

Конденсационные мономеры и полимеры на основе 2,4,6-тринитротолуола

А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, Д.Ю.Лихачев, С.А.Шевелев, В.А.Тартаковский

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

*Институт исследования материалов Национального автономного университета Мексики
04510 Мехико, Внешнее кольцо, Университетский городок, Мексика, факс +52(555)616–1201*

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135–5328*

В рамках исследований, направленных на решение проблемы конверсии 2,4,6-тринитротолуола, проанализирована возможность его превращения в конденсационные мономеры (нитросоединения, диамины и т.д.) и использования этих мономеров в синтезе ароматических полимеров. Рассмотрено применение ароматических динитросоединений и диаминов для получения олигоэфиров и полиамидов (или полиимидов) соответственно. Показана возможность синтеза полиамидов и полиимидов с боковыми алифатическими и ароматическими группами, обладающих улучшенными характеристиками по сравнению с соответствующими незамещенными полимерами. Библиография — 157 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1011
II. Синтез конденсационных мономеров на основе 2,4,6-тринитротолуола и его производных	1011
III. Синтез полимеров на основе производных 2,4,6-тринитротолуола	1015
IV. Заключение	1022

I. Введение

Ароматические конденсационные полимеры относятся к важнейшему классу термостойких высокомолекулярных соединений,^{1–8} которые нашли широкое применение в современных областях науки и техники.⁹ В этой связи вопрос создания сырьевой базы для получения таких полимеров является ключевым, поскольку от его решения зависит успешное развитие этой области химии.¹⁰ Наибольший интерес представляет разработка методов синтеза мономеров на

основе дешевого и доступного сырья, и особенно на основе продуктов, подлежащих утилизации (например, использование фосгена для получения поликарбонатов¹¹ и применение дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) в синтезе широкого ряда конденсационных полимеров^{12–16}).

На протяжении последнего десятилетия в России проводятся масштабные исследования^{17–22} в области синтеза мономеров и ароматических конденсационных полимеров на основе 2,4,6-тринитротолуола (тротила, ТНТ),²³ который является широко распространенным, дешевым и доступным продуктом, поскольку он в больших количествах содержится в устаревших боеприпасах, подлежащих утилизации.

Простейшими производными ТНТ, используемыми в качестве мономеров в синтезе конденсационных полимеров, являются ароматические динитросоединения (мономеры для синтеза простых ароматических олиго- и полиэфиров^{24, 25}) и ароматические ди- и триамины (мономеры для синтеза ароматических полиамидов и полиимидов^{10, 26–30}).

Некоторые превращения ТНТ в конденсационные мономеры представлены на схеме 1.

II. Синтез конденсационных мономеров на основе 2,4,6-тринитротолуола и его производных

В ряду превращений ТНТ, приведенных на схеме 1, наиболее простыми являются процессы его полного или частичного восстановления (путь а). В зависимости от способа и условий восстановления ТНТ могут быть получены моноаминодинитротолуолы, диаминонитротолуолы и 2,4,6-триамино-толуол (ТАТ).

А.Л.Русанов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135–6372, e-mail: alrus@ineos.ac.ru

Л.Г.Комарова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135–9327, e-mail: komarova@ineos.ac.ru

Д.Ю.Лихачев. Профессор Национального автономного университета Мексики. Телефон: (52–555)622–4587, e-mail: likhach@serviodor.unam.mx

Область научных интересов авторов: синтез, свойства и применение гетероароматических полимеров.

С.А.Шевелев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией ароматических азотсодержащих соединений ИОХ РАН. Телефон: (095)135–6340, e-mail: shevelev@ioc.ac.ru

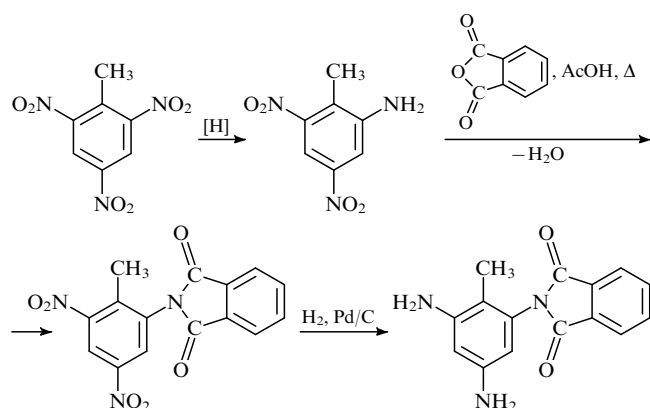
В.А.Тартаковский. Академик, заведующий лабораторией химии нитросоединений того же института. Телефон: (095)135–4111, e-mail: secretary@ioc.ac.ru

Область научных интересов авторов: химия нитросоединений.

