

Полиарилаты. Получение и свойства

С.В.Виноградова, В.А.Васнев, П.М.Валецкий

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

Рассмотрены и обобщены данные по синтезу и свойствам различных типов полиарилатов, в том числе карбоновых, самоокрашенных, самозащищающихся, карборансодержащих, стереорегулярных, блок-полиарилатов и др. Показано, что полиарилаты — перспективный класс полимеров с ценным комплексом свойств, которые можно направленно менять соответствующим дизайном полимерной цепи. Рассмотрены некоторые аспекты практического использования полиарилатов.

Библиография — 320 ссылок.

Оглавление

I. Введение	885
II. Получение полиарилатов и их свойства	885
III. Применение полиарилатов	898

I. Введение

Гетероцепные сложные полиэфиры по своей научной и практической значимости занимают важное место среди синтетических высокомолекулярных соединений. Первые представители этих полимеров были получены еще в прошлом веке.^{1–4} С тех пор наблюдается непрерывное развитие этой области полимерной химии.

Изучение взаимосвязи между строением и свойствами в ряду гетероцепных сложных полиэфиров привело к представлению о том, что наиболее интересны свойства, и в частности повышенных термических характеристик, можно ожидать от полимеров на основе ароматических компонентов. Так, был осуществлен синтез ряда полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот и алифатических гликолей, из которых несомненный практический интерес представили полиэтилен- и полибутилентерефталаты. Ароматическое ядро может быть введено в полиэфирную цепь и за счет диолового компонента.

Полиарилаты — это гетероцепные сложные полиэфиры двухатомных фенолов. Первые представители полиэфиров этого типа — поликарбонаты, — т.е. полиарилаты двухатомных фенолов и угольной кислоты, были синтезированы в 1898 году Эйхорном⁵ взаимодействием фосгена с резорцином и гидрохиноном. Изучение поликарбонатов получило свое

развитие с шестидесятых годов благодаря тому, что среди них были обнаружены практически ценные полимеры, в частности, поликарбонат 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана.^{6,7}

В 1957–1958 гг. в Бельгии, СССР и США почти одновременно появились публикации о полиарилатах ароматических дикарбоновых кислот,^{8–10} обладающих рядом ценных свойств. Работы по их исследованию продолжаются и в настоящее время.

II. Получение полиарилатов и их свойства

Полиарилаты могут быть получены взаимодействием дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов (метод I), диэтеров двухатомных фенолов и дикарбоновых кислот (метод II) и двухатомных фенолов и эфиров дикарбоновых кислот (метод III), однако, наибольшее значение приобрел синтез полиарилатов с использованием в качестве кислотного агента хлорангидридов дикарбоновых кислот (метод IV).

При получении полиарилатов первыми тремя методами^{4,10–31} поликонденсацию чаще всего проводят в расплаве, в токе инертного газа; на конечной стадии реакцию смесь нагревают в вакууме. Недостатком этих способов является то, что их нецелесообразно применять для синтеза полиарилатов с высокими температурами размягчения. Кроме того полиарилаты, получаемые поликонденсацией в расплаве, часто в процессе реакции приобретают окраску.³²

Для синтеза высокоплавких полиарилатов, а также полиарилатов, содержащих в своих цепях реакционноспособные группы, лучше использовать последний способ. Использование высокореакционноспособных хлорангидридов дикарбоновых кислот позволяет успешно проводить поликонденсацию в растворе. Этот метод имеет большое значение при синтезе высокоплавких полиарилатов, так как в этом случае можно успешно осуществлять поликонденсацию вплоть до высокой степени завершенности реакции без разложения образующегося полимера.

Поликонденсацию хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами можно осуществлять в нескольких вариантах: 1) при повышенной температуре в среде высококипящего растворителя; 2) как межфазную поликон-

С.В.Виноградова. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ИХЭОС РАН. Телефон 135 – 6178.

В.А.Васнев. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией.

П.М.Валецкий. Кандидат химических наук, заместитель директора и заведующий лабораторией синтеза полимеров ИХЭОС РАН. Область научных интересов авторов — химия высокомолекулярных соединений, изучение процессов полимерообразования, синтез разного типа полимеров и исследование их свойств, установление взаимосвязей между строением и свойствами полимеров.

денсацию; 3) как акцепторно-каталитическую полиэтерификацию.

В ряде работ^{4, 11, 14, 33–40} исследованы закономерности поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами в среде высококипящего растворителя. Было установлено, что на реакционную способность исходных веществ большое влияние оказывает их строение.^{33, 37–45}

Например, при проведении поликонденсации в диниле (азеотропная смесь дифенилоксида с дифенилом) в интервале температур 150–210°C оказалось, что хлорангидрид изофталевой кислоты реагирует с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном с большей скоростью, чем хлорангидрид терефталевой кислоты (при 170°C константы скоростей составляют $10.7 \cdot 10^{-5}$ и $6.6 \cdot 10^{-5}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно). При 170°C по скорости реагирования с хлорангидридом терефталевой кислоты соединения располагаются следующим образом: гидрохинон > резорцин > 2,2'-диоксидифенил > 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан.⁴¹

Исследование кинетики поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с бис-(4-оксифенил)метаном, 2,2-бис-(4-оксифенил)пропаном, 2,2-бис-(4-оксифенил)гексафторпропаном, бис-(4-оксифенил)фенилметаном, 2,2-бис-(4-оксифенил)-2-фенилэтаном, бис-(4-оксифенил)трифторметилфенилметаном и бис-(4-оксифенил)дифенилметаном в среде дитолилметана в интервале температур 160–200°C показало, что природа заместителей у центрального углеродного атома бисфенола оказывает подчас существенное влияние на скорость поликонденсации.³⁹ Так замена электронодонорных метильных групп в 2,2-бис-(4-оксифенил)пропане на сильные электроакцепторные трифторметильные группы приводит к тому, что скорость поликонденсации 2,2-бис-(4-оксифенил)гексафторпропана с хлорангидридом терефталевой кислоты в 2–2.5 раза выше чем у 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана.

Введение в ароматические ядра двухатомного фенола боковых заместителей в орто-положение к гидроксильной группе вызывает уменьшение скорости взаимодействия с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот.^{40, 43} Например, если сравнить между собой степени завершенности реакции хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с 4,4'-диоксидифенил-2,2- и 4,4'-диокси-3,3'-диаллилдифенил-2,2-пропаном, то следует отметить более медленное течение процесса в случае диаллилзамещенного бисфенола. Так, если при 220°C (в диниле) степень завершенности реакции хлорангидрида изофталевой кислоты с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном уже через час составляет 0.89, то за тот же промежуток времени у диаллилзамещенного бисфенола она равна лишь 0.34 и только через 9 ч степень завершенности реакции составляет 0.83. Отсюда вытекает, что поликонденсацию диаллилзамещенного бисфенола с хлорангидридами тере- и изофталевой кислот целесообразно проводить при повышенной температуре, порядка 220°C, в течение длительного промежутка времени.⁴³

На скорость поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами, содержащими заместители в орто-положении к гидроксильной группе, оказывает влияние не только размер, но и химическая природа заместителя. Так, константы скоростей поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с 3,3'-диметил-, 3,3'-диизопропил-, 3,3'-дихлорзамещенными 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана при соответствующих температурах меньше, чем константы скорости незамещенного двухатомного фенола в тех же реакциях.⁴⁰

Остановимся также на синтезе смешанных блок-полиарилатов высокотемпературной поликонденсации в растворах хлорангидридов дикарбоновых кислот, бисфенолов и различных низкомолекулярных полимеров с концевыми гидроксильными группами.^{33, 46–51} В качестве блочных компонентов были использованы полиэтиленоксид $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$,

полипропиленоксид $\text{HO}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$, поли-3,3'-бис-(хлорметил)триметиленоксид $\text{HO}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$, кремнийсодержащий олигомер следующего строения: $\{\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{O}$, т.е. полимеры, не содержащие в своей полимерной цепи реакционноспособные связи, за исключением активных концевых функциональных групп. Благодаря индифферентности к обменным реакциям простой эфирной связи такие блочные компоненты, использованные в качестве одного из исходных диолов для синтеза полиэфира, без изменения входили в состав полимерной цепи конечного продукта, существенно его модифицируя. Свойства таких смешанных блок-полиарилатов определяются как составом и строением исходных компонентов, так и условиями проведения процесса, поскольку по своей реакционной способности блочный компонент и двухатомный фенол отличаются друг от друга. Сравнительное изучение кинетики поликонденсации хлорангидрида терефталевой кислоты с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном и перечисленными выше бифункциональными блочными компонентами в среде дитолилметана при 220°C показало, что эти диолы по своей реакционной способности в отношении хлорангидрида образуют следующий ряд: полиэтиленоксид > полипропиленоксид > 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан > поли-3,3'-бис-(хлорметил)триметиленоксид > кремнийсодержащий олигомер.⁴⁷

Помимо синтеза линейных термопластичных полиарилатов поликонденсацией в высококипящем растворителе могут быть получены и терморезактивные полимеры. К ним относятся, например, полиарилаты, содержащие в цепи свободные гидроксильные группы, получаемые поликонденсацией хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами и многоатомными алифатическими спиртами (глицерином, триметилолпропаном, пентаэритритом, триметилолэтаном и т.п.).^{37, 52–54}

Сравнительное изучение кинетики поликонденсации в растворе динила хлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном и триметилолэтаном показало, что хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот реагируют с многоатомными алифатическими спиртами значительно более энергетично, чем с двухатомными фенолами.³⁷ На степень завершенности реакции большое влияние оказывает химическая природа диолового компонента. Так, при 150°C в случае взаимодействия хлорангидрида изофталевой кислоты с триметилолпропаном за 9 ч проведения реакции степень ее завершенности составляет 0.74, в то время как при использовании в качестве диолового компонента 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана она равна всего 0.21. В последнем случае степень завершенности реакции можно довести до 0.74 за 8 ч лишь при проведении поликонденсации при 210°C, т.е. при более высокой температуре. При поликонденсации хлорангидрида изофталевой кислоты с 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропаном при 220°C уже за 1 ч протекания реакции степень завершенности составляет 0.89.

Приведенные выше данные показывают, что синтез смешанных полиарилатов, содержащих в цепи свободные гидроксильные группы, целесообразно осуществлять в две стадии. Первую стадию — поликонденсацию двухатомного фенола с хлорангидридом дикарбоновой кислоты — следует проводить при повышенной температуре (до 220°C). Вторую стадию (после вступления в реакцию всего двухатомного фенола) — поликонденсацию образованного полиарилата с алифатическим многоатомным спиртом — необходимо осуществлять при более низких температурах (110–150°C), что позволяет достичь достаточно высокой степени завершенности реакции без преждевременного отверждения образующегося продукта.^{37, 55}

Также большое внимание уделялось изучению процессов, протекающих при получении полиарилатов с помощью межфазной и акцепторно-каталитической полиэтерификации.^{4, 11, 13, 15, 56–70}

Используя все три варианта, на основе хлорангидридов дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов могут быть получены полимеры с выходами, близкими к количественным, с высокими значениями молекулярных масс (например, до 150 000 для полиарилата 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и хлорангидридов тере- и изофталевой кислот, синтезируемых межфазной поликонденсацией, 60 000–100 000 для полиарилатов фенолфталеина и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, получаемых высокотемпературной поликонденсацией в растворе).^{33, 56}

Поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами была успешно использована для синтеза полиарилатов разнообразного химического строения.

Еще в тридцатые годы в американском патенте⁷¹ в перечне различных исходных соединений было упомянуто о возможности использования фенолфталеина для синтеза полиэфиров. В 1946 г. появились данные о синтезе алкидных полимеров с использованием флуоресцина и фенолфталеина.⁷² Однако характерным для этих работ было то, что фенолфталеин применялся просто как один из представителей громадного числа диолов без учета его специфического вклада в свойства полимеров.

В 1961 г. впервые были получены полиарилаты фенолфталеина и ароматических дикарбоновых кислот и обращено внимание на специфический вклад боковой фталидной группировки в формирование ценного комплекса свойств этих полимеров: сочетания у них повышенной теплостойкости с хорошей растворимостью в органических растворителях.^{73, 74} Полимеры такого типа, т.е. содержащие в повторяющемся звене по крайней мере один элемент, входящий в состав боковой циклической группировки, впоследствии было предложено называть кардовыми,⁷⁵ от латинского слова «cardo», означающего петля, поскольку такие группировки можно было рассматривать, как петли в отношении основной цепи макромолекулы. В последующие годы исследования в области кардовых полиарилатов получили широкое развитие.^{11, 12, 33, 56, 57, 73–113}

В качестве исходных для синтеза кардовых полиарилатов использовались разнообразные двухатомные фенолы, содержащие у центрального углеродного атома бисфенола замкнутые циклические группировки: фенолфталеин, фенолфлуорен, фенолантрон, фенолаценафтилен, имид фенолфталеина, его *N*-β-оксипропиловые и аллиловые производные и др. В ряде случаев применялись и хлорангидриды ароматических дикарбоновых кислот кардового типа, например, 4,4'-дифенилфтальдиддикарбоновой кислоты.

Так, например, полиарилаты фенолфталеина высокой молекулярной массы (до ~100 000) успешно получают акцепторно-каталитической полиэстерификацией при проведении процесса в среде органического растворителя при умеренных температурах (до ~50°C) в присутствии третичного амина или поликонденсацией в инертной среде при повышенной температуре (100–200°C) в высококипящем растворителе. В последнем случае, поскольку процесс проводится в отсутствие катализатора, для его завершения требуется примерно 10 ч.

При изучении процессов образования полиарилатов фенолфталеина в высококипящем растворителе выявлена интересная особенность. Было установлено, что свойства полиарилата изофталевой кислоты и фенолфталеина заметно изменялись в зависимости от природы растворителя, в котором проводили процесс.¹¹⁴

Химическое строение полиарилатов фенолфталеина и ароматических дикарбоновых кислот обеспечивает высокую жесткость их макромолекул. Поэтому при синтезе таких полиарилатов в дитоллиметане, который не является растворителем получаемого полимера, свободная энергия образования свернутых макромолекул должна быть меньше свободной энергии образования развернутых макромолекул.

Это приводит к отбору в процессе синтеза глобулярных форм макромолекул и обуславливает у полиарилата фенолфталеина, синтезированного в дитоллиметане, глобулярный тип надмолекулярной структуры. При синтезе же полиарилата фенолфталеина в α-хлорнафталине или нитробензоле, которые являются растворителями и для образующегося полимера, преимущественно образуются развернутые (вытянутые) макромолекулы. В результате этого возникают фибриллярные надмолекулярные структуры. Полимеры с такой надмолекулярной структурой обладают лучшим комплексом физико-механических свойств, что следует из табл. 1, где приведены характеристики полиарилатов изофталевой кислоты и фенолфталеина, синтезированных в разных средах.

Синтез полиарилатов на основе 2-β-оксипропил-3,3'-бис-(4-оксифенил)фталимида или имида фенолфталеина при повышенных температурах нецелесообразен, так как при этом из-за трифункциональности исходных бисфенолов образуются неплавкие и нерастворимые полимеры трехмерного строения. Вместе с тем межфазная поликонденсация этих бисфенолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот, осуществляемая в мягких условиях, приводит к линейным высокомолекулярным полиарилатам, содержащим в цепи свободные гидроксильные или NH-группы,^{81, 82, 115} не вступающие во взаимодействие в условиях данной реакции с хлорангидридными группами.

