

Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие

С.В.Виноградова, В.А.Васнев, Я.С.Выгодский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова

Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085

Рассмотрены и обобщены особенности синтеза и свойств кардовых полигетероариленов: полиарилатов, ароматических простых полиэфиров, полиамидов, полиимидов, полиоксадиазолов и других. Показано, что кардовые полимеры, содержащие боковые объемистые группировки, циклически связанные с основной полимерной цепью, обладают повышенными термическими характеристиками в сочетании с хорошей растворимостью. Рассмотрены некоторые аспекты практического применения полимеров такого типа.

Библиография — 309 ссылок.

Оглавление

I. Введение	266
II. Полиарилаты	266
III. Простые ароматические полиэфиры	271
IV. Ароматические поликетоны	273
V. Эпоксидные полимеры	273
VI. Полиарилентфалиды	274
VII. Ароматические полиамиды	276
VIII. Полиимиды	279
IX. Поли-1,3,4-оксадиазолы	287

I. Введение

Среди полимеров с повышенной теплостойкостью особое место занимают кардовые полимеры; кардовыми называются полимеры, содержащие в повторяющемся звене по крайней мере один элемент, входящий в состав боковой циклической группировки. Свое название они получили от латинского слова «cardo», означающего петля, поскольку такие циклические боковые группы можно рассматривать как петли по отношению к основной цепи макромолекулы.^{1–4}

Многолетнее изучение влияния химического строения на свойства полимеров привело к представлению, что придать теплостойким полимерам растворимость в органических растворителях и тем самым облегчить их переработку может асимметрия макромолекул, включение в полимерную цепь шарнирных групп, наличие в полимерной цепи объемистых боковых заместителей. При этом очень важно,

чтобы модифицирование полимеров с целью увеличения их растворимости не сопровождалось понижением их теплостойкости. Кардовые полимеры, как будет показано в настоящем обзоре, отвечают предъявленным требованиям.

Сведения об использовании фенолфталеина для получения полиэфиров, алкидных, эпоксидных, фенолформальдегидных и других полимеров начали появляться в патентах и публикациях, начиная с 40-х годов.^{3,5} Характерным для них являлось то, что фенолфталеин применялся просто как один из диолов без учета его специфического влияния на свойства полимеров. Началом систематических целенаправленных работ по кардовым полимерам следует считать синтез высокомолекулярных полиарилатов фенолфталеина и различных дикарбоновых кислот, осуществленный в 1961 г., когда, по существу, впервые было обращено внимание на специфический вклад кардовой фталидной группировки в формирование комплекса свойств полимеров.^{6,7}

В последующие годы исследования в области кардовых полимеров получили широкое развитие.

II. Полиарилаты

Сведения о синтезах и исследованиях кардовых полиарилатов опубликованы в ряде работ^{2–4, 6–89}. Наиболее целесообразным методом их получения является поликонденсация хлорангидридов дикарбоновых кислот с двухатомными фенолами, содержащими в своем составе кардовые группировки. В зависимости от строения исходных мономеров процесс поликонденсации может проходить в высокотемпературном режиме в растворе, в акцепторно-каталитическом режиме или межфазным путем.^{8, 10–12, 14, 15, 49, 50, 55–58}

На схеме 1 приведены примеры некоторых структур кардовых полиарилатов.

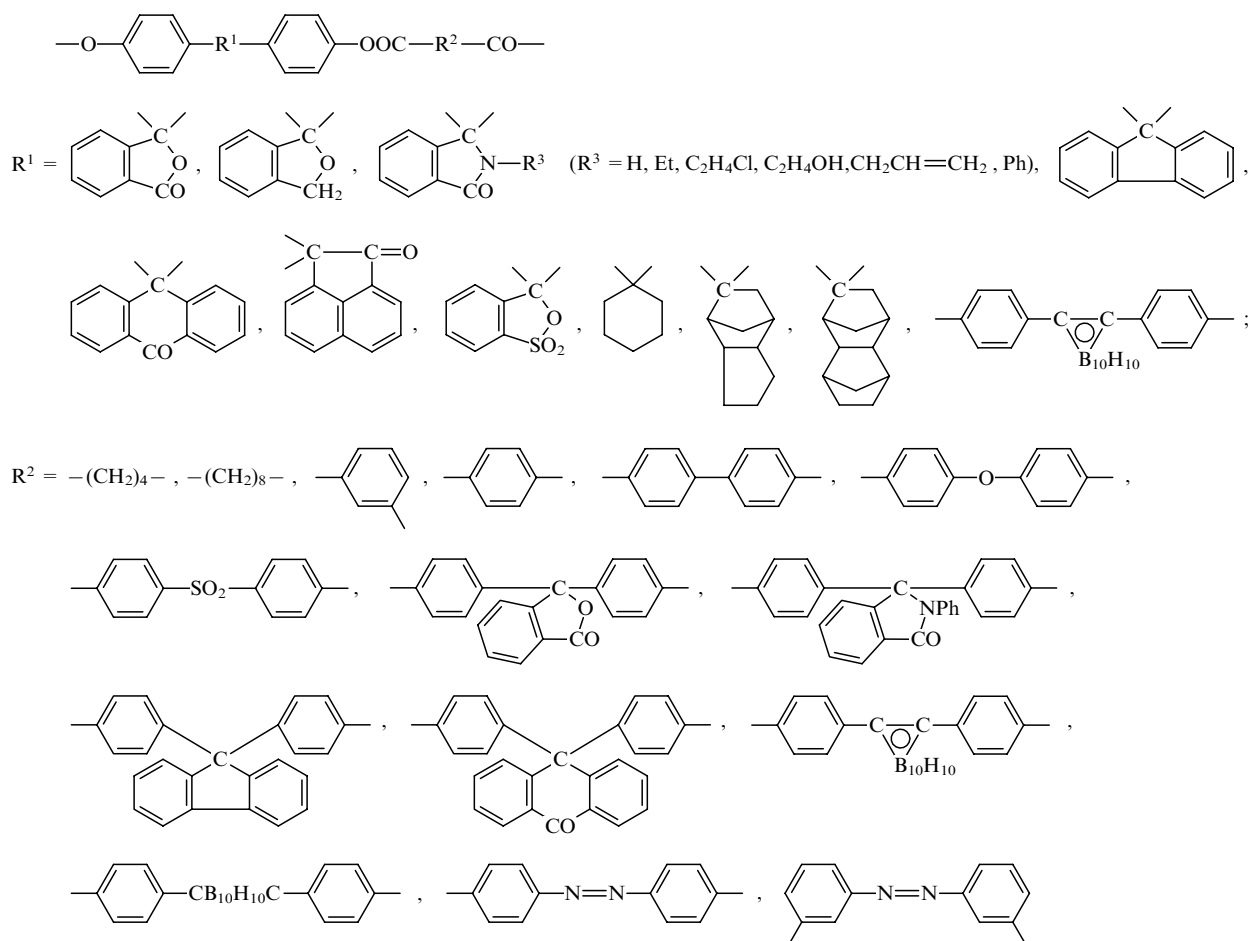
С.В.Виноградова. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН. Телефон 135–6178.

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

Я.С.Выгодский. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией конденсационных полимеров ИНЭОС 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.

Дата поступления 11 сентября 1995 г.

Схема 1



Многие кардовые полиарилаты были успешно синтезированы высокотемпературной поликонденсацией исходных веществ в растворе дитоллиметана, α -хлорнафталина, совола (хлорированный дифенил), нитробензола и др., в интервале температур от 100 до 220°C, взятых в количестве 0.6–5 моль $\cdot$ л⁻¹ в течение $\sim$ 10 ч.^{6, 7, 22, 23, 44, 59, 60} Полимеры получают с выходами, близкими к количественным, с высокими молекулярными массами (например, в случае полиарилатов фенолфталеина и ароматических дикарбоновых кислот молекулярные массы достигают порядка 60 000 – 100 000).

На примере высокотемпературной поликонденсации 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена (фенолфлуорена) и бисфенолов норборнанового типа с хлорангидридами тере- и изофталевой кислот в среде дитолилметана исследована кинетика процесса в интервале температур от 150 до 200°C. Сделано заключение, что эти реакции протекают по ионному механизму через ацилий-ион.^{54, 61, 62} Изучение влияния природы реакционной среды на результаты поликонденсации фенолфталеина и его производных с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот выявило интересную особенность. Оказалось, что реакционная среда существенно влияет на формирование надмолекулярной структуры и свойства аморфных стеклообразных полимеров этого типа.^{59, 60} Растворяющая способность среды направляет процесс образования жестких макромолекул в сторону либо свернутых, либо развернутых конформаций, следствием чего является образование глобулярных или фибриллярных форм надмолекулярных структур. Так, при синтезе полиарилата фенолфталеина и изофталевой кислоты в дитолилметане полимер выпадает в осадок и имеет глобулярный тип надмолекулярной структуры, в то время как при синтезе в таких растворителях, как совол, α -хлорнафталин, нитробензол, полимер на протяжении всей реакции остается в растворе, при этом

формируется полимер с преимущественно фибриллярной надмолекулярной структурой с лучшим комплексом физико-механических свойств.^{50, 59, 60}

При межфазной поликонденсации анилада фенолфталеина с хлорангидридом терефталевой кислоты (органическая среда — бензол), когда полимер образуется на границе двух жидких фаз (полимер нерастворим ни в одной из них), полиарилат имеет ярко выраженную глобулярную структуру, в то время как полиарилат, синтезированный высокотемпературной поликонденсацией в гомогенной среде (в α -хлорфталине), имеет фибриллярный тип надмолекулярной структуры. И если у первого полимера температура размягчения составляет $280-285^{\circ}\text{C}$, прочность на разрыв — $960 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, относительное удлинение при разрыве — 13% и удельная ударная вязкость (A) — $\sim 1 \text{ кгс} \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2}$, то у фибриллярного образца температура размягчения составляет $315-320^{\circ}\text{C}$, прочность на разрыв — $1000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, относительное удлинение при разрыве — 40–50%, а удельная ударная вязкость — $7-9 \text{ кгс} \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2}$ (см.⁶⁰).

При синтезе кристаллизующихся кардовых полиарилатов,^{19, 20, 52} например полиарилата 9,9-бис-(4-оксифенил)-антрона-10 (фенолантрона) и терефталевой кислоты, условия проведения процесса (температура реакции, скорость нагревания и охлаждения реакционной массы, концентрация и др.) влияют не только на молекулярную массу получаемого полимера, но и на его структуру. С наибольшим процентом кристаллической формы этот полиарилат получается при проведении поликонденсации при 220°C (в соволе, α -хлорнафталине, нитробензоле). Проведение процесса при температуре выше 220°C приводит к полиарилатам с меньшей степенью упорядоченности. Аморфный полиарилат получается при проведении реакции в соволе при 330°C (с быстрым нагревом и охлаждением реакционной массы).

Концентрация исходных мономеров при этом должна быть порядка $0.6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; при увеличении концентрации получить аморфный полимер не удастся.

Цикл исследований^{8, 63–68} посвящен изучению закономерностей образования полиарилатов фенолфталеина акцепторно-каталитической поликонденсацией. Прежде всего следует отметить, что синтез полиарилатов этим методом протекает быстрее и в более мягких условиях, чем методом высокотемпературной поликонденсации в растворе. Так, например, при поликонденсации фенолфталеина с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина в дихлорэтаноле при 50°C через 5 мин образуется полимер с выходом, близким к количественному, и с приведенной вязкостью в тетрагидрофуране $\sim 0.9 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.⁶⁵). При изучении реакции фенолфталеина с хлорангидридом терефталевой кислоты в присутствии триэтиламина было выявлено влияние на акцепторно-каталитическую поликонденсацию природы реакционной среды.^{66, 67} Установлено, что отсутствие полной растворимости исходных соединений в реакционной среде является существенным препятствием для получения высокомолекулярного полимера. На величину молекулярной массы образующегося полимера значительное влияние оказывают такие свойства реакционной среды, как ее полярность, способность растворять исходные реагенты и полимер. При исследовании зависимости молекулярной массы образующегося полимера от состава бинарной реакционной смеси (смесь ацетона с бензолом) оказалось, что полиарилат с наиболее высокой молекулярной массой получается при содержании в реакционной среде 30–40 об.% ацетона.⁶⁷ В этой среде удалось синтезировать полиарилат с очень высокой молекулярной массой (250 000) и с приведенной вязкостью в тетрагидрофуране, равной $10 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$. Вообще же оптимальными условиями синтеза полиарилатов акцепторно-каталитической полиэтерификацией в гетерогенных условиях являются: хорошая растворимость исходных соединений в реакционной среде, значительная набухаемость полимера в малополярной среде или высокая полярность среды, когда набухаемость полимера в растворителе незначительна.^{58, 66–70}

Синтез кардовых полиарилатов на основе таких трифункциональных мономеров, как 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидин или имид фенолфталеина целесообразно осуществлять по методу межфазной поликонденсации, поскольку в этом случае при подборе соответствующих условий удастся получить линейные высокомолекулярные полиарилаты со свободными этокси- или имидными группами.^{16, 17, 50, 70} При синтезе таких же полиарилатов высокотемпературной поликонденсацией образуются нерастворимые трехмерные полимеры из-за протекающей при высоких температурах реакции хлорангидридных групп с этоксильной группой или иминогруппой лактама.

Акцепторно-каталитической полиэтерификацией хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфталеином, 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидином и этиленгликолем в диоксане при 30°C в присутствии триэтиламина получены олигоарилаты разветвленного строения со средней функциональностью 2, имеющие концевые и боковые спиртовые гидроксильные группы.⁶⁴ Показано, что растворимые в органических растворителях олигоарилаты разветвленного строения могут быть получены при введении в их состав 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидина в количестве не более 50 мол.% от суммы бисфенолов. При увеличении степени разветвленности полиарилатов увеличиваются их температуры размягчения. Так, при повышении содержания 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидина в смеси с фенолфталеином от 3 до 25 мол.% температура размягчения увеличивается от 280 до 340°C , при содержании же первого бисфенола до 50 мол.% полученный продукт не размягчается до 410°C .⁶⁴

Свойства кардовых полиарилатов существенно зависят от их химического строения. Аморфность полиарилатов с кардовыми группировками несимметричной формы (например, фталидной, аценафтеновой) объясняется статистическим характером поликонденсации и несимметричностью формы кардовых группировок, приводящих к различному расположению их по отношению к макромолекуле.^{21, 49–51} Возможность кардовых полиарилатов кристаллизоваться увеличивается при введении симметричных кардовых группировок (флуореновой, антроновой) и при наличии в кардовых группировках полярных групп (например, антроновой) и групп, способных образовывать водородные связи (полиарилаты имида фенолфталеина, 2-β-оксиэтил-3,3-бис-(4-оксифенил)фталимидина).

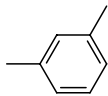
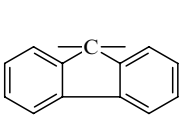
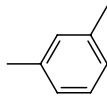
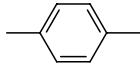
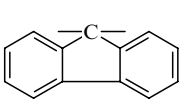
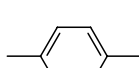
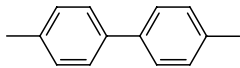
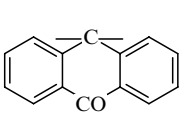
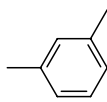
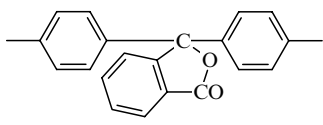
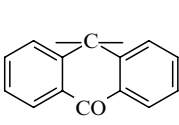
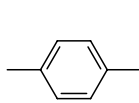
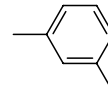
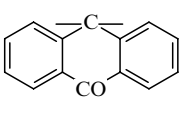
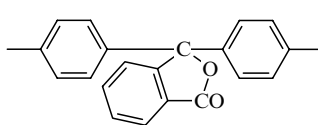
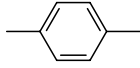
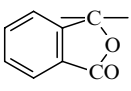
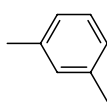
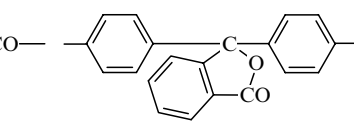
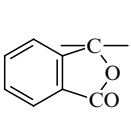
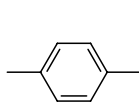
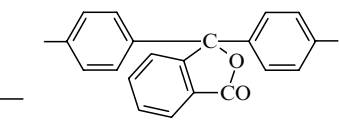
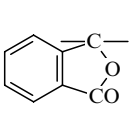
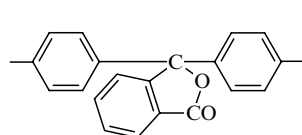
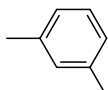
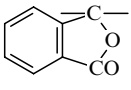
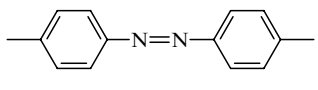
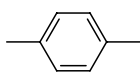
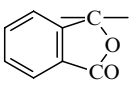
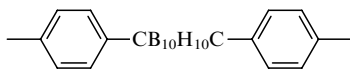
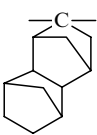
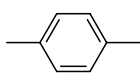
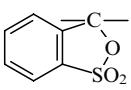
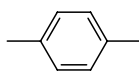
Полиарилаты, содержащие кардовые группировки, как в бисфенольном, так и в кислотном фрагментах, обнаруживают явные признаки упорядочения. Отмечается также, что на способность к кристаллизации существенное влияние оказывает характер расположения кардовых групп по отношению к сложнэфирной связи. Так политерефталат фенол-антрона, синтезированный высокотемпературной поликонденсацией при 220°C , кристалличесок примерно на 40%, а изомерный ему полиарилат гидрохинона и 9,9-бис-(4-карбоксифенил)антрона-10, полученный в аналогичных условиях, аморфен.^{33, 51}

Температуры размягчения ряда аморфных кардовых полиарилатов и для сравнения некоторых полиарилатов некардового типа представлены в табл. 1.^{29, 51, 52, 54, 72, 73} Из приведенных данных видно, что кардовые полиарилаты обладают существенно более высокими температурами размягчения (сравни, например, полимеры № 1–3, 5, 6 с 12 и 13 и др.). Из сопоставления полимеров № 7 и 8 с 19 можно заключить, что переход от полиарилатов с нециклическим, «развернутым» строением кислотного фрагмента к полиарилату с циклическим изомерным кислотным фрагментом приводит к значительному увеличению температуры размягчения.^{29, 51} Так, температуры размягчения полиарилатов 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты с двухатомными фенолами нециклического строения 1,3- и 1,4-бис-(4-оксифенил)бензолами составляют 250 и 270°C соответственно, в то время как температура размягчения полиарилата фенолфталеина и 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты равна 340°C .^{29, 51, 62}

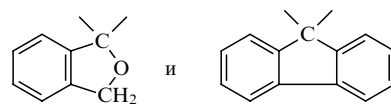
Высокая теплостойкость свойственна и кардовым карборансодержащим полиарилатам.^{74–78} Так, температуры размягчения полиарилатов 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)-карборанов с фенолфталеином, фенолфлуореном и фенол-антроном составляют $340–360^\circ\text{C}$. Следует отметить, что эти полиарилаты, согласно данным рентгеноструктурного анализа, имеют малоупорядоченную кристаллическую структуру или кристаллическую структуру со средней степенью упорядоченности. Можно лишь отметить некоторую склонность к аморфизации при переходе к полиарилатам на основе м-карборансодержащего изомера. Температура размягчения аморфного кардового полиарилата 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты также высока и составляет 330°C .

Несомненно, что высокая теплостойкость кардовых полиарилатов, как, впрочем, и других кардовых полимеров (см. ниже), обусловлена повышенной жесткостью полимерной цепи. Кардовые группировки не только повышают жесткость основной полимерной цепи, но и разрыхляют структуру полимеров, уменьшая тем самым межцепное взаимодействие, что обеспечивает высокую растворимость таких полиарилатов во многих органических растворителях. Большинство аморфных кардовых полиарилатов хорошо растворяется в метилхлориде, дихлорэтаноле, хлороформе, тетрагидрофуране, трикрезоле, тетрагидрофуране, диоксане, циклогексаноне, нитробензоле, диметилформамиде часто с образованием высококонцентрированных растворов.^{3, 4, 6, 7, 51} Хи-

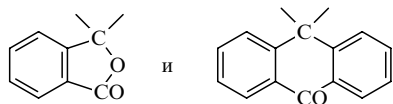
Таблица 1. Температуры размягчения полиарилатов

$\text{---O---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---R}^1\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---O(O)CR}^2\text{CO---}$							
№	R ¹	R ²	T, °C	№	R ¹	R ²	T, °C
1	$\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$		180	12			295
2	$\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$		215	13			340
3	$\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$		230	14			325
4	$\text{---C(CH}_3)_2\text{---}$		315	15			365
5	$\text{---C(C}_6\text{H}_5)_2\text{---}$		235	16			390
6	$\text{---C(C}_6\text{H}_5)_2\text{---}$		280	17			280
7	$\text{---OC---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{---CO---}$		270	18			340
8	$\text{---OC---}\langle\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})\rangle\text{---}$		250	19			340
9			240	20			295
10			290	21			340
11			310	22			265

мическое строение полиарилатов также оказывает влияние на их растворимость. Так, полиарилаты, содержащие в своем составе группировки, способные к образованию водородных связей, например полиарилаты имиды фенолфталеина, не растворяются в хлорированных растворителях, но хорошо растворяются в диоксане, тетрагидрофуране, трикрезоле, диметилформамиде. Полиарилаты с кардовыми группами,



не содержащими групп CO, в отличие от полиарилатов с фталидными и антроновыми кардовыми группами



растворимы в хлорбензоле, толуоле, *о*- и *м*-ксилоле.⁵¹ Хорошей растворимостью в ароматических углеводородах обладают и карборансодержащие полиарилаты 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов и 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана.^{76, 78} Аморфные полиарилаты фенолфталеина, фенолацетнафта и фенолантрона дают в хлороформе 35%-ные растворы, тогда как политерефталат фенолфлуорена — лишь 5%-ные.⁵²

На теплостойкость и растворимость кардовых полиарилатов большое влияние оказывает и их физическое состояние. В частности, это наглядно установлено на примере политерефталата фенолантрона, для которого можно направленно изменять структуру от аморфной до кристаллической, изменяя условия синтеза или последующую обработку уже готового полимера.^{21, 51, 52} Если аморфный полиарилат размягчается при 335–365°C и растворяется в широком круге органических растворителей, то по мере увеличения степени упорядоченности структуры данного полиарилата круг растворителей сужается, а теплостойкость увеличивается. При этом кристаллический полимер растворяется только в смеси фенол—тетрахлорэтан, очень теплостоек (не плавится до разложения). Таким образом, теплостойкость и растворимость кардовых полиарилатов можно направленно варьировать, изменяя их химическое строение и физическую структуру.