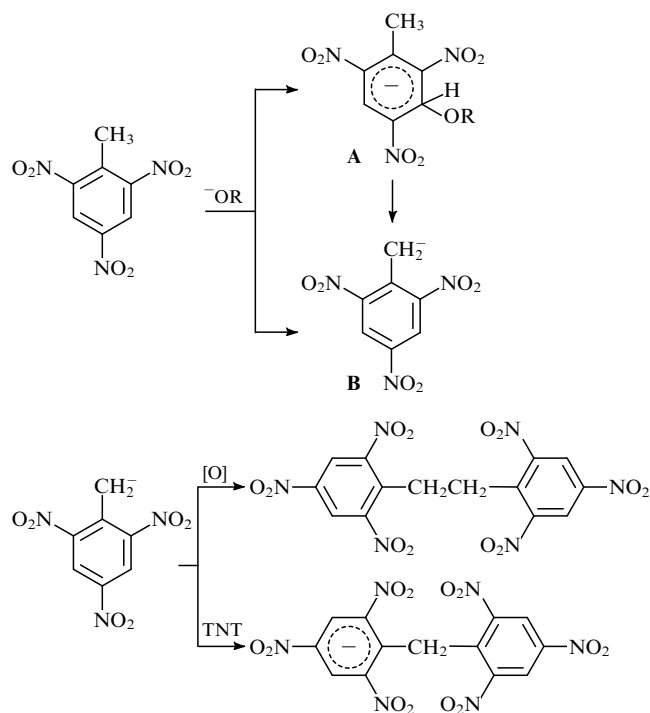
Дата поступления 14 мая 2003 г.

Так, в результате частичного гидролиза $\text{TAT} \cdot 3\text{HCl}$ был получен 2,6-диамино-4-гидрокситолуол,³⁵ а взаимодействием ТАТ с трехкратным мольным количеством фталевого ангидрида — 2,4,6-трифталимидотолуол, превращенный затем в 2,4-диамино-6-фталимидотолуол.³⁶ Поскольку при таком методе синтеза 2,4-диамино-6-фталимидотолуола наряду с основным продуктом образуется его изомер (5–10%), для получения чистого мономера используют следующий процесс (схема 3):³⁶

Схема 3

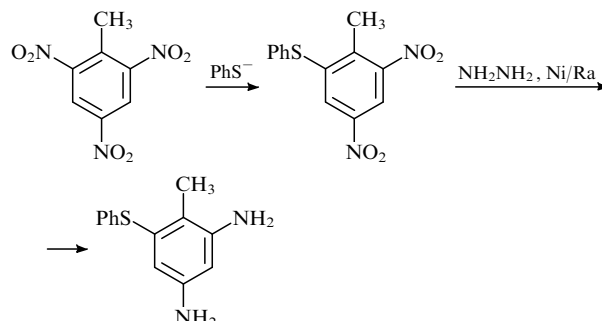


Другой путь превращения ТНТ в конденсационные мономеры (схема 1, путь *b*) основан на замещении нитрогрупп ТНТ нуклеофилами в условиях ароматического нуклеофильного замещения.^{37–39} Следует отметить, что при взаимодействии ТНТ с основаниями обычно вместо замещения нитрогрупп происходит образование анионного 1,3- σ -комплекса **A**, который превращается в более стабильный 2,4,6-тринитробензильный анион **B**.^{40,41} Этот анион может претерпевать дальнейшие химические превращения.



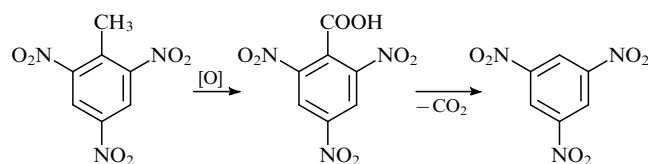
Избежать протекания этих процессов удастся лишь при использовании «мягких» нуклеофилов, таких как тиофенолы и их гетероциклические аналоги, и при проведении реакций в

диполярных апротонных растворителях амидного типа.^{42,43} Так, взаимодействие ТНТ с тиофенолом в присутствии K_2CO_3 в *N*-метилпирролидоне (*N*-МП) при 50°C в течение 2 ч приводит к 2-метил-3,5-динитродифенилсульфиду (выход 72%), при восстановлении которого гидразингидратом образуется 2-метил-3,5-диаминодифенилсульфид (выход 86%).