Применение таких бисфенолов при синтезе полиарилатов в смеси с обычными бисфенолами открывает, например, возможность четкого регулирования содержания реакционноспособных групп по полимерной цепи. Такие полимеры выгодно отличаются от широко известных алкидных полимеров своей линейной структурой, высокой температурой размягчения, высокой молекулярной массой, равномерным распределением по цепи свободных функциональных групп NCH₂CH₂OH или NH.

Развитие теории неравновесной (необратимой) поликонденсации, успехи в области ее препаративных методов синтеза создали широкие предпосылки для синтеза блок-сополимеров поликонденсационного типа. В первую очередь это относится к акцепторно-каталитической поликонденсации,^{33, 68, 116, 117} мягкие условия протекания которой позволяют осуществлять синтез блок-сополимеров при практически полном подавлении обменных реакций. Это позволяет, при должном знании закономерностей процесса, формировать блок-сополимеры непосредственно из мономеров.⁶⁸ Еще большие перспективы управления микроструктурой полимерной цепи в блок-сополимерах, а следовательно, и их свойствами открываются при использовании в качестве

Таблица 1. Свойства полиарилата фенолфталеина и изофталевой кислоты

Свойства полиарилата	Среда, в которой синтезирован полиарилат			
	дитоллиметан	α-хлорнафталин	нитробензол	
Молекулярная масса	28 000	28 000	48 000	26 000
Температура размягчения, °C	270	290	300	275
Прочность на разрыв, кгс·см ⁻²	640	740	780	650
Удлинение при разрыве, %	10–20	80	100	40–70
Удельная ударная вязкость, (кгс·см) ⁻²	2–3	10	20	14

исходных веществ для их синтеза олигомеров и полимеров с концевыми функциональными группами.^{116–148}

Реальны по крайней мере три способа получения поликонденсационных блок-сополимеров, например, синтез полиарилатариленсульфоноксидных блок-сополимеров.

1) Получение в двух реакционных объемах различных по химическому строению олигомеров заданной молекулярной массы с гетерофункциональными концевыми группами и затем проведение сополиконденсации этих олигомеров (схема 1).

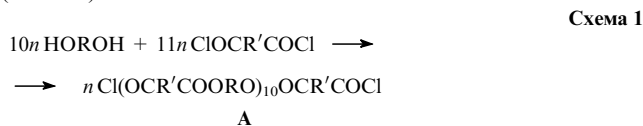
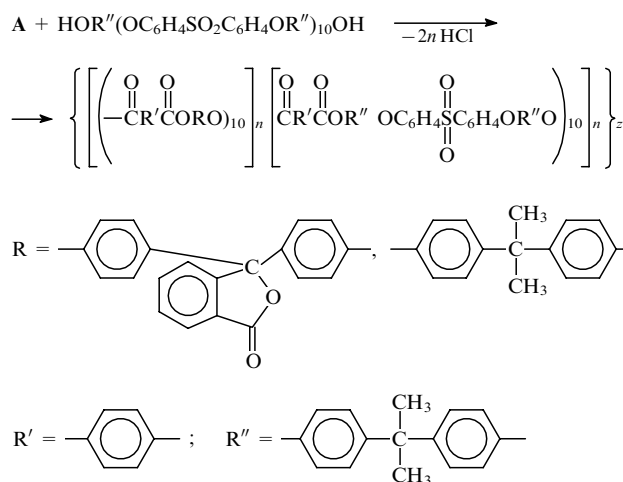


Схема 1



2) Получение в двух реакционных объемах различных по химическому строению олигомеров заданной молекулярной массы с гомофункциональными концевыми группами и осуществление их сополиконденсации с помощью интермономера (удлинителя цепи) (схема 2).

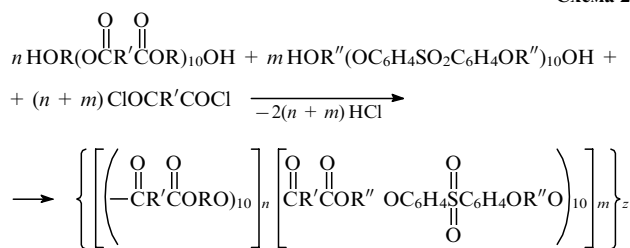


Схема 2

3) получение олигомера заданной молекулярной массы и проведение его сополиконденсации с низкомолекулярным мономером и интермономером, образующих при взаимодействии друг с другом блоки полимера другого химического строения (схема 3).

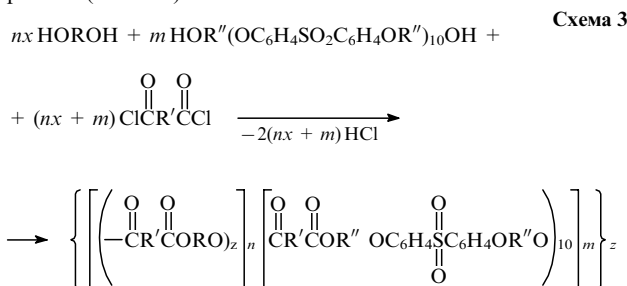


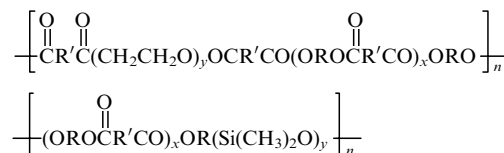
Схема 3

Естественно, что в зависимости от способа получения блок-сополимеров, химического строения мономеров и блочных компонентов, их молекулярной массы будет изме-

няться протяженность блоков различного химического строения и их распределение по макроцепи, т.е. будет меняться композиционная неоднородность блок-сополимера и тем самым его свойства. Как следует из трех представленных выше схем блок-сополимеры наиболее регулярного строения будут получаться в результате акцепторно-каталитической полиэтерификации по схеме 1.

Метод поликонденсации позволяет широко варьировать состав блок-сополимеров. Так, на основе кадровых полиарилатов с тере- и изофталевыми кислотами (полиарилат Ф-1 в случае изофталевой кислоты) и полиарилата 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана с тере- и изофталевыми кислотами (полиарилат Д) были получены и исследованы различные блок-сополимеры как с близкими по химическому строению блоками другого полимера (например полиарилатариленсульфоноксиды^{119–123, 136, 137}), так и с блоками полимеров уже значительно отличающихся от полиарилатов по своему строению и свойствам (например, полиарилатэтиленоксиды^{120, 131, 137, 140, 141} или полиарилаторганосилоксаны,^{125–129, 137–139} схема 4).

Схема 4



Углубленное изучение процессов неравновесной поликонденсации, в частности акцепторно-каталитической полиэтерификации, создало теоретические предпосылки для получения стереорегулярных полиарилатов, макромолекулы которых содержат регулярные последовательности устойчивых поворотных изомеров.^{68, 145, 149–160}

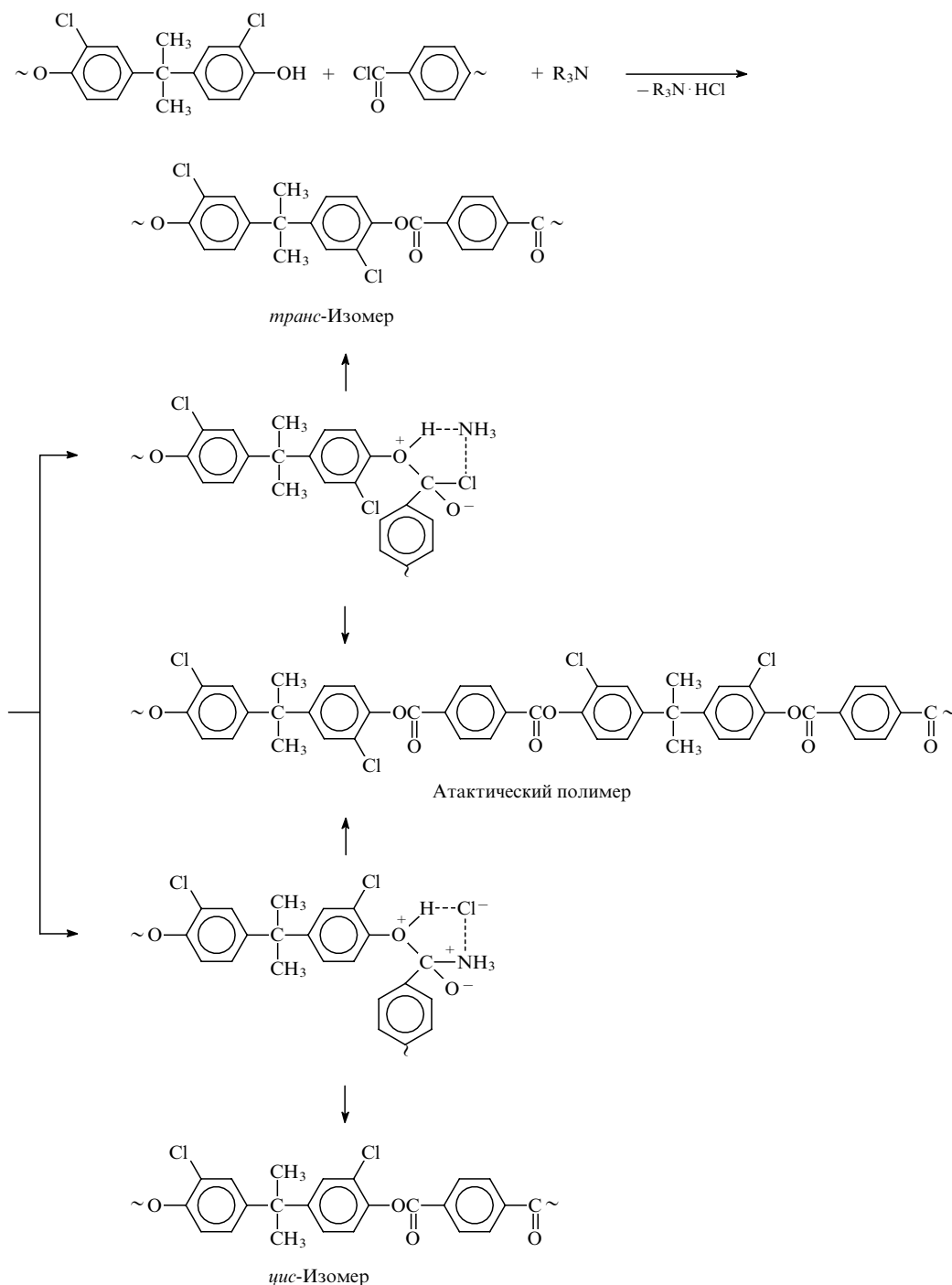
Принципиальная новизна синтеза конформационно-регулярных полиарилатов заключается в том, что формирование их регулярной пространственной микроструктуры происходит непосредственно в процессе роста макромолекулы при использовании в реакции мономеров, которые не являются конформационными или конфигурационными изомерами, но молекулы которых содержат фрагменты с заторможенным внутренним вращением. Примером такого рода полиарилатов являются стереорегулярные политефталаты на основе дизамещенных 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропанов, например, 3,3'-дихлор-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана.

Сопоставление стереотактичности полученных полимеров с условиями их синтеза позволило сформулировать ряд закономерностей формирования таких макромолекул. Так, в присутствии слабоосновных гетероциклических третичных аминов (нуклеофильный катализ) образуются преимущественно полиарилаты с *цис*-расположением заместителей в бисфенольном фрагменте, тогда как в присутствии сильноосновных триалкиламинов (общий основной катализ) — с *транс*-изомерами, что связано с различной геометрией переходных комплексов. Наличие регулярных последовательностей изомерных форм в макромолекулах полиарилатов существенно влияет на их свойства. В частности, увеличение стереотактичности полимеров повышает их степень кристалличности и температуру размягчения и уменьшает растворимость. На схеме 5 приведена схема синтеза стереорегулярных полиарилатов.

Специальный цикл исследований был выполнен в области так называемых «самоокрашенных» полиарилатов.^{161–166} Как известно, ароматические полиэфиры чрезвычайно трудно поддаются окраске.^{161, 166} Оказалось, что в случае полиарилатов эту проблему можно решить, если получать полимеры, макромолекулы которых содержат химически связанные молекулы красителя.

Конструирование такой полимерной цепи достигается за счет использования для синтеза полиарилатов наряду с

Схема 5



обычными исходными хромофорсодержащих двухатомных фенолов и хлорангидридов дикарбоновых кислот. Так, осуществлен синтез и исследованы свойства однородных и смешанных полиарилатов, содержащих в цепи остатки антрахинона или азогруппы, на основе таких соединений, как хлорангидриды 3,3'- и 4,4'-азобензолдикарбоновых кислот, 2,2'- и 4,4'-диокси-, 4,4'-диокси(этокси)-, 4,4'-диокси(пропокси)азобензолов, хинизарина, ализарина, ализаринового синего. Использование при синтезе таких полиарилатов в качестве кислотного агента хлорагидрида фумаровой кислоты позволило получить окрашенные полиарилаты, способные к сополимеризации с различными мономерами. В табл. 2 приведены примеры полученных полимеров.

Все эти полиарилаты представляют собой вещества, окрашенные в цвет, соответствующий цвету исходного вещества. Следует отметить, что по мере замены в гомополи-

арилате части окрашенного компонента на бесцветный мономер, цвет полиарилата обычно сохраняется, а интенсивность поглощения в видимой области изменяется пропорционально изменению в нем концентрации окрашенного компонента. Достаточно высокая интенсивность поглощения в видимой области спектра самоокрашенных полиарилатов, содержащих даже небольшие количества (например 0.1–0.05 моля) окрашенных хромофорсодержащих мономеров, в смеси исходных компонентов, подсказывает технологически весьма простое решение проблемы окрашивания известных полиарилатов.^{163, 166}

То, что в самоокрашенных полиарилатах молекулы окрашенного вещества связаны с другими компонентами за счет ковалентной связи, делает их окраску устойчивой к различным воздействиям, в том числе и к действию света, что является одной из важнейших характеристик окраски. Причем и в случае самоокрашенных гомополиарилатов и сопо-

Таблица 2. Некоторые свойства окрашенных полиарилатов

Исходные вещества		Температура, °С		Цвет полимера в порошке
хлорангидрид кислоты	двухатомный фенол	размягчения	начала разложения ^a	
3,3'-Азобензолдикарбоновой	Фенолфталин	250	310	Желтый
4,4'-Азобензолдикарбоновой	»	295	360	Красный
3,3'-Азобензолдикарбоновой	2,2'-Диоксиазобензол	230	350	Ярко-желтый
4,4'-Азобензолдикарбоновой	»	235	380	Оранжевый
3,3'-Азобензолдикарбоновой	4,4'-Диоксиазобензол	350	385 (380)	»
4,4'-Азобензолдикарбоновой	»	400 ^b	410 (410)	Желтый
Терефталевой	»	400 ^b	415 (415)	Желтый
	1,4-Диоксиантрахинон	400 ^b	420 (390)	Зелено-желтый
	1,2-Диоксиантрахинон	150	360 (360)	Зеленый
	7,8-Диокси-5,6-фталилхинолин	190	300	Сине-лиловый

^a Из данных термогравиметрического анализа при скорости подъема температуры 17° в минуту; величины в скобках получены при скорости подъема температуры 3° в минуту.