Кардовым полиарилатам свойственна высокая термостойкость.^{36, 50, 52} В инертной атмосфере температура начала уменьшения массы политерефталатов фенолфталеина, фенолфлуорена и фенолантрона составляет около 350–360°C, разлагаются они с малой скоростью, теряя до начала интенсивного разложения (при 460–470°C) всего лишь 2–3% массы. Химическое строение бисфенола не оказывает существенного влияния на температуру начала термического разложения этих полиарилатов, которая определяется в основном наличием сложноэфирной связи. Наиболее высокие термические характеристики имеют карборансодержащие кардовые полиарилаты 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов с фенолфталеином, фенолфлуореном и фенолантроном, а также полиарилаты 1,2-бис-(4-оксифенил)карборана и 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты.^{74–79} Температура начала изменения их массы в инертной атмосфере и на воздухе составляет 400–420°C. Эти полимеры после термообработки в течение 3 ч на воздухе при 400°C имеют высокие коксовые остатки (86–98%), в то время как политерефталат фенолфлуорена в этих условиях разлагается на 35%.

Кардовые полиарилаты фенолфталеина, фенолфлуорена и фенолантрона являются термопластичными полимерами. Их можно перерабатывать обычными для термопластов методами, что в сочетании с их высокой термостойкостью обуславливает широкие возможности использования данных полимеров в конструкционных изделиях. Благодаря хорошим диэлектрическим свойствам они могут успешно применяться в радио- и электротехнике. На основе полиарилатов получают наполненные материалы, в том числе и антифрикционные, которые обладают низким коэффициентом трения и могут долгое время работать без смазки в условиях высоких температур (250°C), вакуума и больших градиентов скоростей между трущимися поверхностями (подшипники скольжения и качения).

Хорошая растворимость кардовых полиарилатов в органических растворителях и совместимость со многими полимерами (в частности, с эпоксидными) позволяет легко перерабатывать их из раствора и смесей в пленки покрытия, волокнистые материалы, теплостойкие композиционные

материалы, заливные компаунды, а также использовать их в качестве связующего для армированных пластиков.^{4, 10, 14, 49–51, 80–82} В частности, перспективным способом переработки кардовых полиарилатов, например полифенолфталеинтерфталата, в монолитные изделия является соединение его с реакционноспособным эпоксидным олигомером с последующим умеренным нагреванием. В результате химического взаимодействия эпоксидолигомера с полиарилатом (по механизму «внедрения» оксиранового цикла в сложноэфирную связь⁸⁰) образуется сетчатая система, обладающая специфическим комплексом свойств, расширяется область механической работоспособности такой композиции в сторону повышенных температур по сравнению с традиционными композициями на основе олигоэпоксидов.⁸² Избыточное количество химически активного теплостойкого полимера в композиции с олигоэпоксидами приводит к тому, что часть его, не вступившая в реакцию, служит наполнителем. Наличие такого высокомолекулярного химически активного наполнителя существенно снижает плотность композиции, способствует улучшению прочностных характеристик по сравнению с композицией, содержащей обычный минеральный наполнитель.³⁷

Высокие температуры стеклования кардовых полиарилатов обеспечивают сохранение при повышенных температурах высоких механических и диэлектрических свойств изделий из этих полимеров. Так, например, неориентированные пленки из полифенолантронтерфталата при 25°C имеют прочность на разрыв (σ_r) 940 кгс·см⁻², удлинение при разрыве (ε) 10%, а при 250°C $\sigma = 470$ кгс·см⁻² и $\varepsilon \leq 5\%$. После 100 ч прогрева при 300°C или 500 ч при 250°C пленка сохраняет около 50% своей первоначальной прочности. Тангенс угла диэлектрических потерь у этого полимера практически не изменяется до 250°C; до этой же температуры сохраняются высокие значения удельного объемного электрического сопротивления ($\geq 1 \cdot 10^{15}$ Ом·см).^{51, 52}

Пленки из политерефталата фенолфлуорена при 300°C сохраняют более 50% исходной прочности. Тангенс угла диэлектрических потерь этого полимера при 220°C составляет 0.0025 (см.^{44, 45}). Фильтрующие волокнистые материалы на основе политерефталата фенолфталеина, успешно применяемые для очистки газов, жидкостей, улавливания аэрозолей, могут использоваться до 300°C.^{10, 14}

Кардовые полиарилаты можно перерабатывать и в теплостойкие прочные монолитные изделия. Прочность на изгиб (σ_i) монолитного образца политерефталата фенолантрона достигает 1700 кгс·см⁻² (см.⁵²). Удельные ударные вязкости прессованных образцов политерефталатов фенолфталеина, фенолфлуорена и фенолантрона составляют 15–20 кгс·см·см⁻² (см.⁴). Высокими физико-механическими показателями (как в исходном состоянии, так и после длительной термообработки) обладают монолитные изделия из полиарилата фенолфталеина и изофталеиновой кислоты, полученные литьем под давлением.

Характеристика	Исходный образец	Термообработанный (1000 ч, 200°C) образец
σ_r , кгс·см ⁻²	940	800
A , кгс·см·см ⁻²	30	70
σ_i , кгс·см ⁻²	1300	1200
H , ^a кгс·см ⁻²	1280	1250
$\text{tg } \delta$ ^b	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

^a H — твердость. ^b $\text{tg } \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь.

Высокую стойкость к многократному перепаду температур от –60 до 250°C и хорошие электроизоляционные свойства имеют изделия из политерефталата фенолфталеина, наполненные тальком или кварцевой мукой.⁸³

Кардовые полиарилаты обладают хорошей устойчивостью к действию ультрафиолетового и ионизирующего излучений, сохраняя, например, высокие физико-механические показатели после длительного облучения на воздухе γ -лучами ^{60}Co , причем кардовые полиарилаты с флуореновыми группировками более устойчивы по сравнению с полимерами с фталидными группировками.⁴ Частичная или полная замена в полиарилатах фенолфталеина лактонного цикла на лактамный, а также наличие в остатках бисфенола флуореновых группировок заметно повышает устойчивость полиарилата к действию света. Включение в полимерную цепь полиарилатов фенолфталеина небольших количеств ($\sim 1\%$) серы, фосфора, свободных гидроксильных групп за счет, например, таких мономеров как фенолсульфоталеин, флороглюцин, оксида бис-(4-карбоксифенил)метилфосфина и др., способствует получению полиарилатов, обладающих повышенной стойкостью к световому старению.^{72, 84–87}

Использование при синтезе кардовых полиарилатов хромофорсодержащих мономеров (хлорангидридов 3,3'- и 4,4'-азобензолдикарбоновых кислот, хинизарина, ализарина, ализаринового синего и других) открыло возможность получения окрашенных полиарилатов разных цветов с высокой светостойкостью окраски. При этом достичь окрашивания и хорошей светостойкости удается даже при наличии в полиарилатной цепи небольшого количества (0.05 мол.%) хромофорсодержащего мономера.^{49, 50, 88–91} Следует также отметить, что введение даже небольшого количества хромофорсодержащего мономера в состав смешанных полиарилатов терефталевой кислоты и фенолфталеина значительно повышает стойкость полимера к ультрафиолетовому излучению.⁸⁰

Таким образом, кардовые полиарилаты обладают повышенными термическими характеристиками, хорошей растворимостью и высокими физико-механическими свойствами.

III. Простые ароматические полиэфиры

Начиная с 60-х годов простые ароматические полиэфиры привлекают внимание исследователей благодаря своей высокой термостойкости и ряду других ценных свойств.^{92–94} Однако существенным недостатком этих полимеров является их сравнительно невысокая теплостойкость.

Положительное влияние кардовых группировок на теплостойкость полиарилатов стимулировало синтез и исследование простых ароматических полиэфиров.^{49, 51, 95–108}

Простые ароматические кардовые полиэфиры получают реакцией нуклеофильного замещения за счет взаимодействия фенолятов бисфенолов с ароматическими активированными диалогенированными соединениями (чаще всего в диметилсульфоксиде при 160–180°C). На схеме 2 представлены некоторые из структур синтезированных полимеров этого типа.

При поликонденсации диалогенпроизводных с фенолятами кардовых бисфенолов (за исключением адамантансодержащих бисфенолов) достаточно активными (для получения полимеров с высокой молекулярной массой) оказались лишь дифторпроизводные. Полагают, что меньшая активность фенолятов кардовых бисфенолов по сравнению с фенолятом 4,4'-диоксифенил-2,2-пропана обусловлена в некоторых случаях большей кислотностью кардовых бисфенолов или худшей растворимостью исходного фенолята в реакционной среде.^{51, 95, 99} Простые полиэфиры на основе фенолфталеина содержат фталидный цикл,⁹⁷ хотя в щелочных средах у фенолфталеина раскрывается лактонный цикл.

Отмечается, что при поликонденсации имида фенолфталеина с 4,4'-дифтордифенилсульфоном в реакции могут участвовать не только фенолятные группы, но и подвижный атом водорода у азота в лактамном цикле, что приводит к образованию в процессе реакции структурированной фракции.⁹⁹

Исследован ряд закономерностей образования кардовых простых полиэфиров на основе фенолфталеина и фенолфлуорена и диалогенбензофенонов в среде диметилацетамида в присутствии карбоната калия.⁹⁷ Установлено, что 4,4'-дифторбензофенон обладает значительно большей активностью по сравнению с дихлорпроизводным. Найденны условия получения высокомолекулярных полимеров (молекулярная масса > 200 000). Использование в процессе поликонденсации добавок моnofункционального 4-фторбензофенона позволяет в широких пределах (от 10 000 до 100 000) регулировать молекулярные массы полимеров.⁹⁷

Изучение закономерностей синтеза полиэфиров с полициклическими группировками норборнанового типа на основе хлорзамещенных бисфенолов и 4,4'-дифтордифенилсульфона показало, что лучшие результаты получаются при использовании в качестве реакционной среды гексаме-

Схема 2

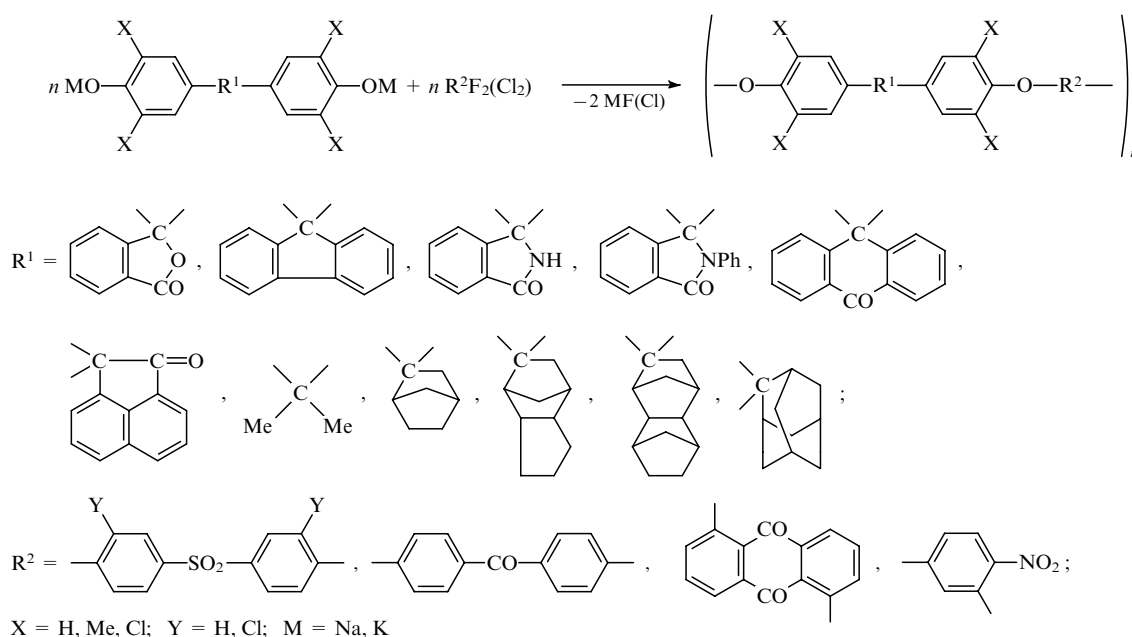
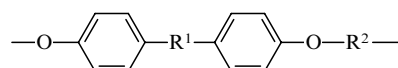


Таблица 2. Температуры размягчения (°C) простых полиэфиров



R ¹	R ²			
$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	170	190	220	155
	230	260	280	—
	—	295	—	—
	240	270	285	—
	240	265	300	—
	240	250	—	210
	245	260	—	220
	265	270	—	235

тилфосфортриамида. Реакция успешно протекает в инертной атмосфере, при концентрации исходных веществ $1.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $130-180^\circ\text{C}$ и продолжительности процесса 10–15 ч, при эквимолекулярном соотношении исходных веществ с образованием полимеров с молекулярной массой порядка 60 000–80 000 (см.⁹⁶).

Установлено, что взаимодействие полициклических бисфенолов норборнанового типа с 4,4'-дифторбензофеноном целесообразно осуществлять в среде диметилсульфоксида при концентрации исходных веществ $1.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, эквимолекулярном соотношении исходных веществ, продолжительности реакции 6–9 ч и температуре $170-180^\circ\text{C}$. Наилучшие результаты при синтезе полиэфиров полициклических бисфенолов норборнанового типа и 2,4-дифторнитробензола получены при проведении реакции при $80-90^\circ\text{C}$ в течение 4–7 ч.⁹⁶

Большинство кардовых простых ароматических полиэфиров аморфны и хорошо растворимы в органических растворителях: хлороформе, метилхлориде, тетрахлорэтаноле, циклогексаноне, трикрезоле, нитробензоле, диоксане и др. Однако на основе 4,4'-дифтордифенилсульфона и фенолфталеина с кардовой группировкой симметричной формы удалось получить полимер, способный к кристаллизации.^{51,95,98} Структуру этого полимера можно варьировать как в процессе обработки порошкообразного полимера

различными растворителями, так и при формировании пленок из различных растворителей.

В табл. 2 представлены температуры размягчения ряда кардовых простых полиэфиров и полиэфира на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана, полученных при термомеханических испытаниях.^{51,95,96,99} Как видно из приведенных данных, за счет введения в макромолекулу простых ароматических полиэфиров кардовых группировок удается существенно (на $40-130^\circ\text{C}$) повысить их температуру размягчения. Теплостойкость рассматриваемых полимеров можно увеличивать, заменяя в остатках ароматического диалогенпроизводного группу CO на группу SO₂ и переходя к структурам с конденсированными ядрами.

Из растворов простых кардовых ароматических полиэфиров получают прозрачные прочные пленки.⁹⁵⁻⁹⁹ Так, прочность на разрыв пленки полиэфира на основе 4,4'-дифторбензофенона и фенолфталеина составляет $900 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, а относительное удлинение при разрыве — 40–190%; прочность на разрыв пленки соответствующего полиэфира фенолфталеина — $900 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, а относительное удлинение при разрыве — 70%.⁹⁷ Высокими механическими показателями обладают также и монолитные прессованные образцы простых кардовых полиэфиров.⁹⁷

Исследование влияния молекулярной массы полиэфира на основе фенолфталеина и 4,4'-дифторбензофенона на физико-механические свойства показало, что физико-механические свойства этих полиэфиров, начиная с молекулярных масс 40 000–60 000 и до 200 000, практически не изменяются. Вместе с тем при молекулярной массе 40 000–60 000 эти полиэфиры могут легко формироваться из расплава, так как при этой массе полимер еще сохраняет хорошую текучесть.⁹⁷

По химической устойчивости кардовые ароматические полиэфиры значительно превосходят полиарилаты. Так, они устойчивы к действию воды при 200–250°C, к концентрированным 40%-ным растворам щелочей при 100°C, к 27%-ному раствору аммиака и к 36%-ному раствору соляной кислоты при 150°C.^{51, 95, 98} Ароматические простые полиэфиры с бензофеноновыми фрагментами отличаются большей гидролитической устойчивостью по сравнению с полимерами с дифенилсульфоновыми фрагментами.

Подобно обычным простым ароматическим полиэфирам кардовые полиэфиры проявляют высокую термостойкость. Согласно данным термогравиметрического анализа при скорости подъема температуры 4 град·мин⁻¹ уменьшение массы ароматических простых полиэфиров фенолфталеина, фенолфлуорена и фенолантрона на воздухе начинается при 450–500°C.⁹⁸ Уменьшение массы полиэфира на основе фенолфталеина и 4,4'-дифтордифенилсульфона при нагревании при 400°C в течение 3 ч на воздухе составило всего 2.1%.⁹⁹ Температуры начала уменьшения массы простых полиэфиров с норборановыми кардовыми группами лежат в области 400–460°C. При температурах выше 580–600°C эти полимеры разлагаются без образования коксового остатка.⁹⁶

Следует отметить, что по термо- и хемостойкости простые ароматические кардовые полиэфиры превосходят кардовые полиарилаты, однако уступают последним по теплоустойкости.

Из бисфенолов кардового типа, 4,4'-дифтордифенилсульфона и метилбис-(4-хлорметилфосфин)оксида были синтезированы огнестойкие простые ароматические полиэфиры.¹⁰³

Осуществлена химическая модификация полиариленаэфиркетонов и полиариленаэфирсульфонов, в том числе и кардового типа действием на них гексакарбонил хрома, молибдена и вольфрама. Получены полимеры, содержащие металл в количестве 0.7–12 мас.% (0.1–1.5 атома металла на одно звено полимера). Отмечается, что полимеры, содержащие аренаметаллтрикарбонильные фрагменты в полимерной цепи, удается переработать в изделия из раствора (пленки, покрытия) и расплава (монолитные образцы). Такие полимеры обладают хорошими механическими, оптическими и адгезионными свойствами.^{109, 110}

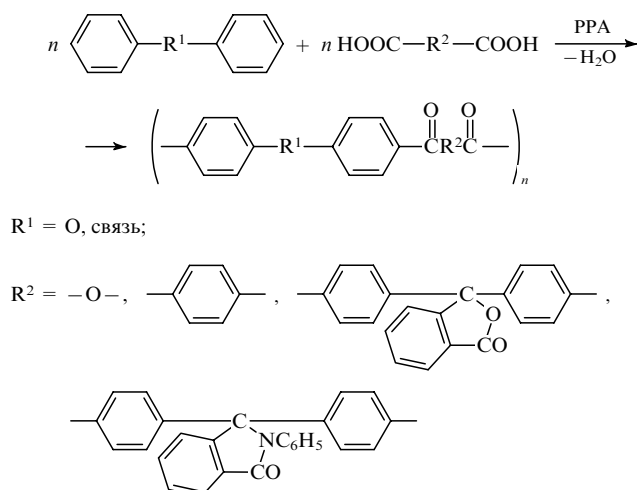
IV. Ароматические поликетоны

Использование для синтеза полимеров таких кардовых мономеров, как 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновая кислота и бис-(4-карбоксифенил)-*N*'-фенил-2-фталимид, открыло возможность получения кардовых поликетонов.^{49, 111, 112}

Исследование закономерностей процесса показало, что поликонденсацию дикарбоновой кислоты с ароматическим углеводородом целесообразно осуществлять в полифосфорной кислоте, содержащей 85 мас.% фосфорного ангидрида, при концентрации исходных веществ ~0.5 моль·л⁻¹, температуре реакции — 120–160°C и продолжительности — 8–20 ч. Для сопоставления был синтезирован ряд поликетонов некардового типа. На схеме 3 приведены примеры структур полученных полимеров.

В большинстве случаев поликетоны были получены с высокими выходами (приведенная вязкость в серной кислоте составляла 0.40–1.60 дл·г⁻¹). Молекулярная масса поликетона на основе 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты и 4,4'-дифенилоксида с вязкостью 0.68 дл·г⁻¹ составляла 44 000.

Схема 3



Все полученные поликетоны аморфны. Поликетоны, не содержащие кардовых групп, при нагревании выше температуры размягчения кристаллизуются. Температуры размягчения поликетонов с фталидными и *N*-фенил-2-фталимидными группировками на 60–80°C превышают температуры размягчения некардовых поликетонов. Так, если температуры размягчения поликетонов на основе 4,4'-дифенилоксида и 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты и бис-(4-карбоксифенил)-*N*-фенил-2-фталиды составляют 250 и 270°C, то температуры размягчения полимеров на основе терефталевой кислоты и бис-(4-карбоксифенил)оксида равны 190 и 185°C соответственно.

Кардовые поликетоны хорошо растворяются в органических растворителях (тетрахлорэтаноле, хлороформе, метилхлориде, диметилацетамиде, *N*-метилпирролидоне, бензиловом спирте и др.), образуя 30–50%-ные растворы, в то время как поликетоны, не содержащие кардовых групп, растворяются только в серной кислоте. Из 30%-ных растворов кардовых поликетонов в хлороформе были получены бесцветные, прозрачные пленки с прочностью на разрыв 690 кгс·см⁻² и удлинением при разрыве ~10%. Согласно данным динамической термогравиметрии, на воздухе (скорость подъема температуры 4.5 град·мин⁻¹) поликетон на основе 4,4'-дифенилоксида и 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты при 450°C уменьшается в массе только на 0.5%, т.е. он является весьма термостойким. Существенная разница между температурами размягчения и разложения кардовых поликетонов (180–200°C) открывает возможность их успешной переработки из расплава. Рассматриваемым поликетонам свойственна высокая огнестойкость.