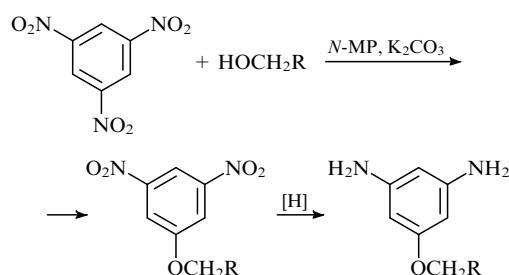


Широкий набор конденсационных мономеров был получен при реализации пути *c* (схема 1), в основе которого лежит деметилирование ТНТ с образованием 1,3,5-тринитробензола (ТНБ).

Существуют различные способы деметилирования ТНТ. Наиболее важным из них является процесс, включающий окисление метильной группы до карбоксильной и последующее декарбоксилирование.^{44,45}



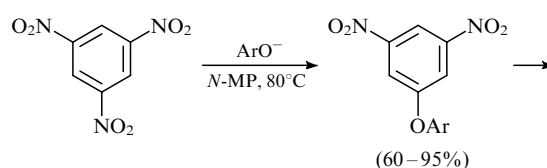
Для замещения нитрогруппы в ТНБ на алкокси-^{46–48} или перфторалкоксигруппировки^{49–55} была использована реакция ароматического нуклеофильного замещения.^{37–39}

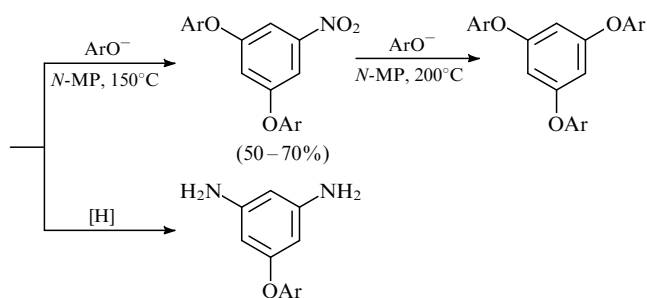


$\text{R} = \text{H}, \text{Alk}, (\text{CF}_2)_n\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}; n = 1; \text{X} = \text{H}; n = 2, 4, 6$).

Монозамещенные динитросоединения, полученные таким образом, были восстановлены в соответствующие диамины.^{46, 51–53}

Большое внимание было уделено замещению нитрогрупп в ТНБ^{56–58} на арилоксигруппы. На практике замещение одной, двух или трех нитрогрупп в ТНБ осуществляют, используя ароматические нуклеофилы.

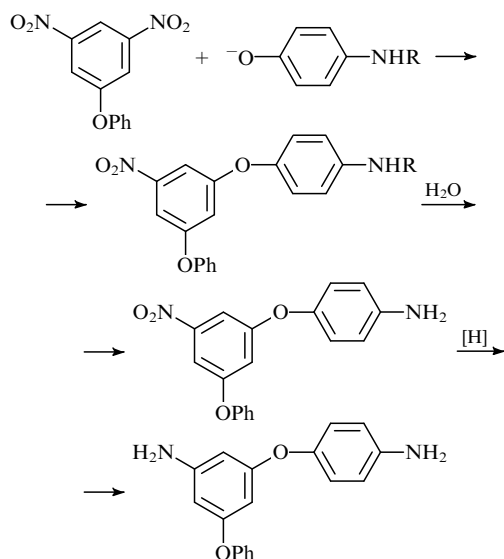




Ar = Ph, 2-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-XC₆H₄ (X = F, Br, I, OH, EtO, NH₂, CH₃C(O), COOH, NO₂), 3-ClC₆H₄ и др.

Замещение первой нитрогруппы в ТНБ протекает в мягких условиях (80°C) и приводит к образованию 3,5-динитродиариловых эфиров с высокими выходами (60–95%),^{56, 57} которые легко превращаются в соответствующие арилокси-замещенные диамины. Для замещения нитрогруппы в 3,5-динитродиариловых эфирах требуются уже более жесткие условия, а именно, нагревание до 150°C (выход 3,5-диарилокси-замещенных нитробензолов составляет 50–70%). Образование 1,3,5-триарилоксибензолов в результате замещения нитрогруппы в 3,5-диарилоксизамещенных нитробензолах возможно только при 200°C (выход 25–30%).