^b Размягчение идет с разложением.

лиарилатов, содержащих всего 0.05 мол.% (2–3 масс.%) хромофорсодержащего вещества, светостойкость оказалась хорошей.

Обнаружено, что даже введение небольших количеств хромофорсодержащего мономера в полиарилатную цепь значительно повышает стойкость растворов и пленок этих полимеров к действию УФ-излучения.¹⁶¹

Из ряда окрашенных полиарилатов, содержащих разное количество хромофорсодержащего вещества, были получены прозрачные цветные пленки, прочность на разрыв которых в неориентированном состоянии при комнатной температуре колеблется в интервале от 800 до 1300 кгс·см⁻². Испытания этих пленок при повышенных температурах показали, что при 250°С они сохраняют до 40% первоначальной прочности. Окрашенные полиарилаты могут быть переработаны в литьевые и прессованные изделия. Удельная ударная вязкость прессованных образцов полиарилата 4,4'-диоксиазобензола составляет 25 (кгс·см)·см⁻² (см.¹⁶⁶).

Ряд окрашенных полиарилатов, содержащих в своих макромолекулах фрагменты фумаровой кислоты, обладают хорошей совместимостью с различными мономерами (стиролом, метилметакрилатом, диаллилизофталатом), образуя с ними в соответствующих условиях окрашенные сополимеры, представляющие собой прозрачные окрашенные монолитные вещества. Композиции самоокрашенных ненасыщенных полиэфиров с непердельными мономерами были с

успехом использованы для получения стеклопластиков желтых и красных цветов, обладающих, наряду с хорошими механическими показателями, высокой стойкостью к свету и хорошей хемостойкостью.^{161, 166}

Таким образом, хромофорсодержащие бисфенолы и дикарбоновые кислоты представляют интерес не только с точки зрения синтеза новых термостойких окрашенных полиэфиров, но и с позиции придания наиболее интересным в практическом отношении бесцветным полиарилатам прочной окраски заранее заданного цвета и интенсивности, а в ряде случаев, и значительного улучшения фотохимической стойкости этих полимеров.¹⁶¹

С целью нахождения полиарилатных структур, обладающих повышенной светостойкостью, изучено действие ультрафиолетового облучения на направленно синтезированные однородные и смешанные полиарилаты на основе фенолфталина, фенолсульфофталеина, 4,4'-диоксидифенилсульфона, анилида фенолфталина, имида фенолфталина, флороглюцина и хлорангидридов тере-, изофталеиновой, метилфосфиновой кислот, окиси бис-(4-карбоксифенил)метана и ряда других.^{167–174}

Найдено, что частичная или полная замена в полиарилатах фенолфталина лактонного цикла на лактамный, а также наличие в остатках бисфенола у центрального углеродного атома циклического заместителя с системой сопряженных связей (например, флуоренового) заметно повышает устойчивость полимера к действию света. Включением в полимерную цепь полиарилата небольших количеств (~1%) серы, фосфора, свободных фенольных групп получены полиарилаты, обладающие повышенной стойкостью к световому старению.

Как было показано выше, светостойкость полиарилатов может быть увеличена и за счет введения в их полимерную цепь остатков бифункциональных хромофорсодержащих веществ (например, 1,3-диоксиантрахинона).

Следует также отметить, что большая светостойкость полиарилатов при облучении их растворов может быть обусловлена протеканием при этом перегруппировки Фриса, приводящей к возникновению в полимерной цепи оксикетонных групп, стабилизирующих полимер.

Введение в структуру полиарилатов фенолфталина серы и фосфора, не только повышает светостойкость полимеров, но и увеличивает их термостойкость, а в случае фосфора повышает огнестойкость.

Таким образом, с помощью направленного дизайна полиарилатной цепи можно получить полимеры с «самозащитающими» свойствами в отношении светового и термического воздействия.¹⁷⁴

Полиарилаты, содержащие в цепи реакционноспособные группы, например гидроксильные, и двойные связи, обладают термореактивными свойствами. Они способны к дальнейшим химическим реакциям и к переходу в неплавкое трехмерное состояние, как за счет термической обработки, так и за счет различных химических превращений.

Так, полиарилаты на основе многоатомных спиртов, содержащие в своей цепи свободные гидроксильные группы, способны переходить в трехмерное состояние при дополнительной термообработке и за счет взаимодействия с пиромеллитовым, малеиновым, фталевым ангидридами, диизоцианатами, металлическими производными и другими реагентами.^{52–54, 175, 176} при этом существенно модифицируются свойства полимеров, например, повышаются их термические характеристики.

Содержащие двойные связи полиарилаты на основе 3,3'-диаллил-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана (с добавками 2-аллилфенола) на основе фумаровой кислоты могут быть отверждены при нагревании или за счет сополимеризации с другими ненасыщенными соединениями.^{177–186} Это позволяет в широких пределах модифицировать свойства полимеров, в частности, повышать их термические характеристики.

Так, например, отверженному полиарилату изофталевой кислоты и 3,3'-диаллил-4,4'-диоксифенил-2,2-пропана свойственна высокоэластическая деформация в широкой области температур; разрушение этого полимера наблюдается при температурах, превышающих 500°C.¹¹

Полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот обладают ценным комплексом свойств: высокой тепло- и термостойкостью, хорошими диэлектрическими показателями в широком диапазоне температур, устойчивостью к действию многих химических агентов, УФ- и ионизирующего излучения.

Физико-химические свойства этих полимеров тесным образом связаны с их строением и зависят от расположения функциональных групп в исходных компонентах, а так же от наличия и природы заместителей. Наиболее высокие температуры плавления наблюдаются у полиарилатов, мономеры которых содержат функциональные группы в пара-положении и не имеют алифатических звеньев. Так, полигидрохинонтерефталат и полиарилат *o*-оксисбензойной кислоты (эконол) не плавятся до 500°C, температуры же размягчения полиарилатов фенолфталеина с терефталевой и изофталевой кислотами равны 340 и 275°C соответственно.

Высокая теплостойкость кардовых полиарилатов^{11, 12, 56, 76–79, 82, 92, 99, 102} значительно превышает теплостойкость близких по химическому строению полиарилатов, не содержащих кардовых группировок. Так, например, температуры размягчения полиарилатов терефталевой кислоты с фенолфталеином, фенолфлуореном и фенолантроном составляют 340, 350 и 360°C соответственно, в то время как у политерефталата 4,4'-диоксифенилдифенилметана она равна 280°C. Теплостойкость полиарилатов заметно повышается при увеличении числа ароматических ядер в исходных компонентах.

Наличие алкильных заместителей в орто-положении к гидроксильной группе бисфенола способствует как бы «внутренней» пластификации полиарилатов на их основе.^{187–191} Полиарилаты терефталевой кислоты и таких бисфенолов имеют более низкие температуры размягчения (например, температура размягчения полиарилата 3,3'-диметил-4,4'-диоксифенил-2,2-пропана — 180°C), большее сопротивление ударной нагрузке и легче перерабатываются в монолитные изделия, чем полиарилаты соответствующих незамещенных в ядрах бисфенолов.

Свойства полиарилатов также тесно связаны с природой боковых заместителей у центрального углеродного атома двухатомного фенола.^{192–199}

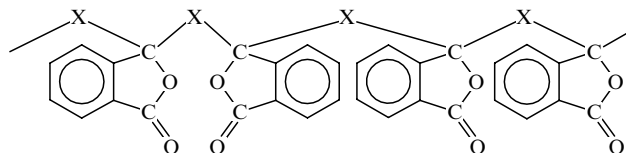
Уменьшение плотности упаковки полимерных цепей вследствие присутствия в исходных компонентах функциональных групп не в пара-, а в мета- или орто-положениях, наличие в двухатомных фенолах боковых заместителей способствует образованию аморфных полиарилатов. Тенденция полиарилатов к кристаллизации также уменьшается с появлением у центрального углеродного атома бисфенола асимметричного заместителя.^{4, 11}

Вначале, поскольку полиарилаты фенолфталеина и такой кислоты как терефталевая, всегда получались аморфными, сложилось впечатление, что такова специфика кардовых полимеров, обусловленная большими объемами циклических заместителей. Однако углубленное исследование полиарилатов с различными кардовыми группировками заставило пересмотреть это представление. Оказалось, что несмотря на большой объем кардовых группировок, эти полимеры способны к кристаллизации. Условием, облегчающим их кристаллизацию, является симметричность формы кардовой группировки (флуореновая, антроновая) и наличие в них полярных групп (антроновая).

Это заставило по-другому посмотреть на неспособность к кристаллизации кардовых полиарилатов, содержащих кардовые группировки несимметричной формы (фталидная, аценафтенная), и попытаться объяснить ее атактичностью

получаемых полиарилатов. По-видимому, кардовые группировки таких полиарилатов вследствие несимметричности формы и статистического характера поликонденсации располагаются различным неупорядоченным образом по отношению к основной цепи макромолекулы (схема 6).

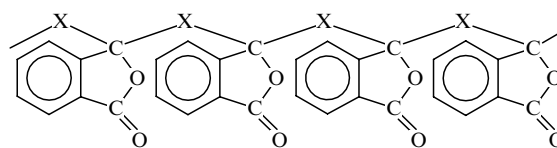
Схема 6



В дальнейшем на примере полиарилатов с фталимидиновыми группировками было показано, что возможна кристаллизация и полиарилатов с несимметричными кардовыми группировками. Это, по-видимому, достигается благодаря наличию водородных связей, способствующей определённому расположению и ориентации макромолекул. Причём большей кристалличности удается достигнуть, когда максимально облегчена ориентационная подвижность водорода (вместо Н у азота $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ -группа).⁸²

Кристаллизация полиарилатов с фталимидиновыми группами позволяет надеяться, что при подборе соответствующих условий синтеза или последующей обработки готового полимера может быть удастся осуществить кристаллизацию и в случае полиарилатов, содержащих такие несимметричные кардовые группы как фталидная. Вполне логично предположить, что этому способствовало бы регулярное расположение групп по полимерной цепи (схема 7).

Схема 7



Возможность целенаправленного изменения структуры несомненно является важным моментом, позволяющим менять свойства полимеров в желаемом направлении. Так, например, теплостойкость полиарилата фенолантрона и терефталевой кислоты можно варьировать, изменяя режим синтеза и условия последующей обработки полимера.^{84, 85, 99} Она существенно возрастает при переходе от аморфного полимера к полимеру с упорядоченной структурой: аморфный полиарилат размягчается при ~340–360°C, а кристаллический не размягчается вплоть до разложения.⁸⁶

Полиарилаты определенной структуры обладают и жидкокристаллическими свойствами.^{200–211}

С химическим строением полиарилатов связана также их растворимость. Полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот типа тере- и изофталевой, 4,4'-дифенилдикарбоновой и таких бисфенолов как гидрохинон, резорцин, практически нерастворимы в органических растворителях. Наличие в бисфеноле боковых заместителей увеличивает растворимость полиарилатов. Полиарилаты изофталевой кислоты с 4,4'-диоксифенил-2,2-пропаном, 4,4'-диоксифенил-2,2-бутаном, 4,4'-диоксифенилдифенилметаном растворимы в крезоле, хлорированных углеводородах. Кардовые полиарилаты по сравнению с некардовыми значительно лучше растворяются в органических растворителях.^{11, 102} Так, например, полиарилаты фенолфталеина и ароматических дикарбоновых кислот хорошо растворяются в метиленхлориде, хлороформе, дихлорэтане, *сим*-тетрахлорэтане, тетрагидрофуране, циклогексаноне и др., образуя высококонцентрированные (> 25%) растворы.

Наличие в кардовых группировках подвижных атомов водорода (например, полиарилаты имида фенолфталеина), способных участвовать в образовании водородных связей, сужает круг растворителей. Такие полиарилаты уже не растворяются в хлорированных растворителях, но хорошо растворимы в растворителях, способных к образованию водородных связей с подвижными атомами водорода в полиарилатах (диметилформамиде, трикрезоле и т.п.).^{81,82} Смешанные полиарилаты растворимы лучше гомополимеров.¹¹

Полиарилаты обладают пленко- и волокнообразующими свойствами. Для проявления пленкообразующих свойств полимеры должны иметь приведенную вязкость ($\eta_{пр}$) (в дихлорэтаноле или тетрагидроэтаноле) порядка $0.4-0.5 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$, для волокнообразования — примерно $1.0 \text{ дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$. Разрушающее напряжение при растяжении неориентированных пленок полиарилатов составляет $\sim 600-1000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$. Ориентацией пленок в обоих направлениях можно увеличить это значение до $1500-2000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$.

Ценным свойством полиарилатных пленок является способность сохранять хорошие механические показатели после длительного нагревания при повышенных температурах. Разрушающее напряжение при растяжении неориентированных пленок кардовых полиарилатов 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты с фенолфталеином и анилидом фенолфталеина при 300°C составляет 330 и $250 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Пленки смешанных полиарилатов 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана с тере- и изофталевыми кислотами выдерживают длительное нагревание (в течение 1000 ч) при $150-200^\circ\text{C}$, сохраняя хорошие механические показатели.

Полиарилаты имеют высокие диэлектрические показатели, не изменяющиеся в широком интервале температур.^{4,11,212,213} По диэлектрической проницаемости пленки полиарилатов 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и фенолфталеина близки к полиэтилентерефталату. Преимущество полиарилатов по сравнению с полиэтилентерефталатом и поликарбонатом 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана заключается в меньшем изменении тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного электрического сопротивления в интервале температур от -60 до 200°C и выше. Тангенс угла диэлектрических потерь полиарилатов 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана в этом интервале температур не превышает $(4-5) \cdot 10^{-3}$, а для полиарилата фенолфталеина — $(5-8) \cdot 10^{-3}$. Если максимум тангенса угла диэлектрических потерь у полиэтилентерефталата наблюдается при 140°C , у поликарбоната 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана — при 200°C , то у полиарилатов фенолфталеина он не обнаружен и при 300°C . Удельное объемное электрическое сопротивление пленок полиарилатов 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана и фенолфталеина при 200°C , составляющее около $(1-3) \cdot 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что на $1.5-2$ порядка выше, чем у полиэтилентерефталата и поликарбоната.

Полиарилаты устойчивы к длительному воздействию минеральных и органических кислот (за исключением серной кислоты), окислителей, разбавленных щелочей, но недостаточно устойчивы к действию концентрированных растворов щелочи и аммиака.²¹⁴

Полиарилаты ароматических дикарбоновых кислот характеризуются высокой термостойкостью.^{43,215} У политерефталатов 4,4'-диоксифенил-2,2'-пропана, фенолфталеина, фенолантраона, фенолфлуорена в инертной атмосфере при скорости подъема температуры 5° в минуту начинается уменьшение массы при $350-360^\circ\text{C}$. Уменьшение массы полиарилата фенолфталеина и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты при изотермическом прогреве на воздухе при 400°C в течение 1 ч составляет около 7% .