V. Эпоксидные полимеры

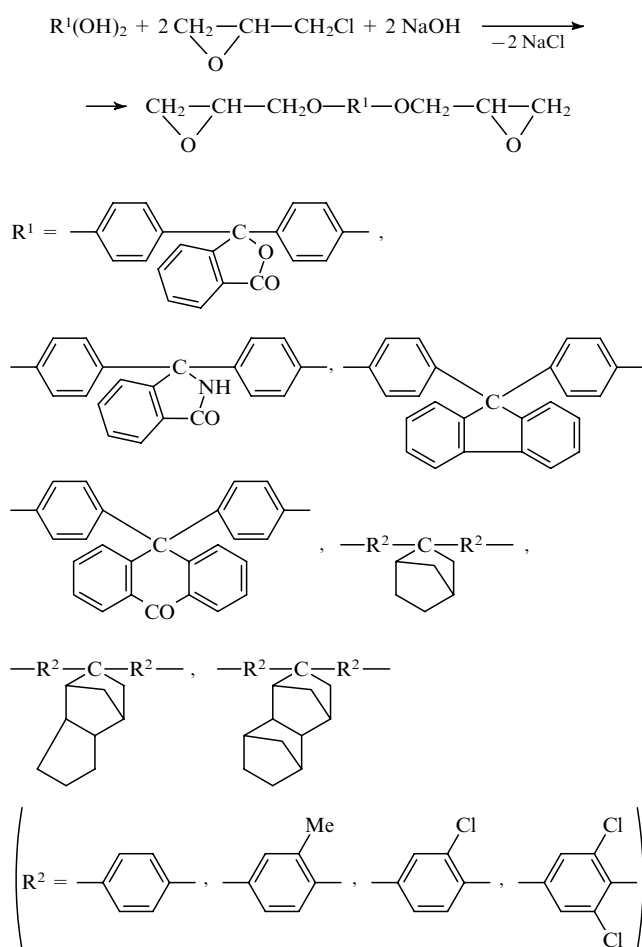
В ряде работ^{113–127} имеются сведения о синтезе и исследовании эпоксидных полимеров кардового типа на основе бисфенолов.

На схеме 4 приведены примеры диглицидных эфиров кардовых бисфенолов.

Изучение закономерностей образования эпоксидных олигомеров на примере взаимодействия эпихлоргидрина и 4,4'-(гексагидро-4,7-метилениндан-5-илиден)дифенола показало, что их синтез целесообразно проводить при 95°C в течение 1 ч в 50%-ном водном растворе щелочи при молярном отношении бисфенол:эпихлоргидрин:щелочь = 1:10:4. В этих условиях с хорошим выходом (90–95%) образуется продукт наиболее близкий по составу к диглицидному эфиру.¹¹⁴

Показано, что при взаимодействии фенолфталеина с эпихлоргидрином в щелочной среде образуется продукт,

Схема 4



содержащий фталидную группировки с лактонным циклом, хотя в ряде работ предполагалось образование соединения с хиноидной структурой.¹¹⁵

Олигоэпоксиды хорошо растворимы в ацетоне, бензоле, толуоле, диоксане, этилацетате. Температуры размягчения олигоэпоксидов на основе фенолфталеина, фенолфлуорена и фенолантрона составляют 36, 72 и 79°C соответственно (для сравнения у олигомера на основе дифенилолпропана температура размягчения равна –5°C).¹¹⁶

Кардовые олигоэпоксиды обладают высокой реакционной способностью и легко отверждаются под действием различных отвердителей кислотного и основного характера. Деформационная теплостойкость полиэпоксидов на основе диглицидных эфиров фенолфталеина, фенолфлуорена, фенолантрона, отвержденных тримеллитовым ангидридом, составляет 300, 330 и 315 соответственно, а уменьшение в массе после прогрева в течение 1 ч при 300°C равно 14,8, 9,5 и 8,2 соответственно (для сравнения деформационная теплостойкость и уменьшение в массе у полиэпоксидов на основе дифенилолпропана равны 250°C и 44,6%). Отсюда следует, что кардовые эпоксидные полимеры обладают более высокими термическими характеристиками.¹¹⁶

Согласно данным термомеханического и термогравиметрического исследований введение кардовых группировок норборнанового типа не оказывает существенного влияния на тепло- и термостойкость эпоксидных полимеров этого типа. Однако наличие заместителей (метил, хлор) в фенильных ядрах таких бисфенолов несколько снижает термические характеристики полимеров. Наиболее высокой теплостойкостью обладают диглицидные эфиры полициклических бисфенолов норборнанового типа, отвержденные 4,4'-диаминодифенилсульфоном, ангидридами пиромеллитовой и малеиновой кислот.¹¹⁴ Так, деформационная теплостой-

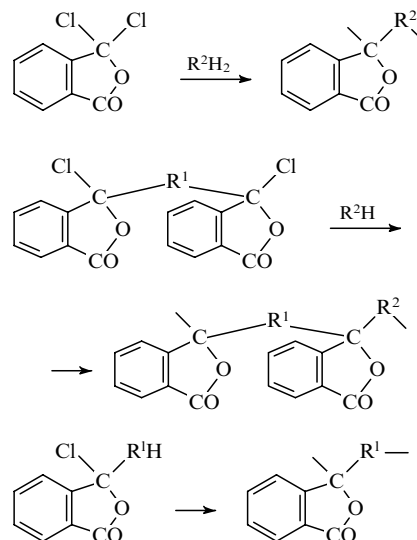
кость эпоксидного полимера на основе диглицидного эфира 4,4'-(2-норборнилиден)дифенола, отвержденного малеиновым ангидридом, составляет 328°C.¹¹⁹ Отмечается, что характерной особенностью таких полимеров является то, что при высоких температурах они полностью разлагаются без образования коксового остатка.¹¹⁴

Кардовые эпоксидные полимеры могут использоваться в качестве связующего при изготовлении стеклопластиков, клеев и других композиционных материалов,^{114, 118, 119, 126, 127} которые характеризуются хорошей теплостойкостью, физико-механическими и диэлектрическими показателями.

VI. Полиариленфталиды

Полиариленфталиды также являются кардовыми полимерами.^{128–142} Полимеры такого типа были синтезированы электрофильным замещением с использованием псевдохлорангидридов карбоновых кислот (схема 5).¹²⁸ Поликонденсацию осуществляли в растворе хлорированных углеводородов (метилхлорид, дихлорэтан и др.) или в нитробензоле при температурах от –70 до 140°C в присутствии в качестве катализаторов галогенидов металлов III–V и VIII групп (например, AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5) в количествах от 0,01 до 1,5 моля в расчете на одну хлорангидридную группу. Некоторые свойства полученных таким путем полимеров приведены в табл. 3.¹²⁸

Схема 5



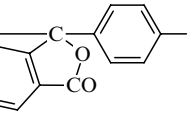
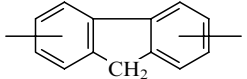
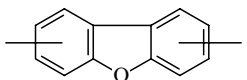
Все полимеры, приведенные в табл. 3, аморфны и хорошо растворимы в метилхлориде, хлороформе, тетрагидроэтане, диметилформамиде и других растворителях. Для первых трех полимеров поливом из раствора получены неориентированные пленки с прочностью на разрыв 800–900 кгс·см^{–2} и относительным удлинением при разрыве 10–20%. Как видно из табл. 3 полиариленфталиды обладают высокой тепло- и термостойкостью.

Следует отметить, что в ряде случаев синтез полиариленфталидов может сопровождаться образованием геля.¹²⁹

Были выполнены специальные исследования по изучению закономерностей образования полидифениленфталидов поликонденсацией 4-(3-хлор-3-фталил)дифенила (схема 6).^{130, 131}

Изучено влияние на поликонденсацию типа растворителя (хлорированные алифатические углеводороды, алифатические и ароматические нитросоединения), температуры, продолжительности реакции, концентрации мономера и катализатора. Отмечается, что поликонденсация в нитросоединениях (особенно в нитробензоле) оказалась более универсальной и эффективной, чем в галогенпроизводных, поскольку протекает под действием катализаторов различного типа (ZnCl_2 , AlCl_3 , AlBr_3 , InCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , SbCl_5 , SbCl_3 , SbF_3 ,

Таблица 3. Свойства полиариленфталидов

R	η_{red} , дл·г ⁻¹ (тетра- хлор- этан	T, °C	
		размяг- чения	начала разло- жения
Связь ^a	0.65	420	440
O	1.50	310	390
	0.55	> 300	380
S	0.50	> 250	380
	0.86	> 450	> 450
	0.72	> 400	> 450

Примечание. Температура размягчения определена из термомеханической кривой при нагрузке на образец 1 кгс·см⁻² и скорости нагрева 3 град·мин⁻¹. Температура начала разложения определена из термогравиметрической кривой при скорости нагрева на воздухе 5 град·мин⁻¹.

^a Молекулярная масса полимера, определенная методом светорассеяния, составляет 46 000.

FeCl₃) и приводит к полимерам с большей молекулярной массой. Наиболее благоприятными условиями синтеза полидифениленфталидов являются следующие: концентрация мономера — 2–3 моль·л⁻¹, температура реакции 100–110°C, катализатор — SbCl₃ (7–10 мол.%) или InCl₃ (3–10 мол.%), обеспечивающие селективное получение полимера с высокой молекулярной массой (46 000–60 000) и характеристической вязкостью равной 0.65–0.78 дл·г⁻¹ (в тетрахлорэтане).¹³⁰ Осуществление поликонденсации в жестких условиях (большие количества катализатора и высокие температуры) приводит в некоторых случаях к понижению качества полимера и селективности процесса, возникновению в макромолекулах аномальных звеньев, например, фрагментов с кетогруппами.¹³⁰

Получать полидифениленфталид можно и осадительной поликонденсацией. В этом случае синтез полимера на начальном этапе протекает в гомогенном растворе с последующим выделением полимера в отдельную фазу.¹³¹ Для сопоставления синтез полидифениленфталидов был осуществ-

влен в двух вариантах: поликонденсацией в растворе нитробензола (80°C, 10 ч) и осадительной поликонденсацией в дихлорэтане (20°C, 24 ч) при использовании в качестве катализатора безводного хлористого алюминия. Оказалось, что в случае осадительной поликонденсации образуется более высокомолекулярный полимер: его η_{red} в серной кислоте составляла 1.02 дл·г⁻¹, в то время как у полимера, полученного в нитробензоле, η_{red} была равна 0.64 дл·г⁻¹. Отмечается также, что неориентированные пленки «осадительного» полидифениленфталидов, полученные формированием из раствора полимера в хлороформе, обладают большей оптической анизотропией, чем пленки «растворного» полимера, и имеют степень кристалличности 25–30%. Пленки «растворного» полимера аморфны.¹³¹

Исследованы молекулярно-массовые характеристики полидифениленфталидов и оценена равновесная жесткость его макромолекул. Величина сегмента Куна этого полимера составляет 24 Å. Установлено,¹³² что для получения прочных пленок необходим полимер с молекулярной массой > 3·10⁴. Исследование хемостойкости полиариленфталидов показало, что они обладают хорошей стойкостью к действию агрессивных сред при повышенных температурах.¹³³ Термостабильность фталидного цикла в полиариленфталидов определяется природой групп, соединяющих фенильные ядра в основной цепи. Полидифениленфталид более термостоек, чем полидифениленоксидфталид.¹³⁴

В работе¹³⁵ исследованы термические превращения полидифениленфталидов и полидифениленоксидфталидов в широком интервале температур (400–650°C). Показано, что деструкция полимеров протекает как по концевым группам, так и по фталидному циклу и гетеросвязям, если таковые имеются. Распад фталидного цикла, вероятно, идет по трем направлениям: без выделения оксидов углерода (образование структур антрахинонового ряда), с выделением CO (образование соединений типа флуоренона) и с выделением CO₂ (образование фрагментов антраценового, фенантренового и флуоренового типов), причем преобладает последнее направление. Первые две реакции сопровождаются разрывом полимерной цепи, а третья приводит к образованию сшитых структур.¹³⁵

Изучены некоторые электрофизические свойства полиариленфталидов и показана возможность термического иницирования проводимости ароматических полимеров, содержащих легкополяризуемые боковые фталидные группировки.¹³⁶

Галогензамещенные полиариленфталиды были синтезированы поликонденсацией по Фриделю–Крафту 3-арил-3-хлорфталидов, содержащих заместители в положении 4 к фталидному циклу. Оказалось, что на основе таких мономеров можно получать полимеры, содержащие два типа изомерных единиц в полимерной цепи в положениях 4 и 7 (схема 7).¹³⁷

Этим полимерам свойственны высокие термические и физико-механические показатели. Так, хлорзамещенные полиариленфталиды с характеристической вязкостью в тетрахлорэтане 1.52 дл·г⁻¹ имеют температуру размягчения > 450°C, температура начала их разложения — 450°C, степень кристалличности — 30%, прочность пленки на разрыв — 900 кгс·см⁻², удлинение при разрыве — 85%.

Нитрованием полидифениленфталидов нитратом калия в азотной кислоте или азотной кислотой в серной кислоте получены нитропроизводные, содержащие в повторяющемся звене контролируемое количество нитрогрупп (0.2–3.0 нитрогруппы).^{138–140} Найдено, что тринитропроизводные полидифениленфталидов содержат нитрогруппы в положении 6 фталидного цикла и в положениях 2 и 2' бифениленовой единицы. Они растворимы в нитробензоле, диметилформамиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, циклогексаноне. Нитропроизводные, содержащие менее одной нитрогруппы на повторяющееся звено полимера,

Схема 6

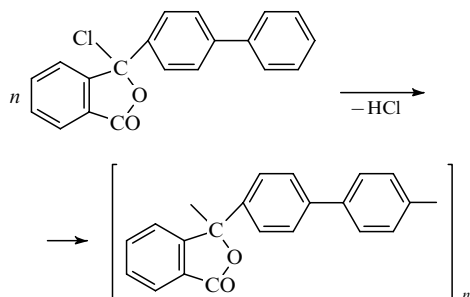
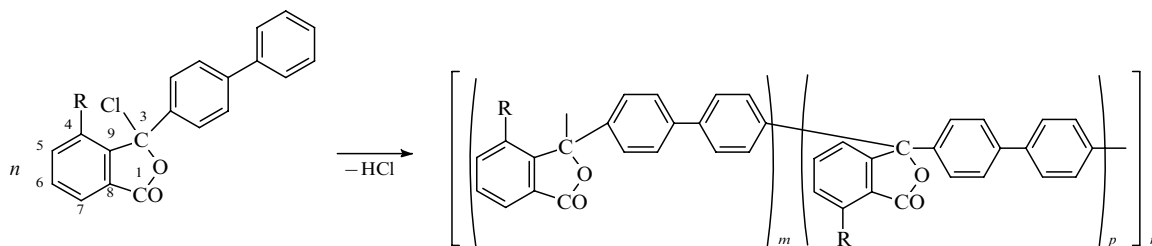


Схема 7



растворимы в тетрахлорэтано, анилине, бензонитриле. Полимеры содержащие более одной нитрогруппы на повторяющееся звено, в отличие от исходного полимера растворяются в тетрагидрофуране, 1-хлор-2,3-эпоксипропане и диметилсульфоксиде. Из растворов полимеров, содержащих до двух нитрогрупп в повторяющемся звене, могут быть получены прочные эластичные пленки. Температура разложения на воздухе нитрозамещенных полидифенилфталидов, содержащих в повторяющемся звене 0.2–2.6 нитрогруппы, лежит в области 320–340°C, эти полимеры не размягчаются до их разложения.¹⁴⁰

VII. Ароматические полиамиды

Применение для синтеза полиамидов ароматических диаминов и хлорангидридов дикарбоновых кислот с кардовыми группировками позволило синтезировать кардовые полиамиды.^{2–4, 12, 27, 37, 38, 49, 76, 77, 127, 143–169} На схеме 8 приведены примеры таких полимеров. Изучение закономерностей образования кардовых полиамидов показало, что хорошие результаты получаются при проведении низкотемпературной поликонденсации в среде апротонных растворителей (диметилацетамид, *N*-метилпирролидон) при температуре –10 ÷ –30°C, в течение 15–60 мин, при концентрации реагирующих веществ 0.6–0.7 моль·л^{–1}. Реакцию проводят, добавляя твердый хлорангидрид к раствору диамин.^{27, 143–147, 154} Для полиамидов на основе 9,10-бис-(4-аминофенил)антрацена оптимальными условиями проведе-

ния поликонденсации являются следующие: температура — 20°C, время — 2 ч, растворитель — смесь *N*-метилпирролидона и гексаметилфосфортриамида (2:1, об.%), концентрация мономеров — 0.25 моль·л^{–1} и концентрация LiCl — 5% (от растворителя).¹⁵²

Электромикроскопическое исследование пленок и прессованных образцов полиамидов анилинфталейна, полученных низкотемпературной поликонденсацией в растворе, показало, что такие полимеры содержат надмолекулярные образования глобулярного типа размером 500–1000 Å (см.¹⁴⁶). Большинство синтезированных кардовых полиамидов имеет аморфную структуру, хотя у некоторых из них наблюдается тенденция к ее упорядочению. Это свойственно, например, полиамиду на основе анилинфталейна и терефталевой кислоты или 4,4'-дикарбоксидифенилфталид, политерефтал-амидам и полиизофталамидам анилинфлуорена.^{146, 147, 154}

При введении в полиамид кардовой флуореновой группировки с остатком дикарбоновой кислоты образуются полиамиды, не проявляющие тенденции к кристаллизации.¹⁵⁴ Кардовые полиамиды алифатических дикарбоновых кислот, согласно данным термомеханических испытаний, характеризуются сравнительно невысокими температурами размягчения 210–240°C,^{147, 154} несколько превышающими температуры плавления широко известных кристаллических полиамидов на основе гексаметилендиамина, адипиновой и себадиновой кислот. В табл. 4 приведены температуры размягчения (определенные термомеханическим методом) ряда ароматических кардовых полиамидов.^{27, 147, 152, 155, 161, 162, 164}

Схема 8

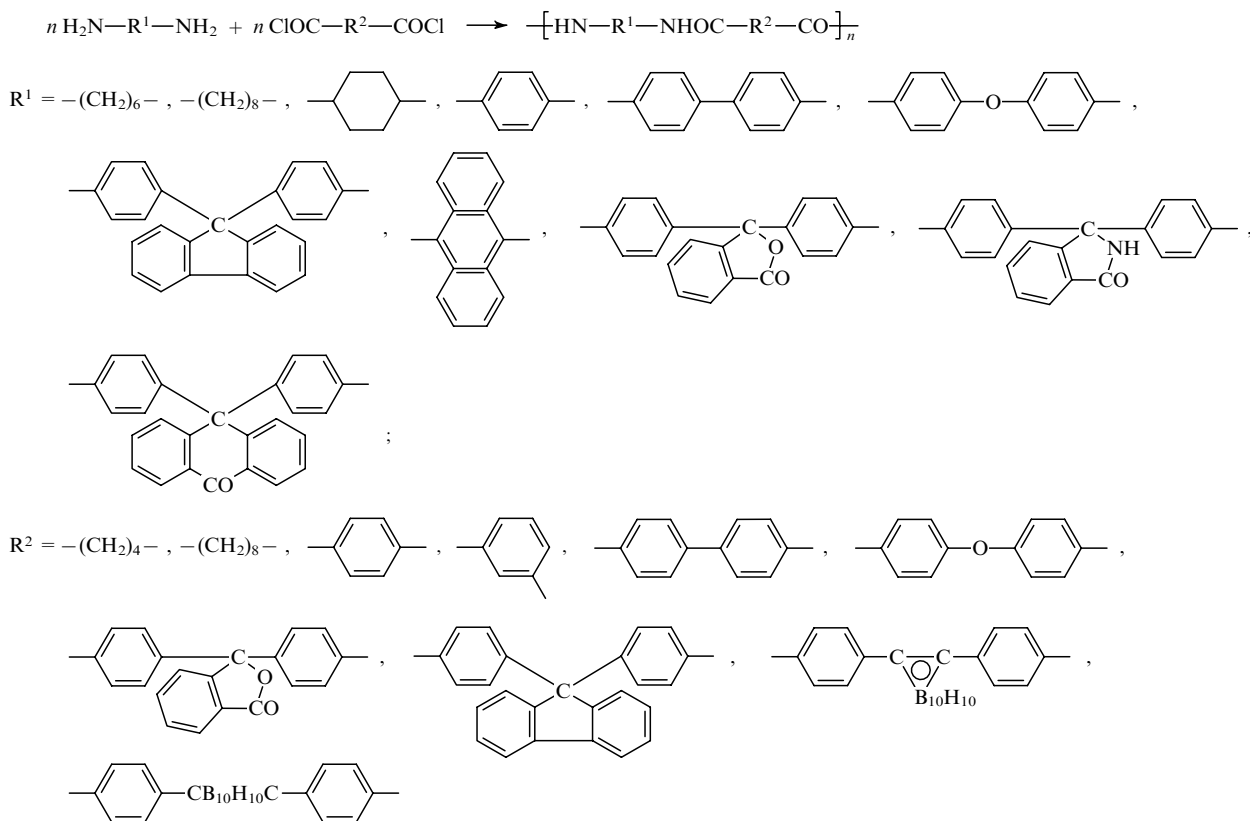
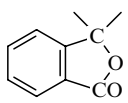
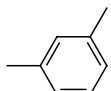
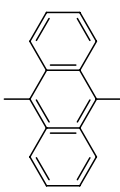
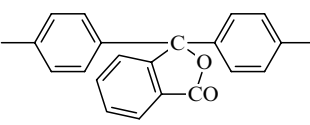
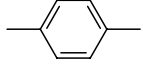
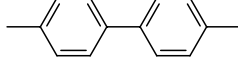
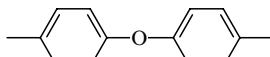
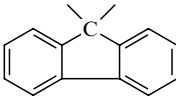
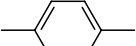
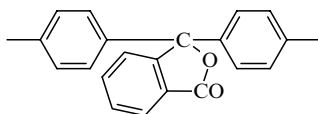
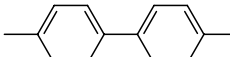
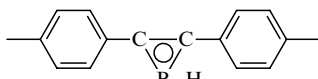
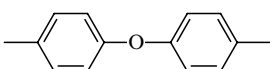
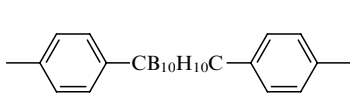
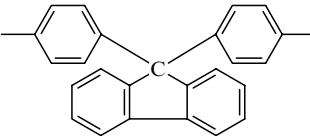
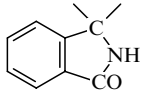
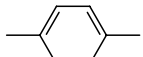
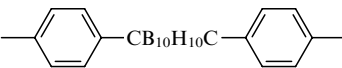
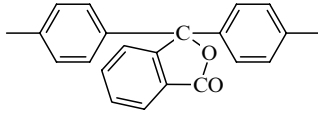
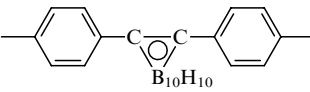