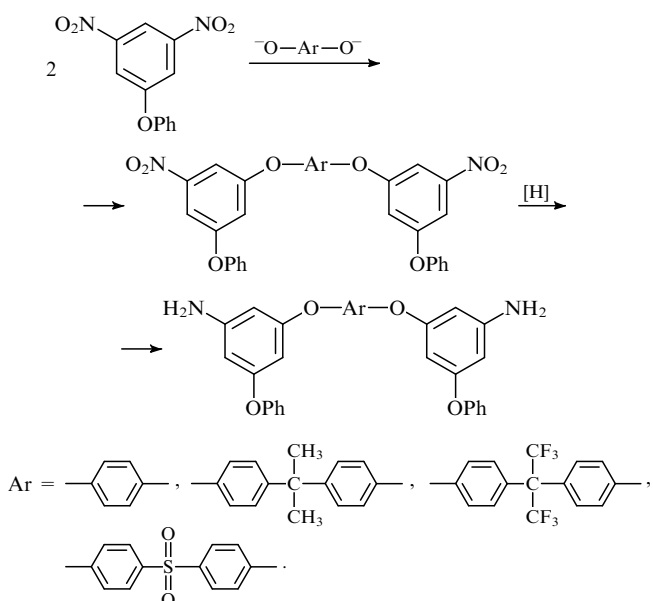
Нитрогруппа в 3,5-динитродиариловых эфирах может легко замещаться на моно- или бисфенольный остаток. Так, 3,5-динитродифениловый эфир реагирует с 4-амино- или 4-ацетиамидофенолом с образованием 3-нитро-5-[4-амино-(амино)феноксидифенилового эфира. Гидролиз 3-нитро-5-(4-ацетиамидофеноксидифенилового эфира приводит к 3-нитро-5-(4-аминофеноксидифенилового эфиру, последующее восстановление которого дает 3-амино-5-(4-аминофеноксидифениловый эфир.⁵⁹



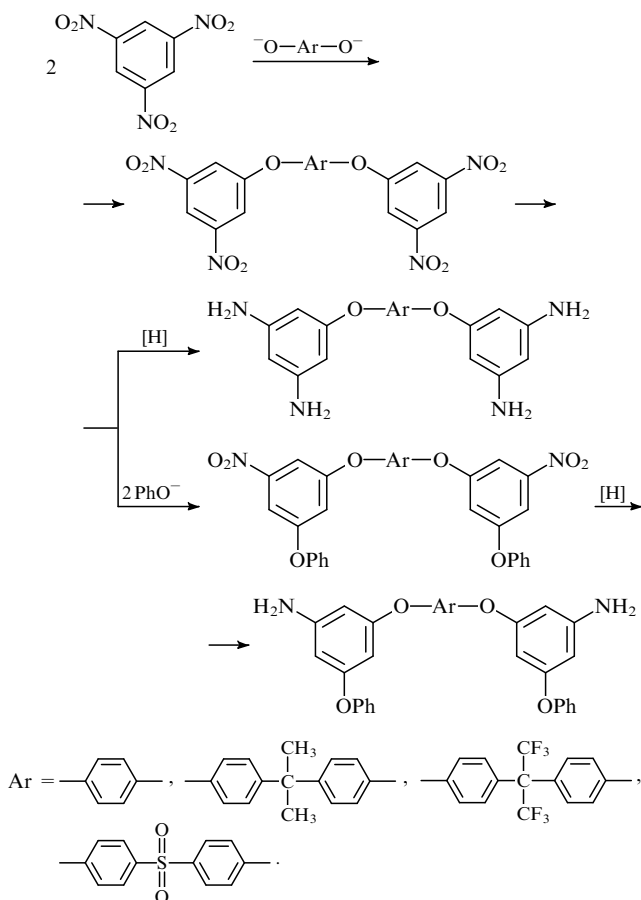
R = H, COCH₃.

Необходимо отметить, что 3-амино-5-(4-аминофеноксидифениловый эфир содержит простую эфирную связь, которая при поликонденсации может быть включена в состав основной цепи полимера.

Замещение нитрогрупп в динитродифениловых эфирах бисфенольными остатками приводит к образованию динитросоединений и диаминов, содержащих не менее двух эфирных групп, которые потенциально могут быть включены в основную цепь полимера.^{60, 61}

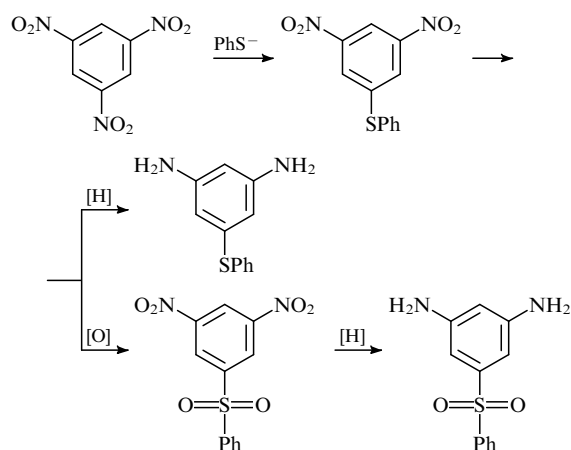


Альтернативный подход к получению таких диаминов включает взаимодействие бисфенолов с двукратным мольным количеством ТНБ,⁵⁷ последующую обработку образующихся тетранитросоединений фенолом и восстановление динитросоединений до диаминов.

