л. и др. А. с. № 644. 326. СССР // Б. И. 1977. № 11.
91. Hergenrother P. M. // J. Macromol. Sci. Revs. 1971. V. C6. P. 1.
92. Hergenrother P. M. // The Synthesis of New Polymers: Modern Methods, Ed. N. Yoda. 1975. P. 273.
93. Кронгауз Е. С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 112.
94. Кронгауз Е. С. // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 227.
95. Kim S., Pearce E. M. // Makromol. Chem. 1989. suppl. V. 15. P. 187.
96. Khanna Y. P., Pearce E. M., Forman B. D., Bini D. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 2799.
97. Khanna Y. P., Smith J. S., Burkitt D. T. et al. // Ibid. 1981. V. 19. P. 2817.
98. Khanna Y. P., Pearce E. M. // Ibid. 1981. V. 19. P. 2835.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР
«Дженерал Электрик», США