Таблица 4. Температуры размягчения ароматических кардовых полиамидов

—NH—  —R ¹ —  —NHOC—R ² —CO—					
R ¹	R ²	T, °C	R ¹	R ²	T, °C
		385			Выше температуры разложения
		390			
		395			
		340			405
		385			430
		380			320
		390			420
		395			370
		400			380

Эти полимеры обладают высокой теплостойкостью, которая мало изменяется при переходе от полиамидов изофталевой кислоты к полиамамидам терефталевой, 4,4'-дифенилдикарбонной и карборандикарбонных кислот или при замене в повторяющемся звене остатков анилинфталейна на имид анилинфталейна. Значительное уменьшение теплостойкости наблюдается при введении в полиамид остатков 4,4'-дифенилоксидикарбонной кислоты, что, по-видимому, обусловлено понижением жесткости основной полимерной цепи за счет наличия шарнирных атомов кислорода. Исключительно высокой теплостойкостью обладает полиамид 9,10-бис-(4-аминофенил)антрацена и 4,4'-дифенилфталиддикарбонной кислоты, а также сополимеры терефталамида с дифенилантраценовыми и анилинфлуореновыми, которые не размягчаются вплоть до разложения.¹⁵² Следует отметить, что температуры размягчения кардовых полиамидов всегда выше температур размягчения соответствующих кардовых полиарилатов.^{148, 151}

Изучена термическая и термоокислительная деструкция кардовых полиамидов.^{146, 147, 149, 150, 164} Температура начала уменьшения массы этих полимеров лежит в области 360–450°C. Показано, что термостойкость кардовых полиамидов в определенной степени зависит от природы кардовой группировки, в то время как в полиарилатах она лимитируется в основном устойчивостью сложноэфирной связи. Политерефталамиды с антроновыми и флуореновыми группировками обладают большей термостойкостью, чем полимеры с фталидными группировками. Изучение термической деструкции политерефталамидов анилинфталейна и анилинфлуорена показало, что распад этих полимеров начинается при температурах выше 350°C; при

350–400°C доминирует гидролитический распад, а выше 400°C возрастает доля гомолитического разложения. Гомолитический разрыв амидной связи сопровождается, главным образом, процессами сшивания в полимерах, что приводит к образованию в полимерных структурах фрагментов третичных амидов и аминов.¹⁴⁹ Процесс термоокисления этих полимеров практически не отличается от их термического разложения.¹⁴⁹ При температурах, предшествующих уменьшению массы полимеров (до 350°C), развиваются процессы разветвления и структурирования. При изотермическом прогреве ароматических кардовых полиамидов при 300°C на воздухе и в вакууме в течение 3 ч не наблюдается никакого уменьшения в массе и заметного ухудшения свойств этих материалов.¹⁴⁷ Согласно данным динамического термогравиметрического анализа на воздухе при скорости подъема температуры 4–4.5 град·мин⁻¹, температуры начала уменьшения массы у политерефталамидов анилинфталейна, анилинфталеймида, анилинфлуорена и полиамида анилинфлуорена и 9,9-бис-(4-карбоксифенил)флуорена составляют 400, 390, 405 и 410°C соответственно.^{147, 154}

Термогравиметрическое исследование карборансодержащих полиамидов полученных из 1,2- и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборанов, анилинфлуорена и анилинфталейна показало, что основное различие в характере деструкции этих полимеров и обычных кардовых ароматических полиамидов заключается в меньшей скорости разложения при сравнительно одинаковых температурных интервалах интенсивного разложения. При одной и той же температуре уменьшение в массе у карборансодержащих полиамидов в 3–5 раз ниже, чем у обычных ароматических полиамидов.¹⁶³

Использование для синтеза полиамидов кардовых мономеров не только приводит к получению тепло- и термостойких полимеров, но и значительно улучшает их растворимость. В отличие от большинства ароматических полиамидов, плохо растворимых в органических растворителях, и растворимых преимущественно в растворах неорганических солей в амидных растворителях,¹⁷⁰ кардовые полиамиды хорошо растворяются в диметилформамиде, диметилацетамиде, метилпирролидоне, диметилсульфоксиде, бензиловом спирте, крезоле с образованием высококонцентрированных растворов (выше 400 г·л⁻¹).^{4, 147} Своеобразно растворяются кардовые полиамиды в циклогексаноне.¹⁵⁴ Если кардовые полиамиды с фталидными группировками хорошо растворяются в циклогексаноне (даже политерефталамид), то политерефталамид анилинфлуорена практически не растворим в этом растворителе, а растворы полиизофталамида анилинфлуорена не стабильны, что, как полагают, обусловлено тенденцией к упорядочению структуры такого полиамида. Политерефталамид анилинфлуорена, выпадающий из раствора диметилформамида, при стоянии при комнатной температуре также проявляет склонность к упорядочению. Это свойство цепей удается подавить путем синтеза смешанных полиамидов анилинфлуорена, тере- и изофталевой кислот при мольном отношении последних 85:15. При введении в полиамид кардовой флуореновой группы с остатком дикарбоновой кислоты также образуются полиамиды, не проявляющие тенденции к упорядочению и хорошо растворимые в циклогексаноне.¹⁵⁴ Изучение растворов политерефталамида анилинфталейна в диметилформамиде показало, что растворы этого полимера устойчивы в широкой области температур и составов.¹⁶⁷

Формованием кардовых полиамидов из растворов получают пленки с хорошими прочностными показателями (прочность на разрыв — 800–1500 кгс·см⁻², удлинение при разрыве — 20–70%).^{4, 27, 49, 147, 154} Полиамидные пленки, например пленки, политерефталамида анилинфлуорена, характеризуются высокой устойчивостью к ультрафиолетовому и радиационному облучению. Так, прочность пленки этого полиамида остается без изменения после γ -облучения ⁶⁰Со в вакууме дозой 20 000 Мрад; 60% прочности сохраняется при γ -облучении на воздухе дозой 3500 Мрад (см.^{154, 166}). Прочностные свойства пленки политерефталанилинфлуоренамида сохраняются неизменными и после последовательного облучения УФ-светом и электронами (50 Мгп), а относительное удлинение и теплостойкость возрастают.¹⁵⁸

Ароматические кардовые полиамиды обладают хорошей хемостойкостью.^{146, 147} Так, полиизофталамид анилинфталейна практически не изменяет свою молекулярную массу после 40 ч выдерживания его при комнатной температуре в концентрированной серной кислоте или 40%-ном растворе гидроксида натрия. Пленки такого полиамида сохраняют прочность и эластичность после прогрева в воде в течение 4 ч при 200°C. Полимер устойчив к действию кипящих диметилформамида и диметилацетамида.

Кардовые полиамиды имеют хорошие электрические характеристики, аналогичные другим полиамидам, при этом их стабильность гораздо выше благодаря высокой теплостойкости кардовых полиамидов.⁴ Прессованием наполненных и ненаполненных кардовых полиамидов можно получать высокотеплостойкие монолитные изделия с высокими механическими и антифрикционными свойствами.^{4, 147}

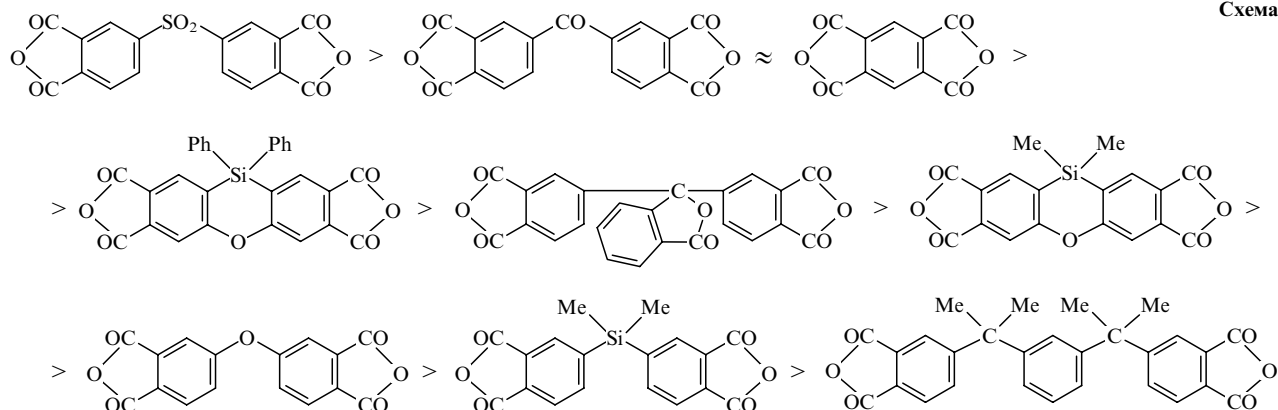
С целью регулирования структуры кардовых полиамидов, а следовательно, и их свойств, и получения полимер-полимерных композиций был выполнен ряд работ^{153, 156, 157} по исследованию матричной поликонденсации менее жесткоцепных кардовых полианилинфталейн- и полианилинфлуорентерефталамидов в среде макромолекул жесткоцепных поли-*n*-фенилентерефталамида или полифениленбензимидазолтерефталамида. Так, были исследованы смеси ароматических полиамидов, полученных низкотемпературной поли-

конденсацией в растворе хлорангидрида терефталевой кислоты с анилинфлуореном (кардовый полиамид **1**) на матрице жесткоцепного поли-*n*-фенилентерефталамида (матрица **2**) и обратным синтезом поли-*n*-фенилентерефталамида (полиамид **2**) на матрице полианилинтерефталамида (матрица **1**).^{156, 157} Интересные результаты были получены при синтезе полиамида **1** на матрице **2**. У матричного полианилинфлуорентерефталамида наблюдается наиболее стабильный коэффициент трения при повышенных температурах и наименьшая интенсивность линейного износа образцов (полученных компрессионным прессованием), которая составляет $2 \cdot 10^{-10}$, что в 5 раз меньше, чем у образцов матричного поли-*n*-фенилентерефталамида (обратный синтез) и в 2 раза меньше, чем у механической смеси полиамидов **1** и **2**. В отличие от полимерных смесей, полученных обратным синтезом или механическим смешением полиамидов **1** и **2**, эту полимерную смесь не удалось количественно разделить экстракцией *N*-метилпирролидоном на соответствующие гомополимеры. Содержание полиамида **1**, как бы «закапсулированного» в матрице **2**, составляет 55%. Эти данные свидетельствуют об определяющем влиянии способа синтеза полимерных систем на их свойства, а также о возможности использования таких ароматических полиамидов при создании антифрикционных материалов с улучшенными свойствами.¹⁵⁷

Регулирование свойств полимеров путем изменения предистории их синтеза, который проводится в присутствии матрицы одного из компонентов смеси, было продемонстрировано и на примере полимерных смесей полифениленбензимидазолтерефталамида и полианилинфлуорентерефталамида.¹⁵³ Оказалось, что структура матрицы в зависимости от строения полимера может оказывать как разупорядочивающее, так и упорядочивающее действие на другой полимер. Это позволяет не только изменять механические свойства пленок, но и получать пленки из смесей, содержащих большое количество полимера, который сам по себе пленок не образует (в данном случае полифениленбензимидазолтерефталамида, который не растворим в органических растворителях и имеет высокую температуру размягчения).

Показана возможность образования линейно-сетчатых полимерных систем на основе кардового полиамида и кардовых ненасыщенных амидов, в которых линейный кардовый полиамид заключен в матрице сетчатого полимера.¹⁶⁸ В частности, исследована возможность полимеризации аморфных и высокоплавких ($T_{пл} > 350^\circ\text{C}$) кристаллических кардовых ненасыщенных амидов (например, бисакриламида анилинфлуорена) в матрице аморфного теплостойкого политерефталамида анилинфлуорена. Из совместных растворов ненасыщенных бисамидов и полиамида в диметилформамиде отливали пленки. Оказалось, что бисакриламиды анилинфлуорена и анилинфталейна хорошо совмещаются с полиамидом, причем при совмещении кристаллического бисакриламида анилинфлуорена с кардовым полиамидом происходит его аморфизация. Сам кристаллический бисакриламид анилинфлуорена не полимеризуется в массе вплоть до 350°C, но введенный в матрицу теплостойкого кардового полиамида в количестве 10–100 мас.% он переходит в аморфное состояние и эффективно полимеризуется с образованием сетчатого полимера на воздухе при 250°C в течение 5 ч. Такие сетчатые системы, наполненные аморфными кардовыми полимерами, характеризуются высокой прочностью и теплостойкостью.¹⁶⁸

Описаны также теплостойкие композиции на основе кардовых полиамидов и олигоэпоксидов. Обнаружено, что при повышенных температурах эпоксидные соединения взаимодействуют с ароматическими кардовыми полиамидами по механизму «внедрения» фрагмента оксиранового цикла в амидную связь,^{80, 81, 126, 127, 169} образуя трехмерные полимерные системы.



VIII. Полиимиды

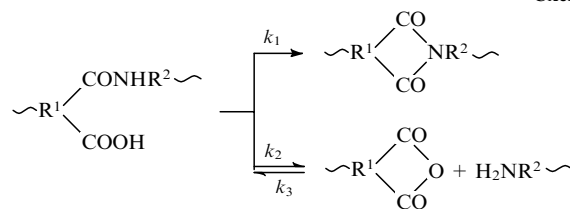
Принцип кардовости был успешно использован и для синтеза полимеров циклоцепного строения. В частности, кардовые полиимиды явились первыми представителями гетероциклических кардовых полимеров. Их синтезу и исследованию посвящено большое число работ (см., например,^{2-4, 49, 146, 171-269}). В качестве исходных для синтеза кардовых полиимидов использовались такие кардовые диаминны как анилинфталид, анилинфталимид, анилинфлуорен, анилинантрон, анилинциклогексан, а также диангидрид 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилфталата в сочетании с разнообразными ароматическими, алифатическими и алкилароматическими диаминными, а также диангидридами тетракарбоновых кислот.

Следует отметить, что хорошая растворимость кардовых полиимидов открыла возможность их получения различными способами: двухстадийной полициклизацией диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов (см.^{2-4, 49, 146, 174-177, 201, 210-213, 218-220, 223, 228, 250, 258, 262, 263, 265}) с термической и каталитической имидизацией полиамидокислот, одностадийной полициклизацией в растворе, как в присутствии катализаторов, так и без них (см. например,^{2-4, 49, 146, 171-173, 178-183, 211-214, 217, 222, 223, 225, 250, 258, 261, 263}) реакцией дихлорангидридоэфиров тетракарбоновых кислот и диаминов.^{2-4, 49, 183-185, 200, 211, 261} полициклизацией диангидридов тетракарбоновых кислот и триметилсилильных производных диаминов.^{211, 216, 258}

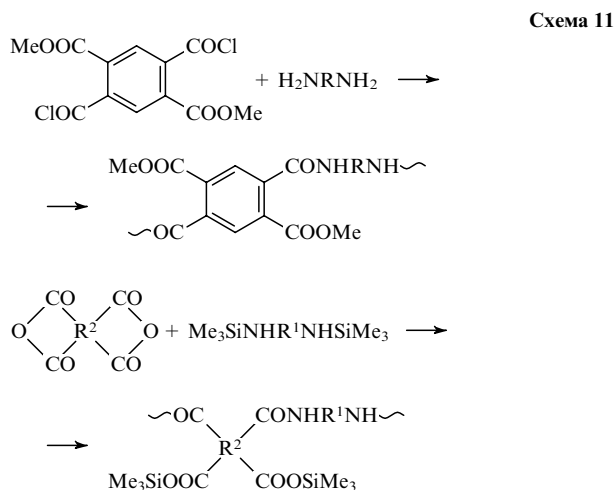
При двухстадийной поликонденсации первую стадию — образование полиамидокислот — проводят в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе таких растворителей, как диметилацетамид, диметилсульфоксид, *N*-метилпирролидон и др. Исследование кинетики образования кардовых полиамидокислот на основе анилинфлуорена и ряда диангидридов в *N*-метилпирролидоне^{201, 262} показало, что диангидриды в порядке убывания реакционной способности располагаются в ряд, представленный на схеме 9, причем наиболее реакционноспособные диангидриды в большей степени подвержены побочным реакциям с растворителем или содержащимися в нем примесями. Скорость реакции увеличивается при переходе от менее полярного растворителя (диоксана) к более полярному (метилпирролидону).²⁰¹ Обнаружен автокаталитический характер образования полиамидокислот за счет возникающих при раскрытии ангидридного цикла карбоксильных групп.^{211, 262} Это позволило разработать каталитические способы получения полиамидокислот и полиимидов в присутствии карбоновых кислот. Каталитический метод весьма эффективен в реакциях малоактивных диаминов (например, 4,4'-диаминодифенилсульфона) и диангидридов тетракарбоновых кислот (например, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида).

При синтезе полиимидов необходимо учитывать обратимый характер процесса образования полиамидокислот.^{69, 70, 211, 217-219} Особенно сильно обратимость проявляется в процессе термической циклизации полиамидокислот, что приводит к резкому снижению молекулярной массы полимера в начальный момент циклизации. Однако по мере накопления концевых групп все большее значение начинает приобретать реакция ресинтеза полиимидов за счет конденсации образующихся фрагментов по концевым ангидридным и аминогруппам. Была предложена схема процесса термической имидизации полиамидокислот (схема 10), учитывающий протекание последовательно-параллельных реакций циклизации *o*-карбоксиамидных звеньев, их распада и конденсации образующихся фрагментов, т.е. данный процесс необходимо описывать не одной, а по крайней мере тремя константами скоростей. Трудности синтеза полиимидов, связанные с нестабильностью полиамидокислот и равновесностью стадии имидизации удается в известной степени преодолеть проведением полициклизации в присутствии каталитических систем,^{211, 174, 262} таких как смеси уксусного ангидрида с различными третичными аминами, ацетаты щелочных металлов, силаны, смеси триметилхлорсилана с третичными аминами и др. Благодаря мягким температурным условиям (20–100°C), в которых проходит каталитическая циклизация, удается получать линейные растворимые полиимиды с реакционноспособными группами, например, кардовые полиимиды 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты, которые при получении их другими способами сшиваются по кетогруппе. Следует также отметить, что химической циклизацией полиамидокислот удается получать весьма высокомолекулярные полимеры (с молекулярной массой до 200 000), в то время как термической циклодегидратацией получают полиимиды с молекулярной массой ~20 000.

Схема 10



Избежать образования полиамидокислот можно, если в качестве исходных реагентов использовать дихлорангидриды эфиров тетракарбоновых кислот и диамины или диангидриды тетракарбоновых кислот и бис(триметилсилильные) производные диаминов. В этом случае на промежуточной стадии получают устойчивые алкиловые и силиловые эфиры полиамидокислот, как это представлено на схеме 11.



Циклизация полиамидоэфиров, гидролитически более устойчивых, чем полиамидокислоты, приводит к более высокомолекулярным полиимидам, чем получаемым циклодегидратацией соответствующих полиамидокислот. Высокомолекулярные полиимиды (молекулярная масса 100 000–140 000) образуются при циклизации полиамидоэфиров в растворе (например, в нитробензоле, сульфолане) при 210°C, а также при химической циклизации, которая может быть осуществлена непосредственно в пленке.

Растворимость карбовых полиимидов явилась предпосылкой для разработки принципиально нового метода их синтеза — одностадийной высокотемпературной полициклизации в органическом растворителе (нитробензоле, сульфолане, *m*-нитротолуоле, α -хлорнафталине, крезоле и др.).^{2–4, 49, 171–173, 178–182, 211, 217, 222} Эквимолекулярную смесь исходных веществ в растворителе быстро нагревают до 200–210°C в токе инертного газа и выдерживают при этой температуре определенное время (3–10 ч). Рост полимерной цепи (образование полиамидокислоты) и внутримолекулярная циклизация протекают практически одновременно. Весьма успешным оказалось проведение одностадийной полициклизации в присутствии кислотных катализаторов.^{49, 181, 182, 211–214} В этом случае можно или существенно уменьшить продолжительность реакции (до 1–3 ч), получая при этом весьма высокомолекулярные полимеры, или проводить процесс при более низких температурах (140–160°C).

Карбоновые кислоты — эффективные катализаторы и в случае синтеза высокомолекулярных полиимидов из мономеров пониженной реакционной способности, таких как диангидрид 1,4,5,8-на-фталинтетракарбоновой кислоты.²¹⁴

Поскольку, как отмечалось выше, процесс образования полиимидов является равновесным, то для получения высокомолекулярных полиимидов необходимо возможно более полно удалить из сферы реакции выделяющуюся при циклизации воду, что достигается повышением температуры реакции, проведением ее в токе инертного газа, связыванием воды химическими агентами и т.п. Простота осуществления одностадийной полициклизации, ее хорошая воспроизводимость, возможность получения полиимидов с высокой молекулярной массой, практически несодержащих дефектных *o*-карбоксиамидных звеньев, позволяет считать этот метод перспективным для синтеза самых разнообразных полиимидов.²¹¹

При синтезе сополиимидов нельзя забывать, что процесс их образования является равновесным. Также, несомненно, надо учитывать подверженность полиимидов обменным реакциям при повышенных температурах, в первую очередь аминолизу.^{70, 216, 223–225, 244, 246, 247, 258} Было показано, что формирование микроstructures сополиимидов может зависеть от трех факторов: соотношения реакционных способностей сомономеров, скорости введения интермономера в сферу реакции, наличия или отсутствия обменных реакций.