Полиарилаты горят, но не поддерживают горения. Полимеры, содержащие в макромолекуле хлор (до 13%) и фосфор, обладают повышенной огнестойкостью, а также высокой устойчивостью к действию ионизирующего излучения. Ра-

диационный выход газообразных продуктов радиолитического разложения этих полимеров, полученных поликонденсацией хлорангидрида изофталеовой кислоты с 4,4'-диоксифенил-2,2-пропаном и гидрохиноном составляет порядка 0.02 молекулы на 100 эВ , что значительно ниже выхода газов при облучении полиэтилентерефталата и поликарбоната. Молекулярная структура полиарилатов существенно не изменяется при дозах порядка $10^{23} \text{ эВ} \cdot \text{см}^{-3}$ (см^{216}).

В табл. 3 приведены некоторые свойства полиарилата фенолфлуорена и терефталеовой кислоты. Видно, что этому полимеру свойственны высокая тепло- и термостойкость, высокие диэлектрические показатели в широком интервале температур.^{108,109} Пленки данного полимера сохраняют значительную прочность и при 350°C .

Высокой теплоустойкостью, физико-механическими и диэлектрическими показателями, хорошей растворимостью обладают и кардовые полиарилаты на основе полициклических бисфенолов, содержащих у центрального углеродного атома норборнано- и норборнано-группы.^{78,87,88}

Широкие возможности направленного регулирования свойств полиарилатов открывает синтез смешанных полимеров на основе нескольких хлорангидридов дикарбоновых кислот или бисфенолов, а также синтез блок-сополимеров с полиарилатными фрагментами в цепи. Одним из методов синтеза последних, как было отмечено выше, является получение их на основе заранее приготовленных олигомеров определенной молекулярной массы с различными по химической природе функциональными группами. Варьируя молекулярную массу исходных блочных компонентов и их химическую природу можно в широких пределах регулиро-

Таблица 3. Свойства полиарилата 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена и терефталеовой кислоты

Свойство	Величина
Молекулярная масса	50 000
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	~ 360
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	~ 290
Температура начала разложения (из термограммы), $^\circ\text{C}$	465
Прочность на разрыв (пленка) (σ), $\text{кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, при	
20°C	840
300°C	440
350°C	250
Удлинение при разрыве (ϵ), %, при	
20°C	15
300°C	32
Модуль упругости (E), $\text{кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, при	
20°C	26 000
300°C	5400
Удельная ударная вязкость, $(\text{кгс} \cdot \text{см}) \cdot \text{см}^{-2}$	15–20
Тангенс угла диэлектрических потерь при	
25°C	0.0037
220°C	0.0025
Диэлектрическая проницаемость при	
25°C	3.3
200°C	3.0
Удельное объемное электрическое сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$, при	
25°C	10^{17}
200°C	$5 \cdot 10^{13}$

Таблица 4. Механические свойства пленок полиарилатсилоксановых блок-сополимеров $-\text{[OROC(O)R'CO]}_{10}\text{ORO[Si(CH}_3)_2\text{O]}_y-$

y	σ , кгс·см ⁻² , при		ε , %, при	
	20°C	200°C	20°C	200°C
20–40	400–300	200–150	30–80	80–100
80–100	250–150	120–100	120–220	150–250
180–200	80–120	200–300	200–250	2–3
180–200 ^a	40	—	120–150	—

^a После 10 суток старения при 250°C.

вать свойства таких блок-сополимеров. Рассмотрим некоторые примеры.

Интересно, что несмотря на полиблочный характер строения полиарилатсилоксановые блок-сополимеры обладают четко выраженной микрогетерогенной структурой, обеспечивающей сохранение высокотемпературных свойств жесткого блока и низкотемпературных — гибкого. Все полиарилатдиметилсилоксаны имеют две температуры стеклования, соответствующие полидиметилсилоксану (–120°C) и полиарилату (например, 320°C) в случае полиарилата фенолфталеина и терефталевой кислоты и объединяют в себе свойства обоих гомополимеров (прочность, эластичность, газоразделительные свойства и т.п.). Невулканизованные пленки таких блок-сополимеров сохраняют высокие пределы прочности и относительного удлинения в широком интервале температур, что связано с температурой стеклования жесткого блока и фазовой несовместимостью обоих блоков в полиблочной системе. Как видно из табл. 4, пленки блок-сополимеров после экспозиции на воздухе при 250°C в течение 10 ч остаются эластичными.¹²⁴

В случае полиарилатариленсульфоноксидов^{119–123, 136, 137} микрофазное расслоение затруднено, и в большой области составов имеет место монотонное изменение свойств, как это происходит в случае статистических сополимеров. Однако оказалось, что при содержании в полиарилатариленсульфоноксиде 10–15 масс.% ариленсульфоноксидных блоков происходит как бы скачкообразное изменение свойств, проявляющееся, в частности, в резком снижении вязкости их концентрированных растворов и расплавов. Это уменьшение достигает нескольких порядков, приближаясь к значению вязкости расплава полиариленсульфоноксида. Так, если вязкость расплава в паузах у полиариленсульфоноксида составляет $10^{4.0}$, у полиарилата Ф-1 — $10^{7.0}$, у полиарилата Д — $10^{6.0}$, то у блок-сополимера на основе полиарилата Ф-1 и полиариленсульфоноксида (из 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона) при содержании последнего 10 мас.% составляет $10^{4.5}$ пауз, а у блок-сополимера на основе полиарилата Д и того же полисульфона при его содержании 12 масс.% — 10^4 пауз. Это открывает возможность успешной переработки таких блок-сополимеров литьем под давлением (что выгодно отличает их от гомополиарилатов) при сохранении более высокой теплоустойчивости, чем у исходного полисульфона.

Как видно из табл. 5, полиарилатариленсульфоноксиды обладают хорошими механическими и электрофизическими свойствами.¹³⁶ Свойства этих блок-сополимеров можно направленно изменять варьированием микроструктуры полимерной цепи, ее химического строения и состава.

В полиблочных полиарилатэтиленоксидных блок-сополимерах с относительно небольшими по длине отдельными блоками, обладающими определенной совместимостью, происходит сложная трансформация фазового состава от однофазного до трехфазного.¹⁴⁰ В отличие от блок-сополимеров с полным фазовым разделением типа полиарилатди-

Таблица 5. Свойства полиарилатариленсульфоноксидных блок-сополимеров

Показатель	Марка блок-сополимера	
	ФС-10	ДС-12
Разрушающее напряжение, кгс·см ⁻²		
при растяжении	600–700	700–800
при сжатии	700–800	800–900
при статическом изгибе	800–900	900–1000
Относительное удлинение при разрыве, %	80	130
Модуль упругости при растяжении, кгс·см ⁻²	17000	14000
Удельная ударная вязкость, (кгс·см)·см ⁻²	30–40	70–90
Микротвердость, кгс·мм ⁻²	21–23	14–16
Водопоглощение за 24 ч, %	0.20	0.18
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$1 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{16}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при		
60 Гц	0.015	0.015
10^6 Гц	0.020	0.018
Электрическая прочность, кВт·мм ⁻¹	25–30	25–30
Диэлектрическая проницаемость	4.2	4.0

метилсилоксанов^{126, 128} фазовое разделение полиарилатэтиленоксидных блок-сополимеров зависит от массового соотношения отдельных блоков, а также и от их молекулярных масс.¹⁴⁰

В табл. 6 приведены некоторые механические свойства полиарилатэтиленоксидных блок-сополимеров.¹⁴¹ Из них видно, что изменением соотношения размеров блоков можно в широких пределах варьировать свойства блок-сополимеров. Так, прочность пленок изменяется от 90 до 1000 кгс·см⁻², деформация при разрыве от 30 до 700%, модуль упругости — от 400 до 17000 кгс·см⁻². Следует также отметить, что при этом существенно изменяется и соотношение обратимой и необратимой деформации пленки. Например, в блок-сополимере состава $x:y = 5:91$ (отношение молекулярных масс 2500:4000) высокоэластическая деформация достигает 50%, и по всем своим свойствам блок-сополимеры этого состава приближаются к эластомеру.¹⁴¹

Наряду с синтезом поликонденсационных блок-сополимеров, содержащих в своем составе блочные последовательности различных гетероцепных полимеров, осуществлен синтез блок-сополимеров на основе блочных компонентов карбоцепных полимеров. В частности, при использовании в качестве одного из блочных компонентов олигобутадиена и его производных получены и исследованы полиарилатбутадиеновые и полиарилатариленсульфоноксидбутадиеновые блок-сополимеры.^{142–144, 147, 148} Такое конструирование полимерной цепи открывает новые возможности модификации полиарилатных полимеров. Так, известно,¹² что деформация полиарилатов протекает без образования «шейки». У полиарилатбутадиеновых блок-сополимеров, содержащих до 30% блоков полибутадиена, при деформации наблюдается возникновение «шейки», что связано с увеличением подвижности полиарилатной фазы за счет своеобразной пластификации ее блоками полибутадиена.¹⁴²

Таблица 6. Свойства полиарилатэтиленоксидных блок-сополимеров — $\text{—OCR}'\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{OCR}'\text{CO}[\text{OROC}(\text{O})\text{R}'\text{CO}]_x\text{ORO—}$

Состав блок-сополимеров			$\eta_{\text{пр}}$, $\text{дЛ} \cdot \text{г}^{-1}$ (в CHCl_3)	σ , $\text{кгс} \cdot \text{см}^{-2}$	ε , %	E , $\text{кгс} \cdot \text{см}^{-2}$
x	y	содержание олиго-этиленоксида, мас. %				
5	9	12.7	0.82	840	90	14 000
5	14	17.9	0.98	800	110	9500
5	91	59.2	1.14	220	700	400
5	340	84.5	1.34 ^a	90	5	3500
10	9	7.3	0.91	860	75	15 000
10	14	10.6	0.96	880	94	13 500
10	91	44.2	1.22	530	370	2000
10	340	74.8	1.45	200	15	4000
20	9	4.0	0.84	1000	110	17 000
20	91	29.5	1.02	530	120	—
20	340	61.1	1.26	290	30	2800

^a Молекулярная масса 70 000.

Остановимся еще на одном типе полимеров — карборансодержащих полиарилатах. Наиболее интересные карборансодержащие полиарилаты получены при использовании для их синтеза 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов в сочетании с различными бисфенолами^{216–229} или 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана (фенолкарборана) в сочетании с хлорангидридами различных ароматических дикарбоновых кислот.^{230–233} Синтез этих полиарилатов осуществлен методами акцепторно-каталитической и высокотемпературной полиэтерификации в растворе.

В табл. 7 в качестве примера приведены данные о полиарилатах 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов. Полиарилаты с дифенилкарборановыми фрагментами в цепи растворяются в широком круге органических растворителей. Следует подчеркнуть, что в отличие от обычных, также хорошо растворимых кардовых полиарилатов, многие карборансодержащие полиарилаты обладают хорошей растворимостью в таких растворителях, как ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол), причем полиарилаты менее симметричного и более полярного изомера бис-(4-карбоксифенил)-*o*-карборана растворимы несколько лучше.²¹⁹ Поливом из растворов карборансодержащие полиарилаты, подобно обычным полиарилатам, образуют бесцветные прочные пленки.

Температуры размягчения полиарилатов орто- и мета-изомеров бис-(4-карбоксифенил)карборана и двухатомных фенолов одного и того же состава практически совпадают при условии сравнимого фазового состояния. Наиболее высокими температурами размягчения (340–360°C) обладают полиарилаты двухатомных фенолов кардового типа.

В случае одноядерного двухатомного фенола, типа гидрохинона или двухядерного типа дифенилолпропана переход от полиарилатов орто-изомера к полиарилатам более симметричного мета-изомера бис-(4-карбоксифенил)-карборана приводит к повышению упорядоченности структуры полиарилатов. Так, если полиарилат 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана и 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана, полученный акцепторно-каталитической поликонденсацией, аморфен, то соответствующий полимер на основе мета-изомера имеет уже кристаллическую структуру с высокой степенью упорядоченности. Полиарилаты 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана и двухатомных фенолов кардового типа мало отличаются по степени упорядоченности от аналогичных полимеров на основе орто-изомера. Согласно данным

рентгеноструктурного анализа эти полиарилаты имеют кристаллическую структуру со средней степенью упорядоченности.

В ряде работ рассмотрены термические свойства приведенных выше полиарилатов с дифенилкарборановыми фрагментами в цепи.^{217–219, 221–225} Согласно данным термогравиметрического анализа на воздухе карборансодержащие полиарилаты начинают изменяться в массе при температуре на 20–60°C выше по сравнению с обычными полиарилатами. Для карборансодержащих полиарилатов характерно более медленное протекание процессов деструкции, причем в ряде случаев на термогравиметрических кривых наблюдаются участки замедления или прекращения деструкции в области от 600 до 650°C. Следует отметить характерный для полиарилатов бис-(4-карбоксифенил)карборана высокий «коксовый» остаток (от 50 до ~90% от первоначальной массы полимера) при нагревании их на воздухе до 900°C, тогда как обычный полиарилат сгорает нацело уже при 650–700°C.

Еще нагляднее проявляется это различие при нагревании карборансодержащих полиарилатов и политерефталата фенолфлуорена в изотермических условиях на воздухе. Так, после трехчасового прогрева при 400°C карборансодержащие полиарилаты (см. табл. 7) уменьшаются в массе на 2–15%, в то время как политерефталат фенолфлуорена начинает разлагаться еще до достижения 400°C, и глубина его разложения монотонно увеличивается, достигая за 3 ч 35% от первоначальной массы.

В инертной атмосфере все полиарилаты бис-(4-карбоксифенил)карборана начинают изменяться в массе при тех же температурах, что и на воздухе, а «коксовый» остаток, составляющий после термической деструкции ~80–90%, в ряде случаев даже при более высоких температурах, чем при нагревании на воздухе.²¹⁹

Характерным для процессов термического распада полиарилатов с дифенилкарборановыми фрагментами (по сравнению с обычными полиарилатами) наряду с меньшей степенью разложения является заметно более низкое содержание в газообразных продуктах окидов углерода и значительное содержание водорода.^{217, 223, 224} Такое различие более ярко выражено у полиарилатов с *o*-карборановыми группами в цепи. Выделение водорода при сравнительно низких температурах и невысокой энергии активации этого процесса (~20 ккал·моль⁻¹), анализ термического поведения соединений, моделирующих фрагменты макромолекул

Таблица 7. Свойства полиарилатов 1,2-(орто), 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов (мета) и различных двухатомных фенолов, получаемых акцепторно-каталитической (А) и высокотемпературной (В) поликонденсацией

Двухатомный фенол	Хлорангидрид	$\eta_{\text{пр}}$, дл · г ⁻¹ (тетрахлорэтан, 25°C)		Температура размягчения, ^a °C	σ , кгс · см ⁻²	ϵ , %	Температура начала уменьшения массы, ^b °C	«Коксовый» остаток при нагревании	
		А	В					до 900°C (см. ^b)	при 400°C (см. ^c)
Гидрохинон	орто	0.6	—	320	Пленка хрупкая		380	88	94
	мета	0.6	0.9	320	Пленка хрупкая		380	85	91
4,4'-Диоксидифенилоксид	орто	0.6 ^d	0.9	290	500	23	390	85	90
	мета	2.0	1.9	280	990	10	390	81	85
4,4'-Диоксидифенил-2,2-пропан	орто	0.9	—	290	570	4	400	62	96
	мета	0.6	2.3	320	650	2	420	50	86
9,9-Бис-(4-оксифенил)флуорен	орто	0.9	2.3	350	680	4	420	60	95
	мета	1.3	1.2	360	1050	5	400	58	90
9,9-Бис-(4-оксифенил)антрон-10	орто	0.9	—	350	470	—	410	70	96
	мета	1.1	0.7	340	920	4	400	—	98
Фенолфталеин	орто	1.2	—	350	570	2	400	78	98
	мета	2.0	2.4	340	1100	7	400	80	98

Примечания. Все полимеры А получены в присутствии триэтиламина в среде ацетона при 45–50°C в течение часа. Полимеры В — в α -хлорнафталине при 220°C в течение 10–16 ч. Выход полимеров близок к количественному. Все свойства кроме $\eta_{\text{пр}}$ приведены для полимеров, полученных по методу А.