При двухстадийном методе синтеза микроstructure сополиимидов закладывается на стадии образования сополиамидокислоты, которая может сохраняться или нарушаться в процессе последующей циклизации. Поскольку при двухстадийном методе синтеза образование полиамидокислот протекает при температурах, близких к комнатной, обменные реакции при этом практически исключены. Поэтому формирование микроstructure сополиамидокислоты определяется соотношением скоростей взаимодействия интермономера с сомономерами, которые зависят от их реакционной способности и скорости введения интермономера в реакцию. Образование блок-сополиамидокислот при существенном различии в реакционной способности сомономеров наблюдается при сравнительно медленном введении в зону реакции интермономера, например, при добавлении его в твердом виде (часто порциями). При синтезе же сополиамидокислоты путем быстрого смешения диангидридов и диаминов образуются статистические сополимеры.

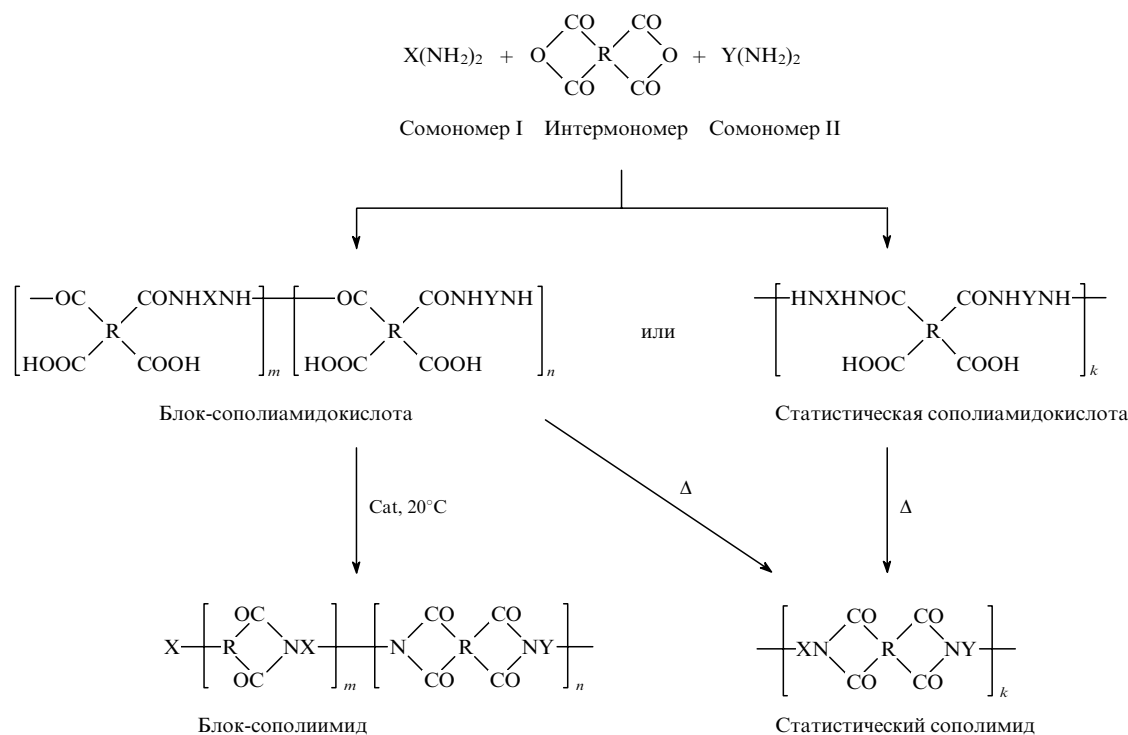
Микроstructure сополиимидов на основе сополиамидокислот можно регулировать, изменяя условия циклизации. При циклизации под действием химических агентов, протекающей в мягких условиях и не осложненной деструктивными или обменными реакциями, образующийся сополиимид по микроstructure идентичен соответствующей сополиамидокислоте. При термической циклизации, сопровождающейся обменными реакциями, как из блок-, так и из статистических сополиамидокислот получают преимущественно статистические сополиимиды.

Подробное изучение одностадийной сополиконденсации показало, что при таком методе синтеза микроstructure сополимера зависит от относительной реакционной способности сомономеров, различия в активности функциональных групп интермономера, скорости введения интермономера в реакцию, устойчивости имидных циклов к обменным деструктивным реакциям и во многом определяется соотношением скоростей основной реакции полимерообразования и обменных реакций, в первую очередь, аминолиза.^{70, 216, 223, 225, 258} При использовании в качестве сомономеров алифатического и ароматического диаминов (например, гексаметилендиамина и анилинфлуорена), а в качестве интермономера диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида из-за эффективного протекания аминолиза получают статистические сополиимиды. Увеличение скорости образования полимера при применении значительно более активного пиромеллитового диангидрида делает возможным образование сополиимидов блочного строения. Микроstructure более устойчивого к аминолизу сополиамидофтолиенимида можно направленно изменять, варьируя условия реакции. Статистические сополиимиды получают при одновременном введении в реакцию исходных веществ и катализатора (бензойная кислота), а при постепенном добавлении интермономера вместе с катализатором к раствору смеси диаминов образуется сополиимид блочной структуры. На схеме 12 приведена общая схема образования сополиимидов одно- и двухстадийными методами.

Использование для синтеза сополиимидов наряду с карбовыми диаминами силоксаносодержащих диаминов позволило получить высокомолекулярные силоксаносодержащие сополиимиды с различным числом диметилсилоксановых фрагментов в повторяющемся звене (схема 13). Синтез таких сополиимидов осуществляли низкотемпературной поликонденсацией диангидридов тетракарбовых кислот и диаминов в растворе с последующей циклодегидратацией сополиамидокислот в присутствии химических агентов в условиях, способствующих формированию сначала силоксанамидокислотных, а затем ариленамидокислотных фрагментов.¹⁹⁸

Наличие в жесткоцепных полимерах, таких как полиимиды, кардовой группировки, сказывается прежде всего на их растворимости.^{2–4, 46, 49, 173, 175, 176, 179, 186, 187, 211, 263, 270} Многие

Схема 12



X = алкилен или арилен, Y = арилен (кардо)

кардовые полиимиды хорошо растворимы в органических растворителях: диметилформамиде, диметилацетамиде, метил-пирролидоне, диметилсульфоксиде, гексафторизопропанол, сульфолане, хлороформе, метилхлориде, тетрагидроэтане, феноле, *m*-крезоле, нитробензоле и др., а отдельные полиимиды растворимы в диоксане и циклогексаноне. Наибольшую растворимость полимерам среди исследованных кардовых групп придают несимметричные фталидная и фталимидиновая группы. Их введение повышает растворимость даже таких наиболее жесткоцепных полиимидов, как полипиромеллитимид и поли-1,4,5,8-нафтоиленимид. На растворимость кардовых полиимидов

заметное влияние оказывает и строение диангирида тетракарбоновой кислоты. Оказалось, что различные группировки, входящие в основную цепь полимера, по их влиянию на растворимость можно расположить в ряд, в котором каждая последующая группа расширяет круг растворителей полимера (схема 14).²¹¹ Полиимиды, содержащие кардовые группировки как в диангидридной, так и в диаминной компо-

Схема 13

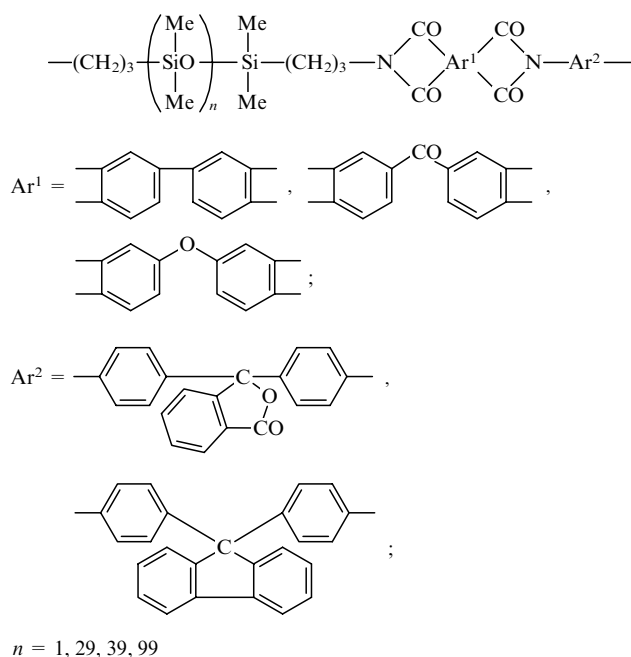
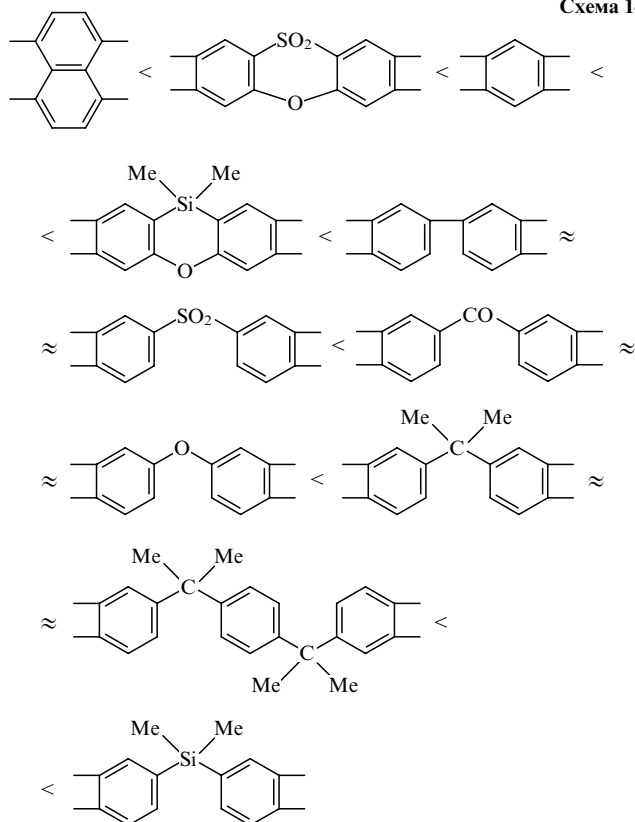


Схема 14



нентах (например, фталидные или фталидную и флуореновую), растворимы лучше, чем полиимиды, содержащие только одну такую группу в элементарном звене. (В частности, первые приобретают растворимость в циклогексаноне.¹⁸⁶) Наличие фталидной кардовой группировки делает растворимыми адамантансодержащие полиимиды на основе диангирида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилфталида, в то время как их аналоги на основе диангидридов пиромеллитовой и 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот не растворимы.²³⁴ Широкие возможности варьирования растворимости открывает синтез кардовых сополиимидов. В частности, образование сополиимидов — эффективный способ придания растворимости полиимидам нафталинтетракарбоновой кислоты.^{70, 225}

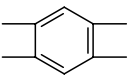
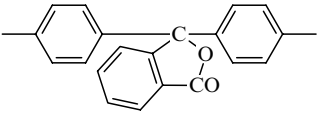
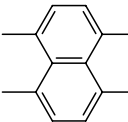
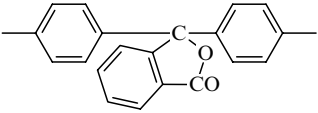
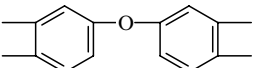
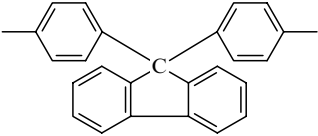
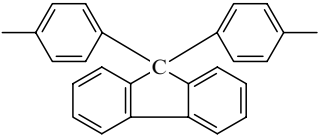
Для некоторых кардовых полиимидов был обнаружен эффект антагонизма растворителей. В качестве таких антагонистов, с одной стороны, выступают диметилформамид, диметилсульфоксид, диметилацетамид, метилпирролидон, а с другой — метилхлорид, хлороформ, тетрахлорэтан.^{211, 263} Так, полиимид анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида не растворяется в смеси диметилформамид — хлороформ, об.% (1 : 1), но хорошо растворим в каждом из этих растворителей. Еще ярче данный эффект проявляется у полинафтоиленимида анилинфталейна, не растворимого в смеси нитробензол — метилпирролидон при различных их соотношениях.

Большинство кардовых полиимидов аморфны, однако некоторые из них обнаруживают склонность к кристаллизации, что оказывает большое влияние на растворимость. Так, полипиромеллитимиды и полинафтоиленимида анилинфлуорена и анилинантрона, являются слабо кристаллизующимися полимерами, не растворимыми в органических растворителях (в отличие от соответствующих полиимидов с фталидными группами).²¹¹

Хорошая растворимость кардовых полиимидов в органических растворителях открыла возможность исследования их молекулярно-массовых характеристик и определения констант в уравнении Марка — Куна — Хаувинка (табл. 5).

$$[\eta] = KM_w^{\alpha}$$

Таблица 5. Значения констант в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для кардовых полиимидов

Ar ¹	Ar ²	Растворитель	$K \cdot 10^{-4}$	α
		Диметилформамид	0.71	0.88
		N-Метилпирролидон	1.28	0.77
		Диметилформамид	8.91	0.56
		Диметилацетамид	3.33	0.64

Работы^{167, 233, 235} посвящены углубленному изучению растворов кардовых полиимидов. Так, исследование растворов и студней полипиромеллитимида анилинфталейна в диметилформамиде показало, что растворы полиимидов со временем теряют устойчивость, мутнеют и застудневают, что объяснено плохим термодинамическим сродством данного полиимидов к диметилформамиду. Из данных рентгенографии и метода рассеяния поляризованного света следует, что в студнях полиимидов есть как изотропные, так и анизотропные области, имеющие приблизительно одинаковые размеры (~400–600 нм).¹⁶⁷ Для полиимидов анилинфталейна и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида определены вторые вириальные коэффициенты растворов в N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде, хлороформе, тетрагидрофуране и диметилформамиде. Показано, что значения молекулярных масс данного полиимидов в различных растворителях практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии ассоциации.²³³ Исследована диаграмма состояния растворов кардовых полипиромеллитимидов и полинафтоиленимидов с флуореновой, фталидной и антроновой группировками в расплавленной треххлористой сурьме. Установлено образование сферолитов при фазовом разделении растворов полипиромеллитимида анилинфлуорена и полинафтоиленимида анилинфлуорена и неупорядоченных анизотропных стержней для системы пиромеллитимида анилинфталейна в треххлористой сурьме. Полученные данные свидетельствуют о возможности кристаллизации кардовых полипиромеллитимидов и полинафтоиленимидов в треххлористой сурьме при фазовом разделении их растворов, что открывает новые возможности в регулировании свойств этих полимеров.²³⁵

В табл. 6 представлены температуры размягчения ряда кардовых полиимидов.^{211, 265} Из приведенных данных видно, что полимеры с тремя и пятью конденсированными циклами в остатке диангирида, обладают наибольшей теплостойкостью, которая существенно выше, чем у сходных по химическому строению полиимидов с фталидными группами (ср., например, полимеры № 1 и 10, 5 и 4 или 6, 7 и 8).

На схеме 15 приведены примеры структур кардовых алифатически-ароматических и ароматических сополиимидов.^{49, 214, 216, 223, 225, 258} Их теплостойкость можно изменять в

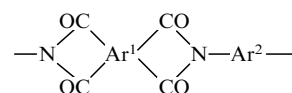
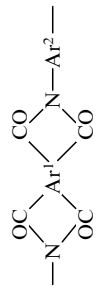


Таблица 6. Температуры размягчения некоторых полиимидов



№	Ar ¹	Ar ²	T, °C	№	Ar ¹	Ar ²	T, °C
1			480	9			380
2			540	10			410
3			415	11			360
4			375	12			415
5			460	13			345
6			330	14			415
7			Выше температуры разложения				
8			400				

Таблица 6 (окончание)

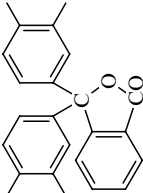
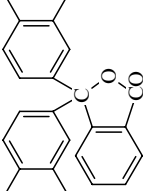
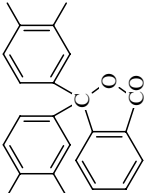
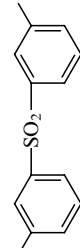
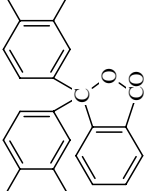
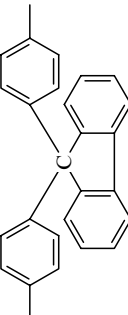
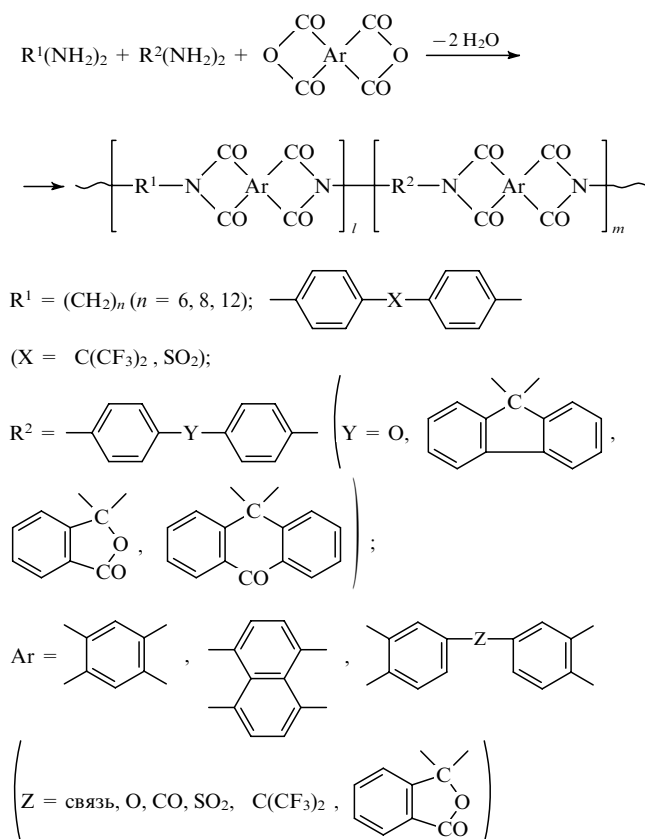
№	Ar ¹	Ar ²	T, °C	№	Ar ¹	Ar ²	T, °C
15			370	17			380
16			315	18			425

Схема 15



широких пределах (160–500°C), варьируя химическое строение и микроструктуру сополимеров. Температуры размягчения алифатически-ароматических полиимидов закономерно увеличиваются с повышением в макромолекуле доли кардового диамина и при переходе к полиимидам с шестизвенными имидными циклами.

Ароматические кардовые полиимиды, подобно другим ароматическим полиимидам, обладают высокой термостойкостью.^{164, 179, 187, 191–193, 211, 250, 265} Наиболее термостойкими являются полиимиды с антроновыми и флуореновыми группами, начало уменьшения массы у которых наблюдается при 500–520°C. Они сохраняют 70% массы при нагревании до 900°C в инертной атмосфере. Причем у полиимидов с антроновыми и флуореновыми группами кардовые группы устойчивы практически до тех же температур, что и имидный цикл, тогда как у полиимидов с фталидными и особенно с циклогексидиленовыми группами деструкции прежде всего подвергаются кардовые группы. Полиимиды с фталидными группами, согласно данным динамического термогравиметрического анализа (скорость подъема температуры 4.5 град·мин⁻¹), начинают разлагаться на воздухе при 450–490°C. К повышению термостойкости кардовых полиимидов приводит насыщение полимерной цепи фрагментами с большим числом конденсированных циклов в системе и замена пятичленных фталимидных групп на шестичленные нафтоиленимидные. При нагревании в среде гелия (скорость нагрева 5 град·мин⁻¹) «коксовые» остатки карборансодержащих кардовых полиимидов анилинфлуорена с 1,7- и 1,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)карборанами составляют 92 и 80% соответственно.²⁶⁵

В работах^{249, 253, 266} изучен пиролиз кардового полиимиды анилинфлуорена и диангирида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты в области температур от 450 до 3000°C. Отмечается, что при температуре выше 450°C в полимере начинаются термохимические превращения. В аргоне наиболее интенсивно деструктивные процессы происходят при 550–650°C (с потерей в массе 20–22%). При 700–750°C в

основном завершается формирование коксового остатка полиимиды, который на 92.5% состоит из углерода. Интересно отметить, что в отличие от ряда обычных полипиромеллитимидов у кардового полиимиды при прогреве до 3000°C остается до 0.75% азота, входящего в состав конденсированных шестичленных циклов. В результате пиролиза электрическое сопротивление системы уменьшается на 12–13 порядков. Полученные таким образом углеродные материалы характеризуются высокой механической прочностью, низким коэффициентом трения и в отличие от графита очень низкой пористостью. Установлено, что электропроводность углеродных материалов на основе полиимидов можно еще больше повысить путем термического разложения их в среде формиатов различных металлов (меди, никеля, цинка, железа).²⁵¹

Отмечается способность растворимых кардовых полиимидов образовывать комплексы с переносом заряда с низкомолекулярными (*N*-метилкарбазол) и высокомолекулярными (поли-*N*-винилкарбазол) донорами электронов; в последнем случае наблюдается хорошо выраженный кооперативный полимерный эффект.²⁵²

В работе²⁵⁴ изучен радиолиз полипиромеллитимиды анилинфталена при длительном γ -облучении в вакууме. Показана высокая радиационная стойкость этого полимера. Исследована радиационная электропроводность некоторых сополиимидов при их облучении в вакууме импульсами электронов с энергией 65 кэВ. Установлено, что на электропроводность оказывает определенное влияние микроструктура (блочная или статистическая) сополиимиды.²⁵⁶

Высокая тепло-, термо-, радиационно- и хемостойкость кардовых полиимидов, а также возможность переработки многих из них в «циклизованной» форме делает их перспективными для практического использования в различных изделиях, предназначенных для продолжительной эксплуатации при температурах выше 200°C.