^a За температуру размягчения принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к наклонам термомеханической кривой в области начала течения, нагрузка 0.8 кгс · см⁻².

^b Температура определена из термогравиметрической кривой при скорости подъема температуры 4.5° в минуту на воздухе.

^c изотермические условия на воздухе в течение 3 ч.

^d Молекулярная масса составляет 116 000, определена методом светорассеяния.

карборансодержащих полиарилатов и продуктов возможных превращений, позволили считать, что это явление обусловлено процессами гетеролитического, а не гомолитического характера. Карборановое ядро оказывает стабилизирующее влияние на термическую устойчивость сложноэфирной связи. Отмечается, что термический распад полиарилата бис-(4-карбоксифенил)-*o*-карборана и фенолфлуорена протекает по двум механизмам: до 450°C преобладают гетеролитические реакции, а при более высоких температурах — радикальноцепные процессы.²²³

В продуктах термической деструкции карборансодержащих полиарилатов и соответствующих модельных систем в присутствии нуклеофильных агентов, в том числе и воды, были обнаружены производные дикарбоундекабората.^{221, 223} Это позволяет считать, что вода, всегда в определенном количестве находящаяся в полимерах, в случае карборансодержащего полиарилата выступает на первом этапе в качестве нуклеофильного агента, разрушающего карборановое ядро до аниона дикарбоундекабората. Расходование воды на это взаимодействие с карборановым ядром исключает гидролиз сложноэфирной связи, играющий основную роль на начальной стадии деструкции обычных полиарилатов, что и способствует в случае карборансодержащих полиарилатов сохранению слабого звена полиарилата — сложноэфирной группы при более высоких температурах.

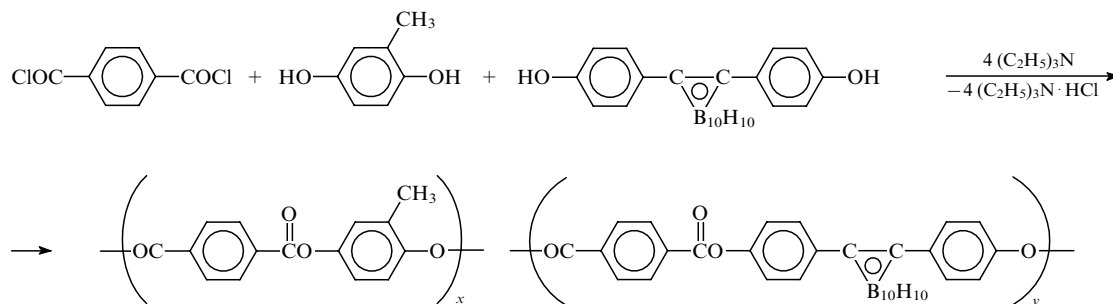
Сравнительное изучение термической и термоокислительной деструкции полиарилата 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана с фенолфлуореном и политерефталата фенолфлуорена выявило еще одну особенность в поведении этих полимеров.²²² В вакууме начало гелеобразования в случае *o*-карборансодержащего полимера наступает раньше и достигает 100% превращения уже при 350°C, в то время как содержание геля в случае полиарилата терефталевой кислоты составляет лишь 2.7%. В условиях окисления *o*-карборансодержащий полиарилат начинает терять растворимость значительно раньше и полностью сшивается уже при 275°C, в то

время как полиарилат терефталевой кислоты еще и при 350°C содержит только 30% геля.

При синтезе полиарилатов на основе фенолкарборана и хлорангидридов терефталевой, изофталевой, 4,4'-дифенил-, 4,4'-дифенилоксид- и 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислот, только для последних двух случаев удалось получить полиарилаты с относительно высокими приведенными вязкостями (в тетрагидроэтане 0.92 и 0.62 дл · г⁻¹ соответственно).²³⁰ Полиарилаты этих дикарбоновых кислот независимо от условий синтеза обладают аморфной структурой, в то время как полиарилаты терефталевой и 4,4'-дифенилдикарбоновой кислот, полученные высокотемпературной поликонденсацией, согласно данным рентгеноструктурного анализа, имеют кристаллическую структуру высокой степени упорядоченности и являются нерастворимыми соединениями. Промежуточное положение занимает полимер изофталевой кислоты, обладающей меньшей степенью упорядоченности и лучшей растворимостью, однако и он был получен с невысокими значениями приведенной вязкости растворов (0.20–0.31 дл · г⁻¹, тетрагидроэтан). Во всех случаях в ходе поликонденсации эти полимеры уже при низких степенях превращения выпадали в осадок и дальнейшая поликонденсация могла протекать только в гетерогенных условиях. По-видимому, ограниченная растворимость, обусловленная кристаллизацией полимеров в процессе их образования, являлась причиной их низкой молекулярной массы.

Сопоставляя свойства полиарилатов фенолкарборана и полиарилатов на основе его карбоксильного аналога — 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана — следует отметить, что последние обладают хорошей растворимостью и аморфны или сравнительно мало упорядочены в случае использования таких двухатомных фенолов, как гидрохинон, 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан, 4,4'-диоксидифенилоксид. И, наоборот, они более упорядочены в случае применения карбоновых двухатомных фенолов: фенолфталеина, фенолфлуорена и фенолантрона.²³¹ Температуры размягче-

Схема 10



улучшенной термической стойкостью является введение в структуру различных гомо- и сополиарилатов фрагментов *m*-карборандикарбоновой кислоты и фенилкарборана.

Изучение свойств полученных полимеров и сополимеров показало, что переход от высокоплавкого политерефталата 4,4'-диоксифенила (не плавится до 500°C) к сополиариатам *m*-карборандикарбоновой кислоты (т.е. замена части звеньев терефталевой кислоты на *m*-карборандикарбоновые в структуре полиарилата) приводит к значительному снижению температуры размягчения полимера (до 140°C). При этом в сополимере с молярным содержанием *m*-карборандикарбоновой кислоты (от суммы дикарбоновых кислот), равном 90 мол.%, при 260°C появляется переход твердое тело – жидкий кристалл (интервал мезофазы 260–350°C). Полная же замена остатков терефталевой кислоты на *m*-карборандикарбоновые в структуре полиэфира приводит к образованию поли-*m*-карборандикарбоксилата 4,4'-диоксифенила с температурой размягчения 240°C, не обладающего жидкокристаллическими свойствами.

Введение фрагментов *m*-карборандикарбоновой кислоты в структуру политерефталатов 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана, гидрохинона или их хлор- или метилзамещенных приводит к значительному понижению температур размягчения полимеров. Наличие или отсутствие мезофазы в трехкомпонентных сополиарилатных структурах определяется количественным содержанием в них фрагментов *m*-карборандикарбоновой кислоты. Например, сополиарилат на основе хлоргидрохинона, хлорангидридов терефталевой и *m*-карборандикарбоновой кислот, введенных в реакцию в молярном отношении 1 : 0.8 : 0.2, имеет температуру размягчения 220°C и интервал мезофазы 250–350°C. В случае 4-компонентных

сополиарилатов, содержащих в своей структуре гидрохинон, 4,4'-диоксифенил-2,2-пропан, и их хлор- или метилзамещенные, введение небольших количеств *m*-карборандикарбоновой кислоты (например, 20 мол.%) приводит к потере сополиариатами на их основе жидкокристаллических свойств.

В табл. 8 в качестве примера приведены данные по гомо- и сополитерефталатам хлоргидрохинона и 4,4'-диоксифенил-*o*-карборана.

Следует отметить, что сополитерефталаты на основе хлоргидрохинона и фенилкарборана по сравнению с сополитерефталатами гидрохинона и фенилкарборана имеют более низкие температуры размягчения за счет введения в структуру полимера фрагментов несимметричного строения в виде остатков хлоргидрохинона. Переход в мезофазу осуществляется при тем большей температуре, чем меньшее количество хлоргидрохинона вводится в структуру сополимера.

Температура образования мезофазы в карборансодержащих сополиарилатах на основе фенилкарборана смещается в область более высоких температур (на 70–80°C) по сравнению с сополиариатами, содержащими фрагменты *m*-карборандикарбоновой кислоты.

На жидкокристаллические свойства карборансодержащих сополиарилатов на основе несимметричных мономеров, имеющих как бы «голову» и «хвост», в частности, хлоргидрохинона и метилгидрохинона, оказывает влияние не только соотношение в структуре сополимера исходных компонентов, но и микроструктура сополимера: последовательность чередования по полимерной цепи сомономеров и направленность расположения «головы» и «хвоста» несим-

Таблица 8. Результаты синтеза и исследования свойств гомо- и сополитерефталатов хлоргидрохинона и 4,4'-диоксифенил-*o*-карборана

Структура гомо- и сополиарилатов	Соотношение мономеров, моль	$\eta_{пр}$, дл · г ⁻¹	Данные PCA	$T_{раз}$, °C	Интервал мезофазы, °C
	1.0 : 1.0	Не растворим	Кристаллический	160	Нет
	0.6 : 1.0 : 0.4	0.34	Слабокристаллический	195	230–400
	0.5 : 1.0 : 0.5	0.37	»	200	235–400
	0.4 : 1.0 : 0.6	0.40	»	210	245–400
	1.0 : 1.0	0.15	Аморфный	215	Нет

метричного мономера. Так, среди сополимеров, полученных на основе метилгидрохинона, хлорагидридов терефталевой и *m*-карборандикарбоновой кислот, взятых в мольном отношении 1.0 : 0.4 : 0.6, способны переходить в жидкокристаллический расплав только сополимеры блочного строения.¹⁴⁶

Для изучения влияния термических воздействий на структуру и свойства сополимеров, содержащих в своем составе звенья *m*-карборандикарбоновой кислоты, сополитерефталат-*m*-карборандикарбоксилата хлоргидрохинона, содержащий *m*-карборандикарбоновую кислоту в количестве 20 мол.%, был прогрет на воздухе при 200°C в течение 6 ч. При этом оказалось, что после прогрева образец сохранил свой состав, структуру и свойства.¹⁴⁶

Согласно данным термогравиметрического исследования, на воздухе (скорость нагрева 5° в мин) политерефталат хлоргидрохинона полностью разрушается при 600°C, сополиарилат же, содержащий в своем составе 20 мол.% *m*-карборандикарбоновой кислоты, при этой же температуре образует «коксовый» остаток с выходом 65%, а «коксовый» остаток сополиарилата, содержащего 60 мол.% *m*-карборандикарбоновой кислоты, составляет 80%. Таким образом, наличие карборанового ядра положительно сказывается на термических свойствах полученных жидкокристаллических сополиарилатов.

Наряду с влиянием на термические характеристики карборановые фрагменты, входящие в состав макромолекул, также изменяют растворимость полимеров. Так, наличие 20 и 50 мол.% фрагментов *m*-карборандикарбоновой кислоты (от суммы кислот) в структуре нерастворимого политерефталатметилгидрохинона привело к получению растворимых сополиарилатов. Аналогично, введение фрагментов 4,4'-диоксифенил-*o*-карборана в структуру нерастворимых политерефталатов гидрохинона и его хлор- и метилзамещенных способствует улучшению растворимости, и все указанные сополиарилаты растворимы в органических растворителях.^{146, 234}

Таким образом, наличие карборансодержащих фрагментов в структуре полимеров снижает температуры размягчения сополиарилатов и перехода в жидкокристаллическое состояние, улучшает их термические свойства, а также способствует появлению у них растворимости.

Представляется целесообразным проведение дальнейших исследований в области карборансодержащих жидкокристаллических полиарилатов с целью установления возможности фиксации мезофазы в полимере при нагревании до 250°C и выше за счет термических превращений *o*- и *m*-карборановых ядер, приводящих к образованию трехмерной шитой структуры.²²⁹

Выше были рассмотрены синтез и свойства полиарилатов различного строения и показано, что наиболее перспективным методом их получения является поликонденсация хлорагидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами, осуществляемая в разных вариантах. Однако предпринимались попытки получения полиарилатов и другими способами.¹⁴⁶

К новым методам синтеза полиарилатов относится их получение методом «карбонилизационной» поликонденсации за счет использования в поликонденсационном процессе в качестве кислотного компонента не традиционных дикарбоновых кислот или их производных, а монооксида углерода и дигалогенароматических соединений в сочетании с бисфенолами в присутствии палладиевых катализаторов. Так, полиарилаты со средними значениями характеристической вязкости получены взаимодействием 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана (или других бисфенолов), бис-(4-бромфенил)оксида и монооксида углерода в присутствии палладиевых катализаторов при 115°C в среде хлорбензола.^{236–241}

Синтез полиарилатов стремились осуществить и такими сравнительно новыми методами поликонденсации, как «прямая»,^{69, 146, 242–258} «активированная»^{69, 146, 259, 260} и «силилированная»^{146, 261–271} поликонденсации.

«Прямая» поликонденсация открывает возможность проведения поликонденсационного процесса непосредственно между дикарбоновой кислотой (а не ее производными) и бисфенолом в растворе при умеренной температуре за счет использования в процессе специальных конденсирующих агентов (например, трифенилфосфиндихлорида, арилсульфонилхлорида или гексахлорциклотрифосфазена часто в сочетании с другими соединениями).

В основе «активированной» поликонденсации лежит активация процесса за счет использования в нем мономеров соответствующего строения (например, ди-(2,5-динитрофенил)изофталата или адипината, ди(пентахлорфенил)изофталата и др.), содержащих в своем составе группировки, активирующие концевые функциональные группы мономера в той части молекулы, которая при поликонденсации переходит в состав низкомолекулярного продукта и не участвует в построении цепи. Этот метод позволяет проводить процесс в сравнительно мягких условиях и характеризуется низкой склонностью к побочным реакциям.

«Силилированная» поликонденсация основана на использовании в поликонденсационном процессе в качестве исходных веществ силилированных нуклеофильных мономеров, в частности, бисфенолов и оксикарбоновых кислот. Силилирование мономеров открывает возможность изменения их реакционной способности, часто заметно повышая ее. Использование силилированных мономеров вместо «свободных» позволяет в ряде случаев осуществлять поликонденсационный процесс в более мягких условиях, избегая нежелательных побочных реакций.

Однако во многих случаях новые методы не приводят к желаемым результатам. Безусловно, они еще требуют своего дальнейшего развития и совершенствования.

III. Применение полиарилатов

Полиарилаты перерабатываются в изделия литьевым прессованием, литьем под давлением, экструзией, вихревым напылением, а в случае растворимых полиарилатов также и из раствора.^{11, 56, 214, 272–278}

Оказалось, что такой неплавкий и нерастворимый полиарилат как эконол, можно успешно использовать для получения монолитных изделий путем спекания при 425–450°C под давлением 350–1400 кгс·см⁻², а также методом высокоскоростнойковки. Покрытия из эконола можно получать плазменным (в атмосфере гелия) методом.

Высокая теплостойкость полиарилатов в сочетании с высокими прочностными показателями обуславливает широкие возможности применения данных полимеров как конструкционных изделий (детали автомашин и других механизмов); благодаря хорошим диэлектрическим свойствам их с успехом применяют в радио- и электротехнике (корпуса катушек, вводы, разъемы и т.п.), электронной промышленности.^{11, 56, 273, 277, 279, 280}

Экструзией или поливом из раствора получают теплоустойчивые полиарилатные пленки, которые применяются как электроизоляционные материалы. Используются полиарилаты также для изготовления лаков. Благодаря хорошей растворимости и совместимости с различными полимерами кардовые и другие полиарилаты успешно используют для получения ценных композиционных материалов.

Например, олигоэпоксидполиарилатные композиции применяются в качестве заливочных компаундов, герметизирующих покрытий, связующих для армированных пластиков и др. Они обладают повышенной теплостойкостью (~250°C); предел прочности при сжатии таких систем достигает 800 кгс·см⁻², а при изгибе — 1700–2000 кгс·см⁻², что почти в два раза выше аналогичных показателей у систем, отвержденных без применения полиарилатов.³⁰⁹ Такие композиции по свойствам не уступают материалам, содержащим минеральные наполнители, а по ряду показателей превосхо-

дят их. Так, они отличаются существенно более низким удельным весом (на $\sim 40\%$), высокой способностью противостоять многократным термоударами при перепадах температур от -60 до 250°C .

Введение в эпоксидную композицию такого полимера, как полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина, приводит к получению не только прочных и облегченных материалов, но и материалов, способных работать в широких интервалах температур и нагрузок.^{310,311} Изучение свойств олигоэпоксидполиарилатных композиций показало широкие возможности регулирования механических свойств этих сетчатых систем, в том числе связанных с вибропоглощением.^{310,312,313} Материалы на основе олигоэпоксидполиарилатных композиций обладают малой ползучестью при больших нагрузках.³¹³

На основе полиарилатов получают и такие наполненные материалы, как антифрикционные, которые обладают низким коэффициентом трения и могут длительно работать без смазки в условиях высоких температур (250°C), вакуума и больших градиентов скоростей между трущимися поверхностями (подшипники скольжения и качения). Предложено получение высокотермостойких антифрикционных, самосмазывающихся, коксующихся пластмасс, обеспечивающих работу узлов сухого трения при температурах $350-500^\circ\text{C}$ за счет использования в таких пластмассах карборансодержащих полимеров, в том числе карборансодержащих полиарилатов, способных в процессе изготовления материала превращаться в высокопрочный кокс, представляющий собой пространственно структурированную полимерную систему, без изменения первоначального веса и формы изделия.^{229,314-316}

Так, например, термообработанные материалы из карборансодержащих полиарилатов (получены на основе хлорангидрида 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана и фенолфталеина или 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана) и графита имеют следующие физико-механические показатели: коэффициент трения — $0.05-0.09$, интенсивность линейного износа — $(2.5-5) \cdot 10^{-9}$, предельная рабочая температура — 500°C .

Отмечается, что композиции, содержащие полиарилат, полиэфиримид и наполнитель, технологичны для формирования и предназначены для изготовления ударопрочных изделий.²⁸¹ Ценным комплексом свойств обладают стеклоармированные полиарилаты на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и смесей хлорангидридов тере- и изотфталевой кислот, содержащие и минеральный наполнитель.²⁹⁰ Ударопрочные композиции, перерабатываемые на литейной машине, с улучшенными низкотемпературными свойствами, применяемые для изготовления деталей автомобилей, получают на основе смесей полиарилатов с полиалкилентерефталатами и другими полимерами.²⁹² Разработаны электропроводящие прозрачные полимерные композиции, получаемые кристаллизацией *in situ* хлорида тетраселентетрацена в полиарилатной матрице.²⁹⁹

Следует отметить, что наполненные полиарилатные материалы могут получаться не только при переработке готовых полиарилатов с наполнителем, но и непосредственно в процессе синтеза полимера поликонденсацией в присутствии наполнителей, которые могут играть роль гомогенной или гетерогенной матрицы.^{270,317-320} Например, смеси политерефталатов 3,3'-дихлор-4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана с графитом, полученные в процессе поликонденсации, по многим свойствам (термическим характеристикам, удельной ударной вязкости, удельной электропроводности, меньшему коэффициенту трения) превосходят смеси, полученные механическим перемешиванием уже готового полиарилата с наполнителем.

Растворимость карбовых полиарилатов открывает возможность их успешной переработки из раствора в пленки и волокнистые материалы, используемые для очистки газов,

жидкостей, улавливания аэрозолей. В зависимости от эксплуатационных условий такие фильтрующие материалы могут использовать при температурах до 300°C (см.^{11,56}).

Положительными качествами характеризуются и поликонденсационные блок-сополимеры на полиарилатной основе.^{56,145,146} Так, пленки полиарилатсилоксановых блок-сополимеров типа «Силар» обладают ценным комплексом физико-механических и газоразделительных свойств. Их разрывная прочность в ряде случаев достигает $500 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$. Они имеют высокую эластичность и газопроницаемость, приближающуюся к газопроницаемости полидиметилсилоксана, выгодно отличаясь от последнего хорошей механической прочностью. Это обуславливает успешное использование таких полимеров в технике и медицине (например, в качестве мембранных оксигенаторов крови).

Полиарилатариленсульфоноксиды при небольшом содержании ариленсульфоноксида ($\sim 15\%$) обладают высокой теплостойкостью, близкой к теплостойкости полиарилатов, но значительно более низкой по сравнению с ними вязкостью расплава, что существенно облегчает переработку таких блок-сополимеров. Теплостойкость (длительная теплостойкость $200-230^\circ\text{C}$) литейные термoplastы из полиарилатариленсульфоноксидов конструкционного и электроизоляционного назначения могут использоваться при создании изделий электронной техники, электроизоляционных материалов, деталей, испытывающих значительные нагрузки при повышенных температурах.¹³⁶

* * *

Отмеченное выше показывает, что полиарилаты представляют собой весьма перспективный класс полимеров, которые могут успешно применяться во многих областях техники, где требуется высокая теплостойкость, светостойкость, хорошие электроизоляционные, механические и т.п. показатели.

Знание закономерностей образования полиарилатов и взаимосвязи между их строением и свойствами открывает широкие перспективы направленного дизайна полиарилатной цепи, а следовательно, и получения комплекса желаемых свойств этих полимеров.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-4288)

Литература

1. J.G.Lussak, J.Pelouze. *Annalen*, **7**, 40 (1833)
2. W.Heintz. *Jahresber.*, 144 (1861)
3. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Гетероцепные полиэфиры*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
4. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova. *Polyesters*. Pergamon Press, Oxford; London; Edinburg; New York; Paris; Frankfurt, 1965
5. A.Einhorn. *Annalen*, **300**, 135 (1898)
6. H.Schnell. *Angew. Chem.*, **68**, 633 (1956)
7. H.Schnell. *Chemistry and Physics of Polycarbonates*. Interscience, New York; London; Sydney, 1964
8. A.Conix. *Belg. Chem. Ind.*, **22**, 1457 (1957)
9. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 637 (1958)
10. M.Levine, S.C.Temin. *J. Polym. Sci.*, **28**, 179 (1958)
11. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Полиарилаты*. Наука, Москва, 1964
12. А.А.Аскадский. *Физико-химия полиарилатов*. Химия, Москва, 1968
13. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **30**, 421 (1961)
14. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Успехи химии полимеров*. Химия, Москва, 1966
15. B.D.Dean, M.Matzer, J.M.Tibbitt. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions and Application of Polymers*. V.5. Pergamon Press, Oxford; New York, 1989. P.317
16. Пат. 3160602 США; *Chem. Abstr.*, **62**, 5415E (1965)

17. Пат. 4093595 США; *РЖХим.*, 6С359 (1979)
18. Пат. 4318841 США; *РЖХим.*, 3Т679 (1983)
19. Заявка 1-156321 Япония; *РЖХим.*, 17С630П (1990)
20. Заявка 1-149826 Япония; *РЖХим.*, 23С594П (1990)
21. Н.Р.Крихeldorf, J.Еrleben. *Polymer*, **31**, 944 (1990)
22. Заявка 1-294731 Япония; *РЖХим.*, 1С490П (1991)
23. Н.-В.Тsai, С. Lee, N.-S. Chang, S.-J. Chang, N.-S. Chen. *Makromol. Chem.*, **191**, 1301 (1990)
24. Пат. 4895928 США; *РЖХим.*, 5Т65П (1991)
25. Заявка 2-60920 Япония; *РЖХим.*, 16С520П (1991)
26. Пат. 4958000 США; *РЖХим.*, 16С517П (1991)
27. Пат. 4959449 США; *РЖХим.*, 18С498П (1991)
28. Заявка 2-208319 Япония; *РЖХим.*, 22С501П (1991)
29. Заявка 2-138334 Япония; *РЖХим.*, 20С607П (1991)
30. Пат. 4957996 США; *РЖХим.*, 20С606П (1991)
31. Заявка 3918690 ФРГ; *РЖХим.*, 1С434П (1991)
32. W.M.Еareckson. *J. Polym. Sci.*, **40**, 399 (1959)
33. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Неравновесная поликонденсация*. Наука, Москва, 1972
34. С.В.Виноградова. В кн. *Прогресс полимерной химии*. Наука, Москва, 1969. С.113
35. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Вест. АН СССР*, (6), 72 (1965)
36. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, Ю.В.Миронов. *Высокомолекулярные соединения*, **3**, 66 (1961)
37. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, П.М.Валецкий, Ю.В.Миронов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 70 (1966)
38. Р.С.Величкова, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.И.Иванов, А.П.Пономаренко, Н.С.Ениколопов. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 858 (1969)
39. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, В.А.Панкратов, Д.Р.Тур. *Докл. АН СССР*, **164**, 563 (1965)
40. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, А.Н.Баскаков. *Докл. АН СССР*, **174**, 849 (1967)
41. С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **123**, 848 (1958)
42. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Г.Ш.Папова, Н.А.Майсурадзе, Р.С.Величкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 820 (1970)
43. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Ю.В.Миронов, П.М.Валецкий. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 245 (1966)
44. В.В.Коршак, И.А.Грибова, М.А.Андреева. *Высокомолекулярные соединения*, **2**, 427 (1960)
45. Д.Исраилов, Л.А.Родивилова, М.С.Акутин. *Пласт. массы*, (9), 13 (1966)
46. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Ш.Папова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 132; 149; 1296 (1964)
47. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Ш.Папова, П.Д.Цискаришвили. *Докл. АН СССР*, **156**, 368 (1964)
48. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Г.Ш.Папова, П.Д.Цискаришвили. *Высокомолекулярные соединения*, **8**, 131 (1966)
49. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Г.Ш.Папова, П.Д.Цискаришвили. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 895 (1967)
50. Г.Ш.Папова, Б.Д.Агеладзе, П.Д.Цискаришвили, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Сообщ. АН ГССР*, **18**, 593 (1966)
51. Г.Ш.Папова, Н.А.Майсурадзе, П.Д.Цискаришвили, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Сообщ. АН ГССР*, **18**, 349 (1966)
52. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий. *Высокомолекулярные соединения*, **4**, 987 (1962)
53. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, В.А.Ершова, В.А.Панкратов. *Chem. Prum.*, **13**(38), 265 (1963)
54. V.V.Koršak, S.V.Vinogradova, P.M.Valetsii, Ju.V.Mironov. *Chem. Prum.*, **13**(38), 489 (1963)
55. А.с. 184447 СССР; *Бюл. изобрет.*, **15**, 89 (1966)
56. С.В.Виноградова. В кн. *Технология пластических масс*. Химия, Москва, 1985. С.344
57. P.W.Morgan. *Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods*. Interscience, New York; London; Sydney, 1965
58. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.С.Лебедева. *Высокомолекулярные соединения*, **2**, 61, 977, 1162 (1960); **3**, 1117 (1961); **4**, 968 (1962); **5**, 674 (1963)
59. А.с. 134857 СССР; *Бюл. изобрет.*, **1**, 43 (1961)
60. А.с. 138381 СССР; *Бюл. изобрет.*, **10**, 45 (1961)
61. А.с. 183386 СССР; *Бюл. изобрет.*, **13**, 77 (1966)
62. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, М.А.Искендеров. *Высокомолекулярные соединения*, **4**, 345; 637 (1962)
63. Н.-В.Тsai, J.T.Jeng, R.-S.Tsai. *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 471 (1990)
64. Пат. 4910285 США; *РЖХим.*, 4С563 (1991)
65. С.-Н. Yang, Y.Oishi, М.-А. Kakimoto, Y.Imai. *J. Polym. Sci.*, **28**, 1353 (1990)
66. Пат. 4927904 США; *РЖХим.*, 7С560П (1991)
67. Н.-В.Тsai, Y.-D.Lee. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1505 (1987)
68. В.А.Васнев, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **49**, 30 (1979)
69. В.В.Коршак, В.А.Васнев. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reaction and Applications of Polymers*. V.5. Pergamon Press, Oxford; New York, 1989. P.143
70. V.V.Korshak, V.A.Vasnev. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers*. V.5. Pergamon Press, Oxford; New York, 1989. P.167
71. Пат. 2035578 США; *Chem. Abstr.*, **30**, 3542 (1936)
72. И.Ф.Морозов. *Хим. пром-сть*, **11**, 22 (1946)
73. А.с. 140990 СССР; *Бюл. изобрет.*, **17**, 51 (1961)
74. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин. *Высокомолекулярные соединения*, **4**, 339 (1962)
75. С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Г.Ш.Челидзе, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, Л.И.Комарова, И.В.Журавлева, В.В.Коршак. *Пласт. массы*, (8), 10 (1971)
76. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский. *Успехи химии*, **42**, 1225 (1973)
77. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **11C**, 45 (1974)
78. Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. В кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т.17. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1975. С.14
79. S.V.Vinogradova. In *Polymer Science Contemporary Thems. V.2*. Tata McGraw-Hill, New Delhi, 1991. P.658
80. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **37**, 2024 (1968)
81. С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, В.В.Коршак, С.В.Бережа, Б.В.Локшин, Л.И.Комарова. *Высокомолекулярные соединения*, **9A**, 1792 (1967)
82. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, S.N.Salazkin, L.I.Komarov. *Eur. Polym. J.*, **10**, 967 (1974)
83. В.В.Коршак. *Термостойкие полимеры*. Наука, Москва, 1969
84. А.с. 203891 СССР; *Бюл. изобрет.*, **21**, 81 (1966)
85. С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, А.И.Мжельский, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, В.В.Коршак. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 931 (1969)
86. В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 841 (1973)
87. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Г.Ш.Папова, Н.А.Майсурадзе, П.Д.Цискаришвили. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 433 (1969)
88. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Ш.Папова, Н.А.Майсурадзе, П.Д.Цискаришвили. *Сообщ. АН ГССР*, **51**, 301 (1968)
89. А.с. 507595 СССР; *Бюл. изобрет.*, **11**, 77 (1976)
90. А.с. 241013 СССР; *Бюл. изобрет.*, **13**, 91 (1969); Пат. 3480597 США; Пат. 1620929 ФРГ; Пат. 620275 Япония; Пат. 1196128 Англия
91. А.с. 172492 СССР; *Бюл. изобрет.*, **13**, 70 (1965)
92. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, Я.С.Выгодский, С.Н.Салазкин, А.А.Аскадский, А.И.Мжельский. *Высокомолекулярные соединения*, **10A**, 2058 (1968)
93. С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, А.И.Мжельский, А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **11A**, 27 (1969)
94. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2554 (1969)
95. С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, А.И.Мжельский, А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 931 (1969)
96. Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, А.И.Мжельский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе. *Высокомолекулярные соединения*, **11A**, 2265 (1969)
97. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.Г.Данилов, Л.А.Беридзе, С.Н.Салазкин. *Высокомолекулярные соединения*, **12B**, 129 (1970)
98. С.В.Виноградова, Л.А.Беридзе, Т.М.Павлова, С.Н.Салазкин, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **13B**, 681 (1971)
99. В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 841 (1973)

100. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.Г.Данилов, С.Н.Салазкин. *Докл. АН СССР*, **202**, 1076 (1972)
101. С.А.Павлова, Л.В.Дубровина, Н.Б.Климанова, С.Н.Салазкин. *Высокомол. соединения*, **19Б**, 175 (1977)
102. А.А.Аскадский. *Структура и свойства термостойких полимеров*. Химия, Москва, 1981
103. А.с. 159030 СССР; *Бюл. изобрет.*, **23**, 54 (1963)
104. А.с. 176401 СССР; *Бюл. изобрет.*, **22**, 58 (1965)
105. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, С.Б.Береза. *Высокомол. соединения*, **6**, 1403 (1964)
106. P.W.Morgan. *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 437 (1964)
107. А.с. 231120 СССР; *Бюл. изобрет.*, **35**, 86 (1968)
108. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Докл. АН СССР*, **181**, 1393 (1968)
109. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Пласт. массы*, (5), 21 (1967)
110. В.В.Родэ, И.В.Журавлева, С.Р.Рафиков, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Высокомол. соединения*, **7**, 1614 (1965)
111. *Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers*. (Ed. Z.Jedlinski). Pol. Sci. Publ., Warszawa, 1977
112. Z.Jedlinski. *Thermal Stability of Polymers Containing Naphthalene Units in the Chain*. Pol. Sci. Publ., Warszawa, 1977
113. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **39**, 679 (1970)
114. Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Китайгородский, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, Е.М.Белавцева. *Докл. АН СССР*, **156**, 924 (1964); *Высокомол. соединения*, **9А**, 402 (1967)
115. С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **19А**, 667 (1977)
116. С.В.Виноградова. В кн. *Поликонденсационные процессы и полимеры*. Нальчик, 1979. С.95
117. S.V.Vinogradova. In *Advances in Polymer Chemistry*. Mir, Moscow, 1986. P.75
118. П.М.Валецкий, И.П.Сторожук. *Успехи химии*, **48**, 75 (1979)
119. V.V.Korshak, P.M.Valetskii, I.P.Storozhuk. *Makromol. Chem. Suppl.*, **6**, 55 (1984)
120. I.P.Storozhuk, P.M.Valetskii, E.I.Levin, L.B.Shirokova, S.V.Vinogradova. In *Abstr. Int. Symp. Makromol. Chem. V.3*. Nauka, Tashkent, 1978. P.140
121. И.П.Сторожук, Л.Б.Широкова, П.М.Валецкий, Л.З.Роговина, С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Г.Л.Слонимский. *Высокомол. соединения*, **21А**, 152 (1979)
122. Л.Б.Широкова, И.П.Сторожук, В.С.Воищев, В.А.Белоглазов, В.С.Еремин, П.М.Валецкий, Л.З.Роговина, Г.Л.Слонимский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **24А**, 1974 (1982)
123. В.С.Воищев, В.А.Белоглазов, И.П.Сторожук, В.В.Мордвинов, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **21А**, 2197 (1979)
124. С.Б.Долгопосок, В.П.Милешкевич, П.М.Валецкий, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **19Б**, 748 (1977)
125. В.П.Сидоров, З.В.Герашенко, В.Ф.Блинов, И.И.Райгородский, В.А.Савин, П.М.Валецкий, С.Б.Долгопосок, Е.И.Левин, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Пласт. массы*, (12), 40 (1975)
126. П.И.Иванов, Е.И.Левин, С.Б.Долгопосок, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Ю.В.Зеленев. *Докл. АН СССР*, **221**, 872 (1975)
127. А.С.Рамш, А.Е.Сидорович, В.В.Коршак, С.Б.Долгопосок, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, А.И.Марей. *Докл. АН СССР*, **221**, 361 (1975)
128. Ю.К.Годовский, И.И.Дубовик, В.С.Папков, П.М.Валецкий, С.Б.Долгопосок, Г.Л.Слонимский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **232**, 105 (1977)
129. Е.А.Нехаенко, Л.З.Роговина, Я.В.Генин, Г.Л.Слонимский, П.М.Валецкий, С.Б.Долгопосок, Л.Б.Широкова. *Высокомол. соединения*, **20А**, 1736 (1978)
130. Г.В.Грязнова, С.Б.Долгопосок, В.П.Милешкевич, Л.Б.Широкова, А.С.Рамш, И.А.Меткин, П.М.Валецкий. *Высокомол. соединения*, **21Б**, 751 (1979)
131. Ю.К.Годовский, Л.И.Брауде, Ю.Д.Шибав, Е.И.Левин, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **21А**, 127 (1979)
132. Г.Ш.Папава, И.С.Хитаришвили, П.Д.Цискаришвили, К.А.Андрианов, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Сообщ. АН ГССР*, **58**, 341 (1970)
133. Г.Ш.Папава, И.С.Хитаришвили, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Сообщ. АН ГССР*, **65**, 345, 597; **66**, 345, 597; **68**, 593 (1972)
134. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, К.А.Андрианов, Г.Ш.Папава, И.С.Хитаришвили. *Высокомол. соединения*, **15А**, 1215 (1973)
135. M.Kajiyama, M.Kakimoto, Y.Imai. *Macromolecules*, **22**, 4143 (1989)
136. *Полиарилатриленсульфоноксиды — новые литевые термопласты*. Наука, Москва, 1977
137. Л.З.Роговина, П.М.Валецкий, Г.Л.Слонимский. *Пласт. массы*, (5), 29 (1981)
138. Л.З.Роговина, А.Е.Чалых, Л.В.Адамова, А.Д.Алиев, Е.А.Нехаенко, П.М.Валецкий, Г.Л.Слонимский, А.А.Тагер. *Высокомол. соединения*, **22А**, 428 (1980)
139. Л.З.Роговина, А.Е.Чалых, П.М.Валецкий, Е.А.Нехаенко, Я.В.Генин, Н.И.Захаров, Е.И.Левин, С.Б.Долгопосок, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **21А**, 393 (1979)
140. Ю.К.Годовский, П.М.Валецкий, Л.М.Брауде, Е.И.Левин, Ю.Д.Шибав, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **244**, 1149 (1979)
141. Л.З.Роговина, Н.И.Кротов, Е.А.Нехаенко, П.М.Валецкий, Е.И.Левин, Я.В.Генин, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **22А**, 526 (1980)
142. Г.Г.Никифорова, И.И.Фатоев, В.А.Ким, Е.И.Левин, Л.З.Роговина, И.П.Сторожук, П.М.Валецкий. *Высокомол. соединения*, **25А**, 2203 (1983)
143. Г.Г.Никифорова, А.Е.Чалых, В.В.Матвеев, И.П.Сторожук, Л.З.Роговина, Г.Л.Слонимский. *Высокомол. соединения*, **25А**, 2210 (1983)
144. Л.З.Роговина, Г.Г.Никифорова, Я.В.Генин, Г.Л.Слонимский. *Высокомол. соединения*, **30А**, 509 (1988)
145. S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev. *Chem. Rev.*, 1994, в печати
146. S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev. *Chem. Rev.*, 1995, в печати
147. Е.Н.Задорина, К.С.Исаев, Г.К.Исаев, А.К.Микитаев, Ю.В.Зеленев, А.Б.Башкиров. *Композиц. полимер. материалы*, **47**, 5 (1990)
148. Е.М.Пестряев, И.П.Сторожук, М.В.Филипенкова, Л.И.Аксенов, Л.З.Роговина, А.И.Маклаков. *Высокомол. соединения*, **23А**, 2276 (1981)
149. R.C.Schulz. *J. Prakt. Chem.*, **313**, 447 (1971)
150. В.В.Коршак, Т.А.Бабушкина, В.А.Васнев, С.В.Виноградова, А.В.Васильев, Г.К.Семян. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1921 (1970)
151. В.В.Коршак, Г.Л.Слонимский, С.В.Виноградова, А.А.Аскадский, А.В.Васильев, В.А.Васнев, К.А.Бычко. *Докл. АН СССР*, **199**, 607 (1971)
152. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev, A.V.Vasil'ev. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **10**, 429 (1972)
153. В.В.Коршак, С.А.Павлова, Л.В.Дубровина, В.А.Васнев, С.В.Виноградова, А.В.Васильев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1409 (1972)
154. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Васнев, А.В.Васильев, А.А.Аскадский, Т.А.Бабушкина, Г.К.Семян, Ю.К.Годовский, Е.С.Оболонкова. *Высокомол. соединения*, **16А**, 291 (1974)
155. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Васнев, А.П.Горшков, Г.К.Семян, Э.С.Мусаева, Л.И.Гвоздева. *Докл. АН СССР*, **226**, 350 (1976)
156. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Васнев, М.Г.Кешелав, М.М.Джанашвили, Л.Н.Гвоздева. *Высокомол. соединения*, **19А**, 2625 (1977)
157. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev. *Faserforsch. Textiltech.*, **28**, 491 (1977)
158. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Васнев, Э.Б.Мусаева, Л.Н.Гвоздева, М.М.Джанашвили. *Высокомол. соединения*, **20А**, 888 (1978)
159. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Васнев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2656 (1978)
160. В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стрючков, М.М.Джанашвили, В.А.Васнев. *Журн. общ. химии*, **50**, 2563 (1980)

161. С.В.Виноградова, И.П.Антонова-Антипова. В кн. *Прогресс полимерной химии*. Наука, Москва, 1969. С.375
162. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, И.П.Антонова-Антипова. *Высокомол. соединения*, **6**, 2174 (1964); **7**, 322, 1543 (1965)
163. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, И.П.Антонова-Антипова. *Высокомол. соединения*, **7**, 2052 (1965)
164. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, И.П.Антонова-Антипова. *Докл. АН СССР*, **117**, 120 (1967)
165. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, И.П.Антонова-Антипова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1078 (1969)
166. А.с. 184445 СССР; *Бюл. изобрет.*, **15**, 45 (1966)
167. В.В.Коршак, С.Р.Рафиков, С.В.Виноградова, З.Я.Фомина. *Высокомол. соединения*, **7**, 1908 (1965)
168. С.Р.Рафиков, С.В.Виноградова, В.В.Коршак, З.Я.Фомина, Б.В.Локшин, В.В.Родэ. *Высокомол. соединения*, **8**, 2189 (1966)
169. С.Р.Рафиков, С.В.Виноградова, В.В.Коршак, З.Я.Фомина. *Высокомол. соединения*, **9А**, 98 (1967)
170. С.Р.Рафиков, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, З.Я.Фомина, В.А.Панкратов. *Высокомол. соединения*, **9А**, 1903 (1967)
171. С.В.Виноградова, С.Р.Рафиков, В.В.Коршак, З.Я.Фомина. *Высокомол. соединения*, **9А**, 1797 (1967)
172. А.с. 170667 СССР; *Бюл. изобрет.*, **9**, 68 (1965)
173. А.с. 172038, 175656 СССР; *Бюл. изобрет.*, **12**, 75; **20**, 66 (1965)
174. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, S.A.Siling, S.R.Rafikov, Z.Ya.Fomina, V.V.Rode. *J. Polym. Sci., Part A-1*, **7**, 157 (1969)
175. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.А.Силинг. *Высокомол. соединения*, **7**, 701 (1965)
176. С.В.Виноградова, С.А.Силинг, В.В.Коршак, С.А.Павлова. *Высокомол. соединения*, **9Б**, 382 (1967)
177. А.с. 156680, 159982 СССР; *Бюл. изобрет.*, **16**, 52 (1963); **2**, 54 (1964)
178. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, М.Г.Деборин. *Лакокрасоч. материалы и их применение*, **1**, 3 (1963)
179. А.с. 197164 СССР; *Бюл. изобрет.*, **12**, 106 (1967)
180. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, М.Г.Корчевей. *Высокомол. соединения*, **7**, 457 (1965)
181. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, М.Г.Корчевей. *Высокомол. соединения*, **7**, 1884, 1889 (1965)
182. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, М.Г.Корчевей, В.И.Кульчицкий. *Высокомол. соединения*, **8**, 109 (1966)
183. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.И.Кульчицкий. *Высокомол. соединения*, **8**, 1080 (1966)
184. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, В.И.Кульчицкий, П.Н.Грибкова, В.Г.Данилов. *Высокомол. соединения*, **10А**, 1518 (1968)
185. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, В.И.Кульчицкий, Б.В.Локшин, Г.З.Миркин. *Высокомол. соединения*, **10А**, 1108 (1968)
186. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.А.Силинг. *Химич. волокна*, **3**, 16 (1965)
187. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.Н.Баскаков, П.М.Валецкий. *Высокомол. соединения*, **7**, 1633 (1965)
188. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, П.М.Валецкий, А.Н.Баскаков, Л.М.Гильман. *Высокомол. соединения*, **9А**, 1298 (1967)
189. А.А.Аскадский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, А.Н.Баскаков. *Высокомол. соединения*, **9Б**, 281 (1967)
190. В.В.Коршак, Г.Л.Берестнева, С.В.Виноградова, А.Н.Баскаков, П.М.Валецкий. *Высокомол. соединения*, **10А**, 1984 (1968)
191. К.А.Гольдгаммер, Г.Г.Пименов, А.И.Маклаков, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, А.Н.Баскаков. *Высокомол. соединения*, **10А**, 821 (1968)
192. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Докл. АН СССР*, **156**, 880 (1964)
193. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов, А.Н.Баскаков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 141 (1964)
194. В.А.Панкратов, С.В.Виноградова, Р.Д.Федорова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 342 (1965)
195. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1649 (1965)
196. В.В.Коршак, И.Ф.Манучарова, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Высокомол. соединения*, **7**, 1813 (1965)
197. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Высокомол. соединения*, **7**, 1689 (1965)
198. В.В.Коршак, С.А.Павлова, Г.И.Тимофеева, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Высокомол. соединения*, **7**, 1679 (1965); *Докл. АН СССР*, **160**, 119 (1965)
199. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов, С.А.Павлова, Г.И.Тимофеева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 747 (1967)
200. В.Ю.Войтекунас, Г.Д.Маркова, В.А.Васнев, С.В.Виноградова. *Синтез термотропных жидкокристаллических полиэфиров*. Москва, 1991; деп. в ВИНТИ № 1783
201. G.Schwarz, H.R.Kricheldorf. *Macromolecules*, **23**, 1568 (1990)
202. Заявка 170529 Япония; *РЖХим.*, 5С600П (1990)
203. Заявка 1229033 Япония; *РЖХим.*, 21С702П (1990)
204. D.J.Jonhson, I.Karacan, J.G.Tomka. *Polymer*, **31**, 8 (1990)
205. S.S.Skorochodov, A.Yu.Bilibin. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **26**, 9 (1989)
206. M.C.Gupta, A.K.Sharma. *J. Sci. Ind. Res.*, **49**, 134 (1990)
207. T.Schleeh, G.Kossmehl, G.Hinrichsen. *Makromol. Chem.*, **191**, 1075 (1990)
208. H.-B.Tsai, C.Lee, N.-S.Chang, M.-S.Chem, S.-J.Chang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1499 (1990)
209. E.Chiellini, R.W.Lent. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions, Applications of Polymers*. V.5. Pergamon Press, Oxford; New York, 1989. P.701
210. В.А.Васнев, В.Ю.Войтекунас, Г.Д.Маркова, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **37**, 1995, в печати
211. В.А.Васнев, В.Ю.Войтекунас, Г.Д.Маркова, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **37**, 1995, в печати
212. Т.С.Князева, В.В.Коршак, М.С.Акутин, М.М.Кулева, С.В.Виноградова, Л.А.Родивилова, Т.П.Недопекина, П.М.Валецкий, С.А.Морозова, С.Н.Салазкин. *Пласт. массы*, (12), 37 (1962)
213. А.с. 132399 СССР; *Бюл. изобрет.*, **19**, 53 (1960)
214. М.С.Акутин, В.В.Коршак, Л.А.Родивилова, С.В.Виноградова, Ю.М.Будницкий, П.М.Валецкий, А.С.Лебедева. *Пласт. массы*, (11), 20 (1962)
215. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.Г.Данилов, Л.А.Беридзе, С.Н.Салазкин. *Высокомол. соединения*, **12Б**, 129 (1970)
216. С.Ц.Чжао, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, П.Я.Глазунов, В.В.Коршак, С.Р.Рафиков, Б.Л.Цетлин. *Высокомол. соединения; химические свойства и модификация полимеров*. Изд-во АН СССР, Москва, 1964. С.126
217. П.М.Валецкий. *Карбоцепные и гетероцепные полимеры с карбоановыми группами в цепи*. Гомель, 1972
218. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, В.И.Станко. *Высокомол. соединения*, **13А**, 848 (1971)
219. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, Н.С.Титова, В.И.Станко. *Высокомол. соединения*, **14А**, 1306 (1972)
220. Л.В.Дубровина, М.М.Иванова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **15Б**, 834 (1973)
221. С.Р.Рафиков, С.А.Павлова, И.В.Журавлева, Р.С.Аюпова, П.М.Валецкий, А.И.Калачев, С.В.Виноградова, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **207**, 1133 (1972)
222. С.Р.Рафиков, С.А.Павлова, И.В.Журавлева, Р.С.Аюпова, П.М.Валецкий, А.И.Калачев, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **213**, 603 (1973)
223. С.Р.Рафиков, И.В.Журавлева, Р.С.Аюпова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **15А**, 1706 (1973)
224. С.Р.Рафиков, И.В.Журавлева, Р.С.Аюпова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, В.И.Станко, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **195**, 1351 (1970)
225. В.Г.Данилов, А.И.Калачев, С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **13А**, 2360 (1971)
226. В.С.Маточкин, А.И.Калачев, Ю.В.Зеленев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **204**, 1359 (1972)
227. И.И.Иванов, В.С.Маточкин, А.И.Калачев, Ю.В.Зеленев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **213**, 338 (1973)
228. И.И.Иванов, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Ю.В.Зеленев. *Высокомол. соединения*, **21А**, 1264 (1979)