Из кардовых полиимидов поливом из растворов получают практически не окрашенные прочные пленки (прочность на разрыв 1000–1100 кгс·см⁻², удлинение при разрыве 40–70%), не уступающие по электрическим свойствам в интервале температур 20–300°C известной пленке Каптон Н.²¹¹ Изучение оптических свойств пленок полиимиды анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида показало, что они обладают высоким оптическим пропусканием при 500 нм (81–87%) и являются термофоторадиационно-стойкими. После термообработки до 300°C или после УФ-облучения дозой эквивалентной 300 ч солнечного света, оптическое пропускание пленок уменьшается всего лишь на 1–3%.¹⁵⁸

Кардовый полиимид на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида (марка ПИР-2) успешно используется для изготовления и приклеивания при комнатной температуре тензорезисторов для измерения статических деформаций, работающих в широком диапазоне температур (от –190 до 300°C). Ряд кардовых полиимидов можно перерабатывать из расплава в прочные пластики различного назначения. Так, прочность при сжатии пластиков из ПИР-2 составляет 1800 кгс·см⁻², а их модуль упругости равен 2.2·10⁴ кгс·см⁻² (см.²¹¹). Прочности и модули упругости при сжатии пластиков из ряда кардовых сополиимидов достигают 1400–2100 и 1.7–2.2·10⁴ кгс·см⁻² соответственно, причем прочностные характеристики практически не ухудшаются после предварительного прогрева пластиков до 200–240°C.²²³ Из кардовых сополиафтоиленимидов методом горячего прессования были сформованы монолитные пластики с ударной вязкостью 15 кгс·см·см⁻² и прочностью на изгиб 700–1000 кгс·см⁻² (см.²²⁵).

Хорошая растворимость кардовых полиимидов и совместимость их со многими полимерами и олигомерами, например с фенолформальдегидными и эпоксидными, обес-

печили их успешную апробацию в качестве теплостойких волокнообразующих материалов, связующих для армированных пластиков, покрытий, клеев.^{126, 127, 211, 264} В частности, в результате модификации эпоксидных олигомеров кардовыми полиимидами образуются сшитые полимерные системы, превосходящие по теплостойкости, прочности и другим свойствам материалы, получаемые с применением обычных отвердителей эпоксидных олигомеров. Например, успешным оказалось использование полиимид-эпоксидных композиций в качестве связующего для армированных углепластиков, прочность на сжатие которых составляет $2900-4200 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$ при 20°C и сохраняется практически неизменной до 250°C .²⁶⁴

Полимеризацией при $200-250^\circ\text{C}$ бисакриламида анилинфлуорена в матрице кардового полиимида на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты получена линейно-сетчатая система, в которой линейный аморфный кардовый полиимид заключен в матрицу сетчатого полимера. Эта система характеризуется высокой прочностью и теплостойкостью.¹⁶⁸

Высокая термическая устойчивость имидных циклов в сочетании с ценными физико-механическими свойствами материалов на основе линейных полиимидов сделали целесообразным разработку методов синтеза термореактивных полиимидов на основе реакционноспособных олигомеров, имеющих сравнительно невысокие температуры размягчения. Придание полиимидам термореактивных свойств расширяет возможности их переработки в различные материалы. В частности термореактивные полимеры, содержащие имидные циклы, были синтезированы из диангидридов тетракарбоновых кислот и соответствующих диаминов с последующим блокированием концевых аминогрупп хлорангидридом акриловой или метакриловой кислоты на стадии олигомерной амидокислоты (схема 16а), или олигоимида (схема 16б).²⁰⁶ Получению и исследованию таких олигомер-

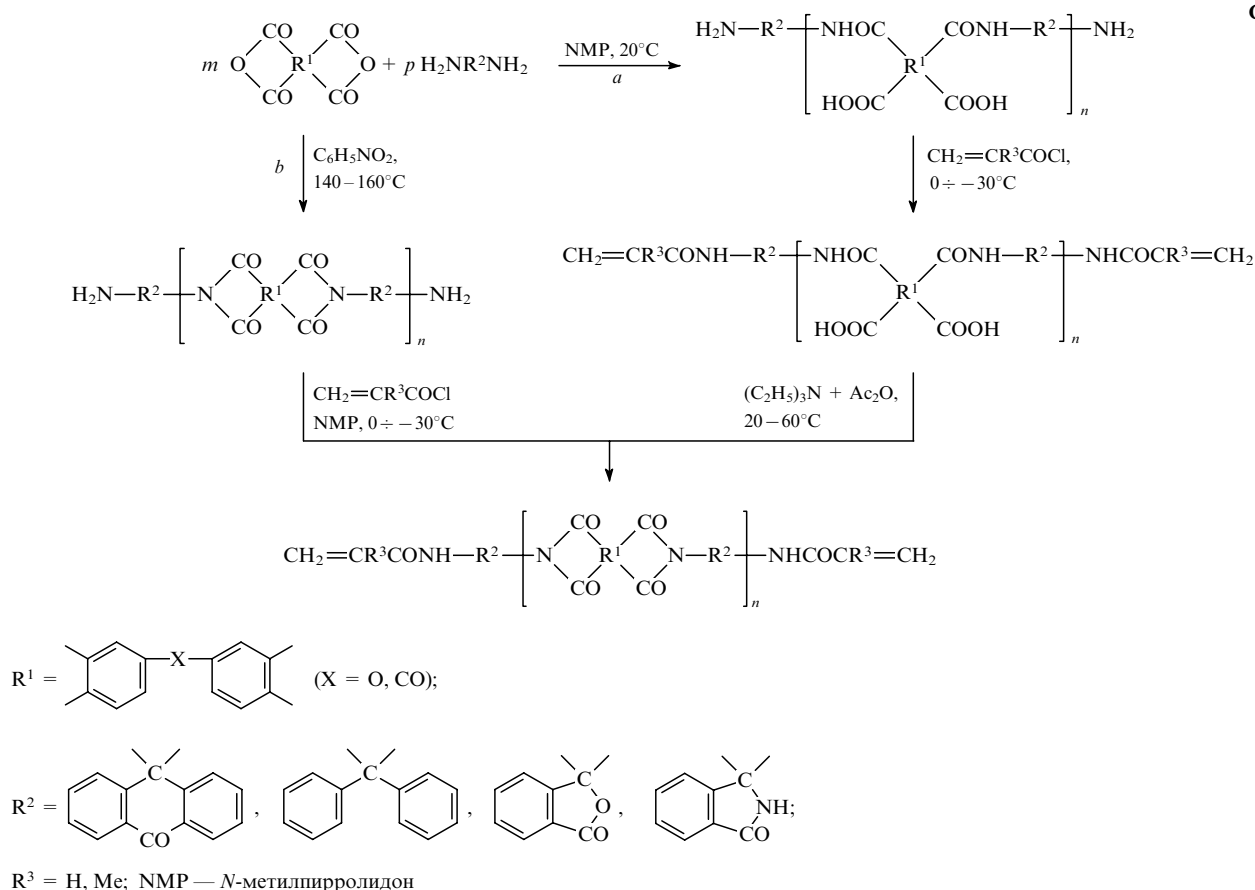
ных кардовых имидов с концевыми ненасыщенными акриламидами и метакриламидами группами посвящен ряд работ^{49, 168, 203, 204, 206, 207, 211, 245, 259}. Они были получены с количественным выходом и заданной степенью полимеризации.

Ненасыщенные олигоимида кардовых диаминов с концевыми акрил- и метакриламидными группами представляют собой аморфные вещества, хорошо растворимые в диметилацетамиде, диметилацетамиде и тетрагидрофуране с образованием концентрированных растворов. Их температуры размягчения регулируются варьированием природы кардовой группы и степени полимеризации олигомера. Так, при увеличении степени полимеризации олигоимида анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона с концевыми акриламидными группами с 3 до 10, его температура размягчения возрастает с 210 до 280°C , оставаясь при этом значительно ниже температуры размягчения соответствующего высокомолекулярного линейного полиимида (380°C).

Термической полимеризацией ненасыщенных кардовых олигоимидов в массе на воздухе при $250-310^\circ\text{C}$ получены сшитые нерастворимые полимеры, неразмываемые до начала термической деструкции. Последняя интенсивно развивается лишь при температуре выше 400°C .²⁰⁶ На основе растворов ненасыщенных олигоимидов анилинфлуорена и анилинантрацена с 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофеноном в *N*-метилпирролидоне были изготовлены стеклопластики, характеризующиеся низкой пористостью и высокой прочностью на изгиб ($4000-5000 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$) как при комнатной, так и при повышенной температуре.²⁵⁹

Указанные ненасыщенные олигоимида были успешно использованы для получения сополимеров с такими мономерами как *N*-винилпирролидон, *N*-фенилмалеинимид, бисмалеинимиды различных алифатических диаминов, в которых данные олигомеры хорошо растворимы.^{49, 207, 211, 259} Было установлено, что сшитые сополимеры образуются при более низких температурах, чем соответствующие сшитые гомопо-

Схема 16



лиимиды. Так, применение *N*-винилпирролидона позволяет на 50–80°C понизить температуру полимеризации.²⁰⁷ Сшитые сополимеры, полученные с выходом до 90% термической полимеризацией при 200–250°C, характеризуются высокой тепло-, термо- и хемостойкостью.^{207, 211, 259} Такие сополимеры начинают деформироваться лишь при температурах выше 300°C, а начало уменьшения их массы на воздухе, согласно данным динамической термогравиметрии, лежит в интервале от 350 до 400°C. Сшитые сополимеры ненасыщенных полиолигоимидов, также как и соответствующие сетчатые гомополиимиды, практически не изменяют своей массы при выдержке в течение недели в серной и азотной кислотах, 25%-ном аммиаке и 10, 20 и 40%-ных растворах гидроксида натрия. В этом отношении они выгодно отличаются от своих линейных аналогов, которые в указанных условиях претерпевают заметную деструкцию.

Хорошая растворимость кардовых ненасыщенных олигоимидов, в таком мономере, как *N*-фенилмаленимид, позволяет получать на их основе (без применения инертного растворителя в качестве связующего) армированные пластики (с использованием органических и стеклянных волокон), обладающие высокой механической прочностью, как в исходном состоянии, так и после продолжительной выдержки при повышенных температурах. Например, стеклопластик на основе сшитых сополимеров *N*-фенилмалеимида и кардового олигоимида анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксibenзофенона с концевыми акриламидными группами и $n = 5$ (см. схему 16) при комнатной температуре и 250°C имеет прочность на разрыв 15500 и 15000 кгс·см⁻², а прочность на изгиб 8500 и 14000 кгс·см⁻² (см.²¹¹).

Интересными свойствами обладают сшитые сополиимиды на основе рассматриваемых ненасыщенных олигоимидов и бисмаленимидов алифатических диаминов. Это твердые, прозрачные, теплостойкие вещества, не деформирующиеся до начала термического разложения (температура которого по данным термогравиметрии на воздухе составляет 400–450°C), обладающие хорошими механическими свойствами. Для данных веществ при комнатной температуре прочность при сжатии составляет 2000 кгс·см⁻², модуль упругости при сжатии в области температур от 180 до 300°C равен $4-7 \cdot 10^3$ кгс·см⁻², что свидетельствует о проявлении такими сополимерами свойств подобных коже в широком интервале повышенных температур. Это позволяет рассматривать их как перспективные материалы для высокотемпературных герметиков.^{211, 259, 260}

Сетчатые кардовые полимеры полиаминоимидного типа^{49, 208, 209, 260} были синтезированы взаимодействием *N,N'*-гекса-, окта-, нона-, дека- и додекаметиленбисмалеимидов с кардовыми диаминами (анилинфлуорен, анилинфтален). Управлять процессом можно изменяя условия его проведения (температуру, продолжительность реакции, соотношение исходных веществ, добавки катализатора и инициатора) и регулируя вклад каждой из двух основных реакций: миграционной сополимеризации (присоединение аминогрупп по двойным связям) и трехмерной сополимеризации (по двойным углерод-углеродным связям). При этом меняется частота трехмерной полимерной сетки и длина линейных фрагментов между ее узлами. Сетчатые кардовые полиимиды этого типа представляют собой твердые монокристаллические тела, нерастворимые в органических растворителях, характеризующиеся ценным комплексом физико-химических свойств: высокой тепло-, термо- и хемостойкостью, хорошими физико-механическими показателями.

Остановимся еще на одном типе кардовых полиимидов, так называемых кардовых функциональных полиимидов, содержащих в своих полимерных цепях свободные функциональные группы, которые в ряде случаев придают полиимидам специфические свойства и открывают возможность для их дальнейшей химической модификации.²⁶⁹

Так, был осуществлен синтез кардовых полиимидов со свободными гидроксильными группами (в качестве исходных были использованы диангидриды 3,3',4,4'-бензгидролтетракарбоновой кислоты и кардовые диамины). Поликонденсацией различных диангидридов тетракарбоновых кислот со смесью кардового диамина и 5(6)-амино-2-(4'-аминофенил)бензимидазола получены сополиимиды с бензимидазольными циклами в основной цепи, в которых имеется свободная реакционноспособная группа NH. Взаимодействием различных диангидридов тетракарбоновых кислот с 3,3'-бис-(4'-аминофенил)хинуклидином синтезированы ароматические полиимиды с реакционноспособными кардовыми хинуклидиновыми группами. Полиимиды с функциональными группами обладают хорошей растворимостью в органических растворителях, хорошими тепло- и термостойкостью, диэлектрическими характеристиками, повышенной адгезией, образуют прочные, прозрачные пленки. Установлена возможность модификации эпосидных олигомеров полиимидами 3,3',4,4'-бензгидролтетракарбоновой кислоты. В результате такой модификации были получены сшитые полимерные системы, превосходящие по теплостойкости и механической прочности эпосидные олигомеры, отвержденные традиционными способами. Наличие в полиимиде хинуклидиновых фрагментов открывает перспективы использования их в качестве каталитических систем и для дальнейшей химической модификации по третичным атомам азота хинуклидинового цикла.

IX. Поли-1,3,4-оксадиазолы

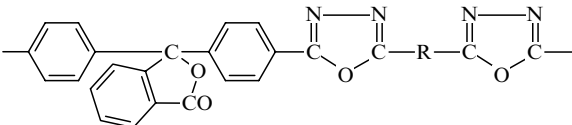
Успешным оказалось введение кардовых группировок и в такие полимеры циклоцепного строения, как поли-1,3,4-оксадиазолы.^{2-4, 12, 49, 76, 77, 186, 270-296} Высокая тепло- и термостойкость ароматических полиоксадиазолов наряду со сравнительной доступностью исходных соединений (дикарбоновые кислоты и их производные), применяемых для их синтеза, определяет интерес к этим полимерам.²⁹⁷⁻³⁰⁰ Однако ароматические полиоксадиазолы в основном являются высокоплавкими, нерастворимыми в органических растворителях полимерами. Это ограничивает возможности различного исследования данных полимеров, а в ряде случаев и области их практического использования.

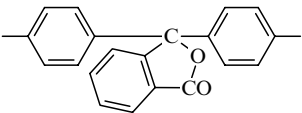
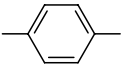
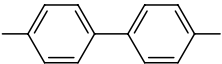
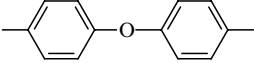
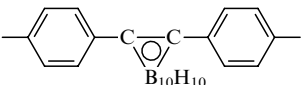
В качестве исходных для синтеза кардовых полиоксадиазолов были выбраны 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновая кислота и ее производные (хлорангидрид и дигидразид), содержащие центральный углеродный атом в составе боковой полярной циклической группировки,²⁷⁰⁻²⁷⁵ а также 3,3'-бис-(4-карбоксифенил)-*N*-фенил-2-фталимин и его производные, содержащие *N*-фенил-2-фталимидиновые кардовые группы.²⁹³

Для получения полимеров применялись методы двухстадийной полициклизации с использованием на первой стадии низкотемпературной поликонденсации для образования полигидразида с последующей его циклизацией, и одностадийной полициклизации в полифосфорной кислоте (схема 17).

Хорошая растворимость полигидразидов на основе 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновой кислоты и ее производных, за счет наличия в них кардовых фталидных группировок, позволяет успешно осуществлять их получение низкотемпературной поликонденсацией не только в среде гексаметиленфосфортриамида, обычно применяемого при синтезе ароматических полигидразидов, но и в других органических растворителях (*N*-метилпирролидоне, диметилацетамиде).²⁷¹ Правда, полигидразиды с большой молекулярной массой (η_{red} в диметилформамиде $2 \cdot 10$ дл·г⁻¹) получают только в гексаметиленфосфортриамиде, по-видимому, из-за значительно меньшей склонности этого растворителя (по сравнению с диметилацетамидом и *N*-метилпирролидоном) к побочным реакциям с хлорангидридами кислот.

Таблица 7. Свойства кардовых полиоксадиазолов



R	Температура, °C		Механические свойства неориентированных пленок	
	размягчения	начала разложения	σ_r , ^a кгс·см ⁻²	ε , ^b %
	390	400	1200	8
	390	430	2200	80
	360	400	1200	10
	400	430	2400	75
	340	430	1400	100
	335	420	—	—

^a σ_r — прочность пленки на разрыв. ^b ε — относительное удлинение при разрыве.

дикарбоновых кислот с 3,3'-бис-(4-карбоксифенил)-*N*-фенил-2-фталимидином. Наличие *N*-фенил-2,2-фталимидной группировки в исходном мономере (в противоположность фталидной) исключает протекание нежелательных побочных реакций в процессе синтеза. При синтезе полиоксадиазолов из гидразинсульфата образуются полимерные аддукты с серной кислотой, обладающие высокой тепло- и термостойкостью и хорошей растворимостью даже в таких растворителях, как ацетон, тетрагидрофуран, метилэтилкетон, диоксан и циклогексанон.

В табл. 7 приведены некоторые свойства ряда полученных кардовых полиоксадиазолов с фталидными группами.^{49, 271, 275} Данные полимеры обладают высокой тепло- и термостойкостью. Так, температуры размягчения полиоксадиазолов составляют от 340 до 400°C. Эти полимеры, согласно данным термогравиметрии (скорость подъема температуры 5 град·мин⁻¹), начинают разлагаться на воздухе при 400–430°C. Кардовые полиоксадиазолы устойчивы к действию воды и агрессивных сред при комнатной температуре и к действию воды при 100°C.^{271, 291} Сопоставление термомеханических кривых кардового полиоксадиазола 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты и некардового поли-2,5-(4,4'-дифенилоксид)-1,3,4-оксадиазола в аморфном состоянии выявило влияние кардовой группировки на термостойкость полимеров этого типа: температура размягчения кардового полимера примерно на 150°C превышает таковую для некардового полиоксадиазола.^{49, 271}

Из различных полиоксадиазолов с фталидными группами лучшей растворимостью обладает поли-2,5-(4,4'-дифенилфталид)-1,3,4-оксадиазол, который растворим в метилхлориде, тетрахлорэтаноле, диметилацетамиде, гексаметиловосфортриамиде, пиридине, бензиловом спирте,

метилпирролидоне и др. Растворимость кардовых полиоксадиазолов открывает возможность получения из них изделий путем формования из раствора. Из растворов кардовые полиоксадиазолы образуют прочные, прозрачные пленки, обладающие хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, как при комнатной, так и при повышенных температурах.^{271, 275} Так, прочность пленок гомополиоксадиазола 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты после прогрева при 250°C в течение 500 ч составляет 1000 кгс·см⁻², а после прогрева в течение 1000 ч при 300°C — 400 кгс·см⁻² (исходная прочность 1200 кгс·см⁻²). При 20°C и частоте 5000 Гц удельное объемное сопротивление этого полимера составляет $6 \cdot 10^{15}$ Ом·см, а тангенс угла диэлектрических потерь — $3.2 \cdot 10^{-2}$; при 300°C эти показатели равны соответственно 10^{13} Ом·см и $2.0 \cdot 10^{-2}$.

Растворимость кардовых полиоксадиазолов позволила впервые исследовать гидродинамические свойства, полидисперсность, молекулярно-массовые характеристики этого типа циклоцепных полимеров.^{178, 179, 270, 271, 282, 287} Для кардового полиоксадиазола 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты в диметилацетамиде и тетрагидрофуране уравнения Марка–Хаувинка имеют вид: $[\eta] = 7.74 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.57}$ и $[\eta] = 4.00 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.66}$ соответственно. Коэффициент полидисперсности этого полимера, синтезированного одностадийной полициклизацией в полифосфорной кислоте составляет 3.0–3.1 (см.^{270, 278, 279}).

Полиоксадиазолы, содержащие в боковой цепи фталидные циклы, независимо от способа синтеза имеют аморфную структуру, в то время как известные поли-1,3,4-оксадиазолы, синтезированные в две стадии, имеют кристаллическую структуру.²⁷⁵ Радиационная стабильность полиоксадиазола на основе 4,4'-дифенилфталиддикарбоновой кислоты доста-

Таблица 8. Свойства кардового полиоксадиазола «Ниплон-1»

Показатель	Пресс-материал	Стекло-пластик	Угле-пластик
Плотность, г·см ⁻³	1.34	1.8	1.3
Прочность на разрыв, кгс·см ⁻² при			
20°C	600	—	3500
325°C	100	—	—
Модуль упругости при разрыве, кгс·см ⁻²	—	3·10 ⁵	9·10 ⁵
Прочность на изгиб, кгс·см ⁻² в исходном состоянии при			
20°C	600	4000	5000
300°C	400	3500	3700
после термостарения 2000 ч при 300°C	—	1200	3000
Прочность на сжатие, кгс·см ⁻²			
в исходном состоянии			
при 20°C	1900	—	—
при 300°C	600	—	—
после термостарения 200 ч при 300°C	700	—	—
Удельная ударная вязкость, кгс·см·см ⁻²	12	—	35
Твердость по Бринеллю, кгс·см ⁻²	1900	3300	3700
Теплостойкость по Вика, °C	330–340	—	—
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹⁵	2·10 ¹⁴	—
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц	0.01	0.015	—
Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ Гц	3.7	4.0	—
Электрическая прочность, кВ·мм ⁻¹	18	—	—
Водопоглощение			
за 24 ч, %	1.2	—	—
за 1 мес., %	—	0.70	—

точно высока и превосходит стабильность полиэтилентерефталата и поликарбоната.²⁸⁸

Применение при синтезе кардовых полиоксадиазолов наряду с 4,4'-дифенилфтальдидикарбоновой кислотой и ее гидразидом таких фосфорсодержащих мономеров, как бис-(4-карбоксифеноксиметил)метилфосфиноксид, бис-(4-карбоксифенил)метилфосфиноксид и бис-(3,5-дихлор-1-карбоксит-4-феноксиметил)метилфосфиноксид позволило получить кардовые фосфорсодержащие сополиоксадиазолы, характеризующиеся хорошей растворимостью, тепло- и термостойкостью, адгезией, повышенной устойчивостью к горению.^{285, 294, 295}

Кардовые полиоксадиазолы могут представить интерес для электротехнической промышленности, машиностроения, самолетостроения и других отраслей, использующих материалы в узлах и конструкциях длительно эксплуатирующихся при 200–300°C. В виде порошков и растворов они могут использоваться для изготовления стекло- и углепластиков, пресс-материалов, пленок, покрытий, адгезивов, фильтрующих материалов, в том числе мембранного типа, тепло- и атмосферостойких антикоррозийных покрытий. В табл. 8 приведены некоторые данные о свойствах пресс-

материалов, стекло- и углепластиков на основе кардового поли-1,3,4-оксадиазола марки «Ниплон-1».^{301, 302}

Приведенные выше данные показывают, что кардовые полиоксадиазолы обладают комплексом ценных свойств и перспективны для практического использования.