229. S.V.Vinogradova, P.M.Valetskii, N.I.Bekasova. *Chem. Rev.*, **18**, 1 (1993)
230. П.М.Валецкий, Е.К.Ляменкова, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **16A**, 305 (1974)
231. А.с. 316708 СССР; *Бюл. изобрет.*, **12**, 83 (1971)
232. П.М.Валецкий, Е.К.Ляменкова, Т.М.Бабчиничер, А.И.Калачев, В.П.Лебедев, С.В.Виноградова, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **15A**, 2200 (1973)
233. Е.К.Ляменкова, Р.С.Аюпова, И.В.Журавлева, В.С.Папков, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, С.А.Павлова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **17A**, 698 (1975)
234. В.Ю.Войтекунас. Дис. ... канд. хим. наук, ИНЭОС РАН, Москва, 1993
235. Г.Д.Маркова, К.Р.Папава, В.Ю.Войтекунас, В.А.Васнев, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **34B**, 54 (1992)
236. M.Yoneyama, M.Kakimoto, Y.Imai. *Makromol. Chem.*, **22**, 2593 (1989)
237. Y.Imai. In *Polymer Science Contemporary Thems. V.1*. Tata McGraw-Hill Publ., New Delhi, 1991. P.3
238. А.Л.Русанов, И.А.Хотина. *Высокомол. соединения*, **36A**, (1994), в печати
239. Y.Imai. *ACS Polym. Prepr.*, **32**(1), 331 (1991)
240. Y.Imai. *Chem. Tech.*, 560 (1991)
241. Y.Imai. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **54/55**, 151 (1992)
242. В.А.Васнев, А.Л.Русанов, М.Л.Кештов, М.К.Овечкин. (*Итоги науки и техники*). В кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т.23*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1987. С.3
243. Sh.Kitayama, K.Sanui, N.Ogata. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2705 (1984)
244. F.Higashi, K.Kubota, M.Sekizuka. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 457 (1980)
245. F.Higashi, K.Kubota, M.Sekizuka, M.Higashi. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2681 (1981)
246. F.Higashi, Y.Ito, K.Kubota. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 29 (1981)
247. F.Higashi, K.Kubota, M.Sekizuka, M.Goto. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 385 (1980)
248. Sh.Kitayama, K.Sanui, N.Ogata. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2705 (1984)
249. F.Higashi, A.Hoshio, J.Kiyoshige. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3241 (1983)
250. H.Tanaka, Y.Iwanaga, G.-C.Wu, K.Sanui, N.Ogata. *Polym. J.*, **14**, 643 (1982)
251. F.Higashi, N.Akiyama, T.Koyama. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3233 (1983)
252. Р.Д.Кацарава. *Успехи химии*, **58**, 1549 (1989)
253. S.Yasuda, G.-C.Wu, H.Tanaka. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2609 (1983)
254. Заявка 1-167329 Япония; *РЖХим.*, 23C588 (1990)
255. F.Pilati. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions, Applications of Polymers. V.5*. Pergamon Press, Oxford; New York, 1989. P.275
256. F.Higashi, Y.Yamada, A.Hoshio. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2181 (1984)
257. F.Higashi, Y.Yamada. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2709 (1985)
258. F.Higashi, A.Hoshio, Y.Yamada, M.Ozawa. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 69 (1985)
259. Р.Д.Кацарава. *Высокомол. соединения*, **31A**, 1555 (1989)
260. Р.Д.Кацарава, Д.П.Харадзе, Л.М.Авалишвили, М.З.Заалишвили. *Высокомол. соединения*, **24B**, 198 (1982)
261. А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **59**, 1492 (1990)
262. H.R.Kricheldorf, G.Schwarz. *Polym. Bull.*, **1**, 383 (1979)
263. H.R.Kricheldorf, G.Z.Zang, G.Schwarz. *Polymer*, **23**, 1821 (1982)
264. H.R.Kricheldorf, G.Schwarz. *Makromol. Chem. Part B*, **184**, 475 (1983)
265. Р.Д.Кацарава, Я.С.Выгодский. *Успехи химии*, **61**, 1142 (1992)
266. H.R.Kricheldorf, G.Schwarz, F.Ruhser. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 1621 (1988)
267. H.R.Kricheldorf, J.Engelhardt. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **23**, 2335 (1990)
268. H.R.Kricheldorf. In *Polymer Science Contemporary Thems. V.1*. Tata McGraw-Hill Publ., New Delhi, 1991. P.49
269. K.Miyazawa, T.Munetoh, T.Matsumoto. *Polym. Prepr. Jpn.*, **36**, 324 (1987)
270. V.V.Korshak, V.A.Vasnev. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers. V.5*. Pergamon Press, Oxford; New York, 1989. P.131
271. H.R.Kricheldorf, G.Schwarz. *Polym. Bull.*, **1**, 383 (1979)
272. Заявка 1-287135 Япония; *РЖХим.*, 1C519 (1990)
273. Eng. Mater., **36**, 104 (1988)
274. B.Miller. *Plast. World*, **48**, 49 (1990)
275. J.Zimmerman. *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2067 (1991)
276. Пат. 4910083 США; *РЖХим.*, 9T197 (1991)
277. Пат. 4977235 США; *РЖХим.*, 23C532П (1991)
278. С.П.Сучилина, В.Н.Соколенко. В кн. *Всесоюз. совещ. по полимерным оптическим материалам. (Тез. докл.)*. Ленинград, 1991. С.111
279. Заявка 1-287134 Япония; *РЖХим.*, 23C602П (1990)
280. Заявка 1-263113 Япония; *РЖХим.*, 23C600П (1990)
281. Заявка 2-110156 Япония; *РЖХим.*, 6T18П (1991)
282. Заявка 4908419 США; *РЖХим.*, 7T143П (1991)
283. Заявка 2-16152 Япония; *РЖХим.*, 9C609П (1991)
284. Пат. 4908418 США; *РЖХим.*, 11T57П (1991)
285. Пат. 4879534 США; *РЖХим.*, 11T58П (1991)
286. Заявка 1-261454 Япония; *РЖХим.*, 13T155П (1991)
287. Г.П.Сафонов, И.Я.Каплунов. *4 Всесоюз. конф. по химии и физико-химии олигомеров. (Тез. докл.)*. Черногоровка, 1990. С.130
288. Пат. 4851498 США; *РЖХим.*, 2T85П (1991)
289. О.И.Сидоров, А.Ф.Матник, М.А.Юсуфов. В кн. *Международ. конф. по композитам. Ч.1. (Тез. докл.)*. Москва, 1990. С.73
290. D.Osamu. *Funct. Mater.*, **10**, 27 (1990); *РЖХим.*, 4T61 (1991)
291. N.Ogata, K.Sanui, H.Itaya. *Polym. J.*, **22**, 85 (1990)
292. Заявка 1261455 Япония; *РЖХим.*, 13T156П (1991)
293. Заявка 1271446 Япония; *РЖХим.*, 16T133 (1991)
294. Заявка 1268751 Япония; *РЖХим.*, 17T114П (1991)
295. Заявка 2-92954 Япония; *РЖХим.*, 18T88П (1991)
296. Пат. 4902747 США; *РЖХим.*, 9T55П (1991)
297. Заявка 2173063 Япония; *РЖХим.*, 21П86П (1991)
298. J.P.Runt, C.A.Barron, X.-F.Zhang, S.K.Kumar. *Macromolecules*, **24**, 3466 (1991)
299. J.Finter, C.W.Mayer, P.Ansermet, H.Bleier, B.Hilti, E.Minder, D.Neuschäfer. *Int. Conf. Sci. and Technol. Synth. Metals. ICSM 90, Pt.2; Synth. Met.*, **41**, 951 (1991); *РЖХим.*, 23C270 (1991)
300. Пат. 4942200 США; *РЖХим.*, 20T126П (1991)
301. Заявка 2169664 Япония; *РЖХим.*, 4C416П (1992)
302. M.Kimura, R.S.Porter, G.Salee. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 367 (1983)
303. M.Kumura, G.Salee, R.S.Porter. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1629 (1984)
304. L.M.Robenson. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4081 (1985)
305. J.I.Eguiazabal, G.Ucar, M.Cortazar, J.J.Irvin. *Polymer*, **27**, 2013 (1986)
306. I.Mondragon, M.Cortazar, G.M.Guzman. *Makromol. Chem.*, **184**, 1741 (1983)
307. J.Devaux, P.Devaux, P.Godard. *Makromol. Chem.*, **186**, 1227 (1985)
308. I.Mondragon, J.Nozaal. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6191 (1986)
309. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Л.И.Комарова, Я.С.Выгодский, И.А.Булгакова, М.А.Юсуфов, Е.Э.Заборова, Т.И.Кузнецова, С.Н.Салазкин. *Пласт. массы*, (6), 47 (1986)
310. Л.И.Комарова, С.Н.Салазкин, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **32A**, 1571 (1990)
311. А.А.Аскадский, Л.Н.Белкина, К.А.Бычко, С.Н.Салазкин, С.В.Виноградова, И.А.Булгакова, Л.И.Комарова, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **22A**, 1338 (1980)
312. А.А.Аскадский, Ю.С.Кочергин, Л.И.Комарова, С.Н.Салазкин, И.А.Булгакова, Г.Л.Слонимский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Структура и свойства полимерных материалов*. Рига, 1979. С.20
313. Ю.С.Кочергин, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, И.А.Булгакова, В.Ф.Алексеев, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **20A**, 880 (1978)

314. W.W.Korshak, I.A.Gribova, A.N.Tschumaewskaja, S.V.Vinogradova, N.I.Bekasova, P.M.Valetski. *Plast. Kautsh.*, **22**, 324 (1975)
315. А.с. 378094 СССР; *Бюл. изобрет.*, **37**, 232 (1973)
316. V.V.Korshak, I.A.Gribova, A.N.Chumaevskaya, B.M.Mgeladze. *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1915 (1979)
317. В.В.Коршак, В.А.Васнев, И.А.Грибова, А.И.Кузнецов, С.В.Виноградова, В.Н.Игнатов, Г.И.Гуреева, Б.Д.Лаврухин, О.А.Лепендина. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 86 (1989)
318. В.А.Васнев, В.Н.Игнатов, А.И.Кузнецов, И.А.Грибова, С.В.Виноградова, Г.И.Гуреева. *Докл. АН СССР*, **310**, 1379 (1990)
319. A.I.Kuznetsov, V.N.Ignatov, V.A.Vasnev, I.A.Gribova, S.V.Vinogradova, G.I.Gureeva, B.D.Lavrukhin. *Acta Polymer.*, **42**, 76 (1991)
320. V.N.Ignatov, A.I.Kuznetsov, V.A.Vasnev, I.A.Gribova, S.V.Vinogradova, G.I.Gureeva, B.D.Lavrukhin, A.I.Krasnov. *Macromolecules*, **25**, 1652 (1992)

POLYARYLATES. SYNTHESIS AND PROPERTIES

S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev, P.M.Valetskii

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

The results of investigation of synthesis and properties of various types of polyarylates including cardo, self-coloured, self-protecting, carborane-containing, stereoregular polyarylates, block-polyarylates and others have been considered and summarised. Polyarylates were shown to be a perspective class of polymers with a valuable complex of properties which can purposefully be changed by the designed synthesis of the polyarylate chain. Some aspects of practical application of polyarylates are considered. Bibliography — 320 references.

Received 23rd June 1994