* * *

Обобщая изложенное выше следует отметить, что принцип «кардовости» оправдал себя в ряду различных типов полимеров: полиарилатов, простых ароматических полиэфиров, полиамидов, полиарилефталидов, эпоксидных полимеров, полигетероариленов циклоцепного строения (полиимидов, полиоксадиазолов, полибензоксазолов,^{303–308} полибензимидазолов³⁰⁹) и др. Характерной особенностью кардовых полимеров, по сравнению с их некардовыми аналогами, является сочетание повышенной теплостойкости с хорошей растворимостью в органических растворителях при сохранении других ценных качеств, свойственных тому или иному типу полимеров, к которым они относятся. Это делает несомненно перспективным использование таких полимеров для практических целей.

Свойства кардовых полимеров, как было показано выше, зависят от их химического строения и физической структуры и могут направленно меняться их варьированием, в том числе и при переходе от одного класса полимеров к другому. Так, например, теплостойкость, температурные области работоспособности кардовых полимеров и материалов на их основе возрастают при переходе от ароматических простых полиэфиров к полиарилатам, ароматическим полиамамидам и полиимидам.

Растворимость кардовых полимеров в доступных органических растворителях позволила изучить ряд общих закономерностей образования полимеров циклоцепного строения, что раньше не представлялось возможным из-за нерастворимости этих полимеров. Растворимость кардовых полимеров и хорошая совместимость их с различными мономерами, олигомерами и полимерами открыла также неограниченные возможности в создании новых полимеров в матрице кардовых и тем самым создание новых ценных полимерных систем.

Литература

1. 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)
2. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский. *Успехи химии*, **42**, 1225 (1973)
3. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C11**, 45 (1974)
4. Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. В кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т.7. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1975. С.14
5. Пат. 2035578 США; *Chem. Abstr.*, **30**, 3542 (1936)
6. А.с. 140990 СССР; *Бюл. изобрет.*, (17) 51 (1961)
7. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин. *Высокомол. соединения*, **4**, 339 (1962)
8. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Неравновесная поликонденсация*. Наука, Москва, 1972
9. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **39**, 679 (1970)
10. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Полиарилаты*. Наука, Москва, 1964
11. А.А.Аскадский. *Физико-химия полиарилатов*. Химия, Москва, 1968
12. S.V.Vinogradova. In *Polymer Science Contemporary Thems. V.2*. Tata McGraw-Hill, New Delhi, 1991. P.658
13. В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **37**, 2024 (1968)
14. С.В.Виноградова. В кн. *Технология пластических масс*. Химия, Москва, 1985. С.344
15. P.W.Morgan. *Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods*. Interscience, New York; London; Sydney, 1965

16. С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, В.В.Коршак, С.В.Береза, Б.В.Локшин, Л.И.Комарова. *Высокомолекулярные соединения*, **9**, 1792 (1967)
17. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, S.N.Salazkin, L.I.Komarova. *Eur. Polym. J.*, **10**, 976 (1974)
18. В.В.Коршак. *Термостойкие полимеры*. Наука, Москва, 1969
19. А.с. 203891 СССР; *Бюл. изобрет.*, (21), 81 (1966)
20. 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)
21. В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 841 (1973)
22. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Г.Ш.Папава, Н.А.Майсурадзе, П.Д.Цикаришвили. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 434 (1969)
23. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Ш.Папава, Н.А.Майсурадзе, П.Д.Цикаришвили. *Сообщ. АН ГССР*, **51**, 301 (1968)
24. А.с. 507595 СССР; *Бюл. изобрет.*, (11), 77 (1976)
25. А.с. 241013 СССР; *Бюл. изобрет.*, (13), 91 (1969); Пат. 3480597 США (1969); Пат. 1620929 ФРГ (1970); Пат. 620275 Япония (1971); Пат. 1196128 Англия (1970)
26. А.с. 172492 СССР; *Бюл. изобрет.*, (13), 70 (1965)
27. 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)
28. С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, Л.А.Береза, А.И.Мжельский, А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **11A**, 27 (1969)
29. 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)
30. 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)
31. 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)
32. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.Г.Данилов, Л.А.Беридзе, С.Н.Салазкин. *Высокомолекулярные соединения*, **12B**, 129 (1970)
33. С.В.Виноградова, Л.А.Беридзе, Т.М.Павлова, С.Н.Салазкин, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **13B**, 681 (1971)
34. В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, Л.А.Беридзе, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 841 (1973)
35. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.Г.Данилов, С.Н.Салазкин. *Докл. АН СССР*, **202**, 1076 (1972)
36. С.А.Павлова, Л.В.Дубровина, Н.Б.Климанова, С.Н.Салазкин. *Высокомолекулярные соединения*, **19B**, 175 (1977)
37. А.А.Аскадский. *Структура и свойства термостойких полимеров*. Химия, Москва, 1981
38. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. Химия, Москва, 1983
39. А.с. 159030 СССР; *Бюл. изобрет.*, (23), 54 (1963)
40. А.с. 176401 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 58 (1965)
41. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, С.Б.Береза. *Высокомолекулярные соединения*, **6**, 1403 (1964)
42. P.W.Morgan. *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 437 (1964)
43. А.с. 231120 СССР; *Бюл. изобрет.*, (35), 87 (1968)
44. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Докл. АН СССР*, **181**, 1393 (1968)
45. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Пласт. массы*, (5), 21 (1967)
46. В.В.Роде, И.В.Журавлева, С.Р.Рафиков, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Панкратов. *Высокомолекулярные соединения*, **7**, 1614 (1965)
47. *Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers*. (Ed. Z.Jedlinski). Pol. Sci. Publ., Warszawa, 1977
48. Z.Jedlinski. *Thermal Stability of Polymers Containing Naphthalene Units in the Chain*. Pol. Sci. Publ., Warszawa, 1977
49. S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev. *Chem. Rev.*, **20**, in the press (1995)
50. С.В.Виноградова, В.А.Васнев, П.М.Валецкий. *Успехи химии*, **63**, 885 (1994)
51. С.Н.Салазкин. Дис. д-ра хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1979
52. Л.А.Беридзе. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1970
53. В.В.Коршак. *Химическое строение и температурные характеристики полимеров*. Наука, Москва, 1970
54. Н.А.Майсурадзе. Дис. канд. хим. наук. ИФОХ АН ГССР, Тбилиси, 1970
55. S.V.Vinogradova. *J. Prakt. Chem.*, **313B**, 359 (1971)
56. С.В.Виноградова. В кн. *Прогресс полимерной химии*. Наука, Москва, 1969. С.113
57. P.W.Morgan. *Macromolecules*, **3**, 536 (1970)
58. В.А.Васнев, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **48**, 30 (1979)
59. 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); *Высокомолекулярные соединения*, **9A**, 402 (1967)
60. Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Китайгородский, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин, Е.М.Белавцева. *Докл. АН СССР*, **165**, 1323 (1965)
61. Р.С.Величкова, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.В.Иванов, А.Т.Пономаренко, Н.С.Ениколопан. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 858 (1969)
62. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Г.Ш.Папава, Н.А.Майсурадзе, Р.С.Величкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 820 (1970)
63. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Васнев. *Высокомолекулярные соединения*, **10A**, 1329 (1968)
64. С.В.Виноградова, В.А.Васнев, Т.С.Симоненко, А.М.Тартаковская, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **23A**, 619 (1981)
65. С.В.Виноградова, В.А.Васнев, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **9B**, 522 (1967)
66. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, В.А.Васнев, Т.И.Митайшвили. *Высокомолекулярные соединения*, **11A**, 81 (1969)
67. Т.И.Митайшвили. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1970
68. В.А.Васнев. Дис. д-ра хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1975
69. S.V.Vinogradova. In *Advances in Polymer Chemistry*. Mir, Moscow, 1986. P.75
70. S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev. *Chem. Rev.*, **21** (1996) (in the press)
71. С.Р.Рафиков, С.В.Виноградова, В.В.Коршак, З.Я.Фомина, Б.В.Локшин, В.В.Роде. *Высокомолекулярные соединения*, **8**, 2189 (1966)
72. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, S.A.Siling, S.R.Rafikov, Z.Ya.Fomina, V.V.Rode. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **7**, 157 (1969)
73. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, С.Н.Салазкин, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения*, **8**, 548 (1966)
74. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, Н.С.Титова, В.И.Станко. *Высокомолекулярные соединения*, **14A**, 1306 (1972)
75. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, А.И.Калачев, П.М.Валецкий, В.И.Станко. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 848 (1971)
76. S.V.Vinogradova, P.M.Valetsii, N.I.Bekasova. *Chem. Rev.*, **18**, 1 (1993)
77. С.В.Виноградова, П.М.Валецкий, Ю.А.Кабачий. *Успехи химии*, **64**, 390 (1995)
78. П.М.Валецкий, Е.К.Ламенкова, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 305 (1974)
79. П.М.Валецкий. *Карбоцепные и гетероцепные полимеры с карбоановыми группами в цепи*. Гомель, 1972
80. Л.И.Комарова, С.Н.Салазкин, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 1571 (1990)
81. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, И.А.Булгакова, Л.И.Комарова, Я.С.Выгодский, М.А.Юсуфов, Е.Э.Заборовская. *Пласт. массы*, (6), 47 (1986)
82. А.А.Аскадский, Л.Н.Белкина, К.А.Бычко, С.Н.Салазкин, И.А.Булгакова, Л.И.Комарова, С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **22A**, 1338 (1980)
83. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Е.И.Фридман, М.А.Андреева, Л.Н.Барабошкина. *Пласт. массы*, (9), 16 (1965)
84. З.Я.Фомина. Дис. канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И.Менделеева, Москва, 1967
85. С.Р.Рафиков, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, З.Я.Фомина, В.А.Панкратов. *Высокомолекулярные соединения*, **9A**, 1903 (1967)

86. С.Р.Рафиков, С.В.Виноградова, В.В.Коршак, З.Я.Фомина. *Высокомол. соединения*, **9А**, 98 (1967)
87. С.В.Виноградова, С.Р.Рафиков, В.В.Коршак, З.Я.Фомина. *Высокомол. соединения*, **9А**, 1797 (1967)
88. И.П.Антонова-Антипова. Дис. канд. хим. наук. МХТИ, Москва, 1966
89. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, И.П.Антонова-Антипова. *Высокомол. соединения*, **7**, 2052 (1965)
90. С.В.Виноградова, И.П.Антонова-Антипова. В кн. *Прогресс полимерной химии*. Наука, Москва, 1969. С.375
91. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, И.П.Антонова-Антипова, В.А.Плахов. *Докл. АН СССР*, **177**, 120 (1967)
92. D.M.White. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions, and Applications of Polymers. V.5*. Pergamon Press, Oxford, 1989. P.473
93. P.A.Staniland. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions, and Applications of Polymers. V.5*. Pergamon Press, Oxford, 1989. P.483
94. F.Parodi. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions, and Applications of Polymers. V.5*. Pergamon Press, Oxford, 1989. P.561
95. А.А.Кульков. Дис. канд. хим. наук. МХТИ, Москва, 1972
96. М.К.Кутателадзе. Дис. канд. хим. наук. ТГУ, Тбилиси, 1981
97. В.В.Шапошникова. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС РАН, Москва, 1993
98. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, А.А.Кульков. *Докл. АН СССР*, **208**, 360 (1973)
99. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, С.Н.Салазкин, А.А.Кульков. *Высокомол. соединения*, **14А**, 2545 (1972)
100. А.с. 372234 СССР; *Бюл. изобрет.*, (13), 77 (1973)
101. А.А.Кульков, С.Н.Салазкин, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **16А**, 1543 (1974)
102. В.М.Лактионов, И.В.Журавлева, С.А.Павлова, С.Р.Рафиков, С.Н.Салазкин, С.В.Виноградова, А.А.Кульков, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **18А**, 330 (1976)
103. G.Sh.Papava, S.V.Vinogradova, M.K.Kutateladze, K.R.Papava, G.Borisov, S.Verbanov. *Acta Polymer.*, **42**, 74 (1991)
104. А.с. 503859 СССР; *Бюл. изобрет.*, (7), 67 (1976)
105. Л.А.Беридзе, Г.Ш.Папава, М.К.Кутателадзе, П.Д.Цискаришвили. *Изв. АН ГССР. Сер. хим.*, **2**, 226 (1976)
106. Л.А.Беридзе, М.К.Кутателадзе, Г.Ш.Папава, П.Д.Цискаришвили. *Сообщ. АН ГССР*, **83**, 269 (1976)
107. Л.А.Беридзе, М.К.Кутателадзе, Г.Ш.Папава, П.Д.Цискаришвили. *Сообщ. АН ГССР*, **84**, 401 (1976)
108. Л.А.Беридзе, М.К.Кутателадзе, Г.Ш.Папава. *Изв. АН ГССР. Сер. хим.*, **6**, 232 (1980)
109. В.М.Агапов, С.Н.Салазкин, В.А.Сергеев, Л.И.Комарова, П.В.Петровский. *Докл. АН СССР*, **316**, 126 (1991)
110. В.М.Агапов, С.Н.Салазкин, В.А.Сергеев, Л.И.Комарова, П.В.Петровский, Г.И.Тимофеева. *Высокомол. соединения*, **34А**, 3 (1992)
111. А.с. 403705 СССР; *Бюл. изобрет.*, (43), 73 (1973)
112. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, D.R.Tur. *Faserforsch. Textiltech.*, **28**, 339 (1977)
113. Л.К.Соловьева. Дис. канд. хим. наук. МХТИ, Москва, 1969
114. Н.С.Дохтурашвили. Дис. канд. хим. наук. ТГУ, Тбилиси, 1980
115. С.Н.Салазкин, С.В.Виноградова, Л.И.Комарова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 144 (1973)
116. В.В.Коршак, Л.К.Соловьева, И.В.Каменский. *Высокомол. соединения*, **13А**, 150 (1971)
117. В.В.Коршак, Л.К.Соловьева. *Высокомол. соединения*, **13Б**, 714 (1971)
118. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Л.К.Соловьева, Н.С.Дохтурашвили, Г.Ш.Папава, П.Д.Цискаришвили, Л.Б.Макина. *Пласт. массы*, (3), 74 (1975)
119. В.В.Коршак, Г.Ш.Папава, Н.С.Дохтурашвили, Л.К.Соловьева, Л.Б.Макина. *Пласт. массы*, (2), 17 (1974)
120. Г.Ш.Папава, Н.С.Дохтурашвили, Н.А.Майсурадзе, П.Д.Цискаришвили, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. В кн. *Синтез и свойства некоторых новых полимерных материалов*. Мецниереба, Тбилиси, 1974. С.51
121. Н.С.Дохтурашвили, Г.Ш.Папава, П.Д.Цискаришвили, Л.К.Соловьева, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. В кн. *Синтез и свойства некоторых новых полимерных материалов*. Мецниереба, Тбилиси, 1974. С.66
122. А.с. 454228 СССР; *Бюл. изобрет.*, (47), 48 (1974)
123. Г.Ш.Папава, Н.С.Дохтурашвили, Н.А.Майсурадзе, П.Д.Цискаришвили, Б.М.Мгеладзе, К.С.Квасхадзе. *Изв. АН ГССР. Сер. хим.*, **3**, 121 (1977)
124. Г.Ш.Папава, Н.С.Дохтурашвили, Н.А.Майсурадзе, П.Д.Цискаришвили, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Изв. АН ГССР. Сер. хим.*, **3**, 249 (1977)
125. Г.Ш.Папава, Н.А.Майсурадзе, Н.С.Дохтурашвили, Г.Г.Андроникашвили. *Сообщ. АН ГССР*, **91**, 349 (1978)
126. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, С.Н.Салазкин, И.А.Булгакова, Л.И.Комарова, Я.С.Выгодский, М.А.Юсуфов, Е.Э.Заборовская. *Исследование влияния химического строения эпоксидных олигомеров карбоновых полигетероариленов на их совместимость и свойства получаемых композиций*. Москва, 1984; деп. в ВИНТИ № 7855 (1984)
127. И.А.Булгакова. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1983
128. С.Н.Салазкин, С.Р.Рафиков, Г.А.Толстиков, М.Г.Золотухин. *Докл. АН СССР*, **262**, 355 (1982)
129. М.Г.Золотухин, В.Д.Скирда, В.И.Сундуков, С.Н.Салазкин, Э.А.Седова, Х.Г.Миндияров, С.Р.Рафиков. *Высокомол. соединения*, **29Б**, 378 (1987)
130. М.Г.Золотухин, В.А.Ковардаков, С.Н.Салазкин, С.Р.Рафиков. *Высокомол. соединения*, **26А**, 1212 (1984)
131. М.Г.Заварухин, Н.Г.Гилева, Э.А.Седова, А.Е.Егоров, Ю.А.Сангалов, С.Н.Салазкин, Ю.А.Лебедев. *Докл. АН СССР*, **304**, 378 (1989)
132. С.Н.Салазкин, М.Г.Золотухин, В.А.Ковардаков, С.Р.Рафиков, Л.В.Дубровина, Е.А.Гладкова, С.А.Павлова. *Высокомол. соединения*, **29А**, 1437 (1987)
133. С.Р.Рафиков, С.Н.Салазкин, М.Г.Золотухин. *Пласт. массы*, (10), 36 (1986)
134. В.А.Крайкин, С.Н.Салазкин, В.Д.Комиссаров, М.Г.Золотухин, С.Р.Рафиков. *Высокомол. соединения*, **28Б**, 264 (1986)
135. В.А.Крайкин, В.А.Ковардаков, А.А.Панасенко, Р.Р.Маслухов, С.Н.Салазкин, С.Р.Рафиков. *Высокомол. соединения*, **34А**, 28 (1992)
136. С.Н.Салазкин, М.Г.Золотухин, А.Н.Лачинов, Ю.А.Сангалов, Г.И.Никифорова, А.А.Панасенко, Ф.А.Валямова. *Докл. АН СССР*, **302**, 365 (1988)
137. S.N.Salazkin, M.G.Zolotukhin, E.A.Sedova, Yu.L.Sorokina, Yu.A.Sangalov, V.S.Sultanova, A.A.Panasenko, L.M.Khalilov, R.M.Muslakhov. *Makromol. Chem.*, **191**, 1477 (1990)
138. А.В.Шитиков, М.Г.Золотухин, С.Н.Салазкин, С.Р.Рафиков, В.С.Султанова. *Химическая модификация полидифениленфталда*. Москва, 1985; деп. в ВИНТИ № 6632 (1985)
139. В.С.Султанова, Л.М.Халилов, А.В.Шитиков, М.Г.Золотухин, А.А.Панасенко, С.Н.Салазкин, С.Р.Рафиков. *Высокомол. соединения*, **30Б**, 659 (1988)
140. A.V.Shitikov, M.G.Zolotukhin, V.S.Sultanova, A.A.Panasenko, S.N.Salaskin, S.R.Rafikov. *Makromol. Chem.*, **190**, 1837 (1989)
141. М.Г.Золотухин, Е.А.Егоров, Э.А.Седова, Ю.Л.Сорокина, В.А.Ковардаков, С.Н.Салазкин, Ю.А.Сангалов. *Докл. АН СССР*, **311**, 127 (1990)
142. М.Г.Золотухин, Э.А.Седова, Ю.Л.Сорокина, С.Н.Салазкин, Ю.А.Сангалов, В.С.Султанов. *Докл. АН СССР*, **307**, 617 (1989)
143. А.с. 195100 СССР; *Бюл. изобрет.*, (9), 120 (1967)
144. А.с. 191119 СССР; *Бюл. изобрет.*, (3), 93 (1967)
145. А.с. 198644 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), 95 (1967)
146. Я.С.Выгодский. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1968
147. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Я.С.Выгодский, В.И.Зайцев. *Высокомол. соединения*, **9А**, 658 (1967)
148. А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский, Я.С.Выгодский, С.Н.Салазкин, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, С.Н.Салазкин, В.И.Зайцев. *Высокомол. соединения*, **8**, 2131 (1966)
149. В.В.Роде, П.Н.Грибкова, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **10А**, 2550 (1968); *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 85 (1969)

150. K.A.Reddy, M.Srinivasan. *Br. Polym. J.*, **22**, 333 (1990)
151. Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, С.Н.Салазкин. *Высокомолекулярные соединения*, **9A**, 1706 (1967)
152. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, Н.А.Чурочкина, Л.Б.Туник, В.В.Коршак, В.И.Берендяев. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 45 (1989)
153. S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii, V.V.Korshak, G.L.Slonimskii, A.A.Askadskii, N.A.Churochkina, V.V.Kazanceva, H.Raubach, V.Falk. *Acta Polymer.*, **41**, 489 (1990)
154. S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii, G.S.Gurbich, V.V.Korshak, G.Reinisch, U.Gohlke. *Faserforsch. Textiltech.*, **29**, 613 (1978)
155. А.с. 513051 СССР; *Бюл. изобрет.*, (47), 198 (1977)
156. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, Н.А.Чурочкина. *Исследование образования кардовых полиамидов в растворе поли-4-фенилтерефтамидов*. Москва, 1984; деп. в ВИНТИ № 837 (1984)
157. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, И.А.Грибова, Я.С.Выгодский, Н.А.Чурочкина, Г.И.Гуреева, Н.Ю.Крайнова. *Трение и износ*, **10**, 566 (1989)
158. Н.Н.Рухляда, Н.А.Чурочкина, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, Т.А.Магула, Э.Р.Клиншпонт, В.К.Милинчук. *Высокомолекулярные соединения*, **34A**, 94 (1992)
159. С.Н.Салазкин, Л.И.Комарова, И.А.Булгакова, М.И.Мелания, В.И.Николайчик, Е.Э.Заборовская. *Тезисы Международного симпозиума по макромолекулярной химии*. Т.6. Ташкент, 1978. С.56
160. А.П.Хардин, И.А.Новаков, С.С.Радченко, Н.А.Брель, О.А.Кузнециков, Я.С.Выгодский. *Высокомолекулярные соединения*, **25B**, 433 (1983)
161. В.В.Коршак, П.М.Валецкий, Л.А.Гливка, С.В.Виноградова, Н.С.Титова, В.И.Станко. *Высокомолекулярные соединения*, **14A**, 1043 (1972)
162. Т.Н.Балыкова, П.Н.Грибова, Л.А.Гливка, П.М.Валецкий, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 2441 (1973)
163. П.М.Валецкий, Л.А.Гливка, Л.В.Дубровина, С.В.Виноградова, В.Г.Данилов, В.И.Станко, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 1227 (1973)
164. Е.П.Краснов, В.П.Аксенова, С.Н.Харьков. В кн. *Производство синтетических волокон*. Химия, Москва, 1971. С.255
165. В.В.Роде, П.Н.Грибова, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **11A**, 57 (1969)
166. В.В.Яшевский, В.В.Коршак, В.В.Роде, Я.С.Выгодский. *Высокомолекулярные соединения*, **19A**, 581 (1977)
167. В.М.Андреева, В.И.Коневец, А.А.Тагер, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 1285 (1982)
168. Я.С.Выгодский, А.А.Аскадский, Г.С.Гурбич, Ю.С.Кочергин, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **21A**, 161 (1979)
169. Л.И.Комарова. Дис. д-ра хим. наук. ИНЭОС РАН, Москва, 1992
170. L.Vollbracht. In *Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers. V.5*. Pergamon Press, Oxford; New York, 1989. P.375
171. Ya.S.Vygodskii, Z.V.Gerashchenko, S.V.Vinogradova. In *Preprints of the International Symposium Macromolecules. V.2*. Helsinki, 1972. P.889
172. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, Б.Н.Юдин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1405 (1968)
173. С.В.Виноградова, Н.А.Чурочкина, Я.С.Выгодский, Г.В.Жданова, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 1146 (1971)
174. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, В.Д.Воробьев, Н.А.Чурочкина, Т.Н.Спирина, Л.И.Чудина. *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 506 (1974)
175. А.с. 171552 СССР; *Бюл. изобрет.*, (11), 76 (1965)
176. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Я.С.Выгодский. *Высокомолекулярные соединения*, **8A**, 809 (1966)
177. Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **9B**, 587 (1967)
178. А.с. 215493 СССР; *Бюл. изобрет.*, (13), 80 (1968)
179. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, С.А.Павлова, Л.В.Бойко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2267 (1967)
180. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **12A**, 1987 (1970)
181. Пат. 3988303 США (1976); пат. 7442536 Франция (1977); пат. 1043940 Канада (1978); пат. 486453 Австралия (1977); пат. 340685 Австрия; пат. 1489933 Англия (1977); пат. 1026948 Италия (1977); пат. 1159664 Япония (1983); пат. 2461350 ФРГ (1977)
182. *Высокотеплостойкие растворимые кардовые полиимиды*. Наука, Москва, 1977
183. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, З.В.Герашенко. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 1190 (1971)
184. С.Н.Харьков, Е.П.Краснов, З.Н.Лаврова. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 833 (1971)
185. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, З.В.Герашенко, Я.С.Выгодский. *Тр. Моск. хим.-технол. ин-та*, **70**, 168 (1972)
186. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, В.В.Коршак, Н.А.Чурочкина, Д.Р.Тур, В.Г.Данилов. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 1507 (1971)
187. С.В.Виноградова, Г.Л.Слонимский, Я.С.Выгодский, А.А.Аскадский, А.И.Мжельский, Н.А.Чурочкина, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **11A**, 2725 (1969)
188. С.В.Виноградова, С.А.Павлова, В.В.Коршак, Я.С.Выгодский, Л.В.Бойко, Н.А.Голубева. *Высокомолекулярные соединения*, **10B**, 398 (1968)
189. В.В.Коршак, С.А.Павлова, Л.В.Бойко, Т.М.Бабчинер, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, Н.А.Голубева. *Высокомолекулярные соединения*, **12A**, 56 (1970)
190. Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак, А.И.Мжельский, А.А.Аскадский, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. *Докл. АН СССР*, **182**, 851 (1968)
191. А.с. 257010 СССР; *Бюл. изобрет.*, (35), 74 (1969)
192. Е.П.Краснов, В.П.Аксенова, С.Н.Харьков, С.А.Баранова. *Высокомолекулярные соединения*, **12A**, 873 (1970)
193. П.Н.Грибова, В.В.Роде, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **12A**, 220 (1970)
194. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, З.В.Герашенко, Н.И.Лушкина. *Высокомолекулярные соединения*, **14A**, 1924 (1972)
195. С.А.Павлова, Г.И.Тимофеева, В.В.Коршак, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, Н.А.Чурочкина. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 2650 (1973)
196. А.с. 295785 СССР; *Бюл. изобрет.*, (8), 69 (1971)
197. А.с. 310924 СССР; *Бюл. изобрет.*, (24), 89 (1971)
198. Я.С.Выгодский, Н.А.Чурочкина, Л.В.Дубровина, Т.П.Брагина, С.А.Павлова, С.В.Виноградова, А.Е.Травкин, В.М.Копылов, М.И.Школьник. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 2372 (1990)
199. С.В.Виноградова, Н.А.Чурочкина, Я.С.Выгодский, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 1713 (1973)
200. Г.Л.Слонимский, Я.С.Выгодский, З.В.Герашенко, Ф.Н.Нурмухаметов, А.А.Аскадский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Е.М.Белавцева. *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 2249 (1974)
201. Я.С.Выгодский, Т.Н.Спирина, П.П.Нечаев, Л.И.Чудина, Г.Е.Заиков, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **19A**, 1516 (1977)
202. Я.С.Выгодский, Е.Д.Молодцова, Г.И.Тимофеева, С.В.Виноградова, С.А.Павлова, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **21B**, 100 (1979)
203. А.с. 644783 СССР; *Бюл. изобрет.*, (4), 86 (1979)
204. T.Szekely, V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, M.Lengyel, Ya.S.Vygodskii, G.S.Gurbich. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **100**, 121 (1979)
205. Е.Д.Молодцова, С.А.Павлова, Г.И.Тимофеева, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 2183 (1974)
206. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, Г.С.Гурбич, И.Ф.Давыдов, Б.А.Киселев. *Высокомолекулярные соединения*, **22A**, 52 (1980)
207. В.В.Коршак, Я.С.Выгодский, Г.С.Гурбич, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **23A**, 1023 (1981)

208. Я.С.Выгодский, В.А.Адигезалов, А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский, Ш.Т.Багиров, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, З.М.Нагиев. *Высокомол. соединения*, **21А**, 2672 (1979)
209. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, В.А.Адигезалов, В.С.Папков, И.И.Дубовик, Г.Л.Слонимский, Я.Г.Урман, С.Г.Алексеева, Ш.Т.Багиров, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **23А**, 1761 (1981)
210. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, Т.Н.Спирина, Л.И.Чудина, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **21А**, 1064 (1979)
211. Я.С.Выгодский. Дис. д-ра хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1980
212. С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, Н.А.Чурочкина, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **19Б**, 93 (1977)
213. S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii. *Faserforsch. Textiltech.*, **28**, 581 (1977)
214. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii. *Faserforsch. Textiltech.*, **28**, 439 (1977)
215. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Я.С.Выгодский, Б.В.Локшин. *Высокомол. соединения*, **9А**, 1091 (1967)
216. V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii, Z.M.Nagiev, Ya.G.Urman, S.G.Alekseeva, I.Ya.Slomnim. *Makromol. Chem.*, **184**, 235 (1983)
217. С.В.Виноградова, З.В.Герашенко, Я.С.Выгодский, Ф.Б.Шерман, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **203**, 821 (1972)
218. П.П.Нечаев, Я.С.Выгодский, Г.Е.Заиков, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **18А**, 1667 (1976)
219. Е.В.Камзолкина, П.П.Нечаев, В.С.Маркин, Я.С.Выгодский, Т.В.Григорьев, Г.Е.Заиков. *Докл. АН СССР*, **213**, 650 (1974)
220. С.Г.Алексеева, С.В.Виноградова, В.Д.Воробьев, Я.С.Выгодский, В.В.Коршак, И.Я.Слоним, Т.Н.Спирина, Я.Г.Урман, Л.И.Чудина. *Высокомол. соединения*, **21А**, 2207 (1979)
221. П.П.Нечаев, Ю.В.Моисеев, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, Г.Е.Заиков, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **15А**, 702 (1973)
222. З.В.Герашенко, Я.С.Выгодский, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, В.С.Папков, С.В.Виноградова, В.Г.Дашевский, В.А.Климова, Ф.Б.Шерман, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **15А**, 1718 (1973)
223. Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, З.М.Нагиев, В.В.Коршак, Я.Г.Урман, Г.Райниш, Г.Рафлер. *Acta Polymer.*, **33**, 131 (1982)
224. С.Г.Алексеева, С.В.Виноградова, В.Д.Воробьев, Я.С.Выгодский, Е.И.Ефимова, В.В.Коршак, И.Я.Слоним, П.М.Танунина, Я.Г.Урман. *Высокомол. соединения*, **21Б**, 883 (1979)
225. Я.С.Выгодский, З.М.Нагиев, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.Г.Урман, С.Г.Алексеева, И.Я.Слоним, Г.Райниш, Е.Бонатц, Э.Якаб, Ф.Тилл, Г.Рафлер. *Acta Polymer.*, **35**, 690 (1984)
226. P.P.Nechaev, Yu.V.Moiseev, G.E.Zaikov, Ya.S.Vygodskii, Z.V.Gerashchenko. *J. Polym. Sci.*, **42**, 1425 (1973)
227. Я.С.Выгодский. В кн. *Технология пластических масс*. Химия, Москва, 1985. С.408
228. С.Г.Алексеева, С.В.Виноградова, В.Д.Воробьев, Я.С.Выгодский, В.В.Коршак, И.Я.Слоним, Т.Н.Спирина, Я.Г.Урман, Л.И.Чудина. *Высокомол. соединения*, **18Б**, 803 (1976)
229. П.П.Нечаев, Т.Н.Симакина, Ю.В.Моисеев, Я.С.Выгодский, Г.Е.Заиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2809 (1976)
230. Е.Д.Молодцова, Г.И.Тимофеева, С.А.Павлова, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **19А**, 346 (1977)
231. Е.В.Камзолкина, П.П.Нечаев, Я.С.Выгодский, Г.Е.Заиков. *Докл. АН СССР*, **233**, 156 (1977)
232. S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii, V.V.Korshak, T.N.Spirina. *Acta Polymer.*, **30**, 3 (1979)
233. А.А.Тагер, Л.К.Колмакова, С.А.Вшивков, Е.В.Кремлякова, Я.С.Выгодский, С.Н.Салазкин, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **19Б**, 738 (1977)
234. В.В.Коршак, С.С.Новиков, С.В.Виноградова, А.П.Хардин, И.А.Новаков, Б.С.Орлинсон, С.С.Радченко. *Высокомол. соединения*, **21Б**, 248 (1979)
235. С.Г.Андреева, А.А.Тагер, В.И.Конецев, О.В.Глухих, Я.С.Выгодский, В.В.Коршак, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **21А**, 2229 (1979)
236. А.с. 250454 СССР; *РЖХим.*, 19С309П (1970)
237. А.с. 267893 СССР; *РЖХим.*, 5С338П (1971)
238. А.с. 410057 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 89 (1974)
239. А.с. 412212 СССР; *Бюл. изобрет.*, (3), 100 (1974)
240. А.с. 526641 СССР; *Бюл. изобрет.*, (32), 78 (1976)
241. А.с. 531819 СССР; *Бюл. изобрет.*, (38), 77 (1976)
242. А.с. 565045 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 50 (1977)
243. А.с. 615100 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 81 (1978)
244. А.с. 790725 СССР; *Бюл. изобрет.*, (3), 279 (1983)
245. А.с. 696759 СССР; *Бюл. изобрет.*, (20), 259 (1981)
246. Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак, З.М.Нагиев, Г.Райниш, Г.Рафлер, Я.Г.Урман. *Тезисы 8-го междунар. симпозиума по поликонденсации*. Алма-Ата, 1981. С.91
247. Я.С.Выгодский, З.М.Нагиев, В.А.Адигезалов, Ш.Т.Багиров, Я.М.Нагиев. *Тезисы 22-й Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям*. Алма-Ата, 1985. С.70
248. Е.М.Белавцева, Л.Г.Радченко, Я.С.Выгодский, Н.А.Чурочкина. *Высокомол. соединения*, **24Б**, 374 (1982)
249. Л.Г.Гладкова, Е.Ф.Колпикова, Я.С.Выгодский, А.С.Фиалков. *Успехи химии*, **57**, 1742 (1988)
250. С.Н.Харьков, З.Н.Лаврова, Г.А.Тинцова, Е.П.Краснов, А.С.Чеголя. В кн. *Производство синтетических волокон*. Химия, Москва, 1971. С.289
251. Л.Г.Гладкова, Е.Ф.Колпикова, А.С.Фиалков, Я.С.Выгодский. *Пласт. массы*, (8), 70 (1989)
252. Е.В.Лямская, Д.В.Пебак, Б.В.Котов, Я.С.Выгодский, А.Н.Праведников. *Высокомол. соединения*, **29Б**, 228 (1987)
253. А.С.Фиалков, Е.Ф.Колпикова, Л.Г.Гладкова, Д.С.Константинова, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Высокомол. соединения*, **27Б**, 818 (1985)
254. В.В.Коршак, В.В.Ляшевич, В.В.Роде, Я.С.Выгодский. *Высокомол. соединения*, **22А**, 2559 (1980)
255. Я.С.Выгодский, Л.И.Комарова, Ю.В.Антипов, В.В.Казанцева, А.В.Давыдов. *Изучение взаимодействия эпоксидных олигомеров с полиимидами*. Москва, 1990; деп. в ВИНТИ № 2342 (1990)
256. Л.И.Титова, З.М.Нагиев, А.П.Тютнев, В.С.Саенко, Я.С.Выгодский. *Acta Polymer.*, **35**, 247 (1984)
257. В.М.Андреева, А.А.Тагер, Б.И.Лирова, В.И.Конецев, О.В.Глухих, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Acta Polymer.*, **31**, 727 (1980)
258. З.М.Нагиев. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1983
259. Г.С.Гурбич. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1981
260. В.А.Адигезалов. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1981
261. З.В.Герашенко. Дис. канд. хим. наук. МХТИ, Москва, 1972
262. Т.Н.Спирина. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1978
263. Н.А.Чурочкина. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1972
264. Ю.В.Антипов. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1990; Я.С.Выгодский, Л.И.Комарова, Ю.В.Антипов. *Высокомол. соединения*, **37А**, 197 (1995)
265. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Т.А.Бурцева, П.М.Валецкий, В.И.Станко, М.С.Клебанов. *Высокомол. соединения*, **17А**, 959 (1975)
266. Ya.S.Vygodskii, L.G.Gladkova, E.F.Kolpikova. In *Abstracts 5th International Conference Polyimides. New Trends in Polyimide Science and Technology*. Ellenville, New York, 1994. P.116
267. A.A.Askadskii. In *Abstracts 5th International Conference Polyimides. New Trends in Polyimide Science and Technology*. Ellenville, New York, 1994. P.105
268. Е.Д.Молодцова. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1982
269. Я.С.Выгодский, Т.Н.Панова, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **38** (1996) в печати
270. A.L.Rusanov. In *Advances in Polymer Chemistry*. Mir, Moscow, 1986. P.159
271. Д.Р.Тур. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва, 1970; А.с. 221276 СССР; *Бюл. изобрет.*, (21), 92 (1968)

272. С.В.Виноградова, Д.Р.Тур. *Высокомол. соединения*, **15A**, 284 (1973)
273. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Д.Р.Тур. *Высокомол. соединения*, **10B**, 396 (1968)
274. С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, В.В.Коршак, Е.С.Кронгауз. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2827 (1968)
275. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Д.Р.Тур. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 439 (1969)
276. В.В.Родез, Е.М.Бондаренко, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Д.Р.Тур. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1509 (1969)
277. В.В.Коршак, В.М.Мамедов, Г.Е.Голубков, Д.Р.Тур. *Высокомол. соединения*, **12B**, 57 (1970)
278. Г.И.Тимофеева, С.А.Павлова, С.В.Виноградова, Д.Р.Тур. *Высокомол. соединения*, **13A**, 2653 (1971)
279. С.А.Павлова, Г.И.Тимофеева, В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, Д.Шароши. *Высокомол. соединения*, **13A**, 2643 (1971)
280. В.В.Коршак, Г.Л.Берестнева, С.В.Виноградова, М.С.Гергая, Д.Р.Тур. *Химия гетероцикл. соединений*, 1457 (1971)
281. С.В.Виноградова, В.В.Коршак, Д.Р.Тур. *Высокомол. соединения*, **14A**, 915 (1972)
282. Л.А.Панкратова, Г.И.Тимофеева, В.В.Коршак, С.А.Павлова, Д.Р.Тур, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **16A**, 2666 (1974)
283. В.В.Коршак, С.А.Павлова, Д.Р.Тур, Г.И.Тимофеева, Л.А.Панкратова, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **17A**, 486 (1975)
284. И.П.Брагина, В.В.Коршак, Г.Л.Берестнева, С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, В.А.Хомутов, В.В.Крылов. *Высокомол. соединения*, **18A**, 2318 (1976)
285. G.Borisov, S.Sivriev, V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, D.R.Tur. *Faserforsch. Textiltech.*, **28**, 601 (1977)
286. П.В.Карякин, В.Н.Сапожников, Г.П.Камелова, В.В.Коршак, Г.Л.Берестнева, Д.Р.Тур. *Высокомол. соединения*, **21A**, 18 (1979)
287. В.В.Коршак, Г.И.Тимофеева, И.А.Ронова, Д.Р.Тур, С.В.Виноградова. *Высокомол. соединения*, **21A**, 74 (1979)
288. В.В.Ляшевнич, В.В.Коршак, Д.Р.Тур, В.В.Родез. *Высокомол. соединения*, **22A**, 2211 (1980)
289. И.А.Грибова, В.В.Коршак, Л.С.Федорова, Л.И.Комарова, Г.Е.Морозова, Д.Р.Тур, Н.Е.Колобова, Я.В.Генин. *Высокомол. соединения*, **23A**, 2294 (1981)
290. В.В.Коршак, С.А.Павлова, П.Н.Грибова, И.А.Грибова, О.В.Виноградова, Л.Л.Чатова, С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, И.В.Зарубина. *Высокомол. соединения*, **27A**, 161 (1985)
291. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Д.Р.Тур, В.А.Хомутов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2721 (1969)
292. В.В.Коршак, С.А.Павлова, Д.Р.Тур, Г.И.Тимофеева, Л.А.Панкратова, С.В.Виноградова. *Исследование некоторых закономерностей образования полигидразидов на примере поли-(4,4'-дифениленфталид)дигидразида*. Москва, 1973; деп. в ВИНТИ № 5876 (1973)
293. А.с. 389118 СССР; *Бюл. изобрет.*, (29), 95 (1973)
294. А.с. 513053 СССР; *Бюл. изобрет.*, (17), 86 (1976)
295. А.с. 25013 НРБ; *Бюл. изобрет.*, (7) (1978); *РЖХим.*, 18С370П (1979)
296. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Л.А.Глипка, П.М.Валецкий, В.И.Станко. *Высокомол. соединения*, **15A**, 1495 (1973)
297. A.N.Frazer, F.T.Wallenberger, W.G.Sweeny. *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 1157 (1964)
298. Y.Iwakura, K.Uno, S.Nara. *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 45 (1965)
299. А.Л.Русанов, В.В.Коршак, Е.С.Кронгауз, И.Б.Немировская. *Высокомол. соединения*, **8**, 804 (1966)
300. Е.С.Кронгауз, В.В.Коршак, А.Л.Русанов, Б.В.Локшин. *Высокомол. соединения*, **9A**, 87 (1967)
301. *Новые термостойкие материалы «Ниплон-1» и «Ниплон-2»*. ВДНХ СССР, Москва, 1977
302. *Термостойкие материалы «Ниплон-1» и «Ниплон-2»*. Союзхимэкспорт, Внешторгиздат, Москва
303. А.с. 448205 СССР; *Бюл. изобрет.*, (40), 50 (1974)
304. А.с. 413162 СССР; *Бюл. изобрет.*, (4), 67 (1974)
305. А.с. 361185 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 59 (1973)
306. А.с. 398580 СССР; *Бюл. изобрет.*, (38), 77 (1973)
307. Г.И.Тимофеева, В.В.Коршак, С.А.Павлова, Г.М.Цейтлин, Н.С.Забельников, К.А.Криштул. *Высокомол. соединения*, **15B**, 428 (1973)
308. В.В.Коршак, В.А.Хомутов, Н.С.Забельников, В.Г.Данилов, Ю.Е.Дорошенко, Г.М.Цейтлин. *Высокомол. соединения*, **16A**, 2671 (1974)
309. А.А.Изыннеев, В.П.Мазуревский, А.Д.Марков, В.В.Коршак. *Докл. АН СССР*, **231**, 1126 (1976)

CARDO POLYHETEROARYLENES. SYNTHESIS, PROPERTIES, PECULIARITIES

S.V.Vinogradova, V.A.Vasnev, Ya.S.Vygodskii

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

The peculiarities of synthesis and properties of cardo polyheteroarylenes: polyarylates, aromatic polyethers, aromatic polyamides, polyoxadiazoles and others, have been discussed and surveyed. These polymers containing bulky side groups cyclic-bound with the macromolecule backbone were shown to be characterized by specific properties: combination of excellent solubility with enhanced thermal characteristics and other valuable properties. Some aspects of the practical applications of cardo polymers were considered.

Bibliography — 309 references.

Received 11th September 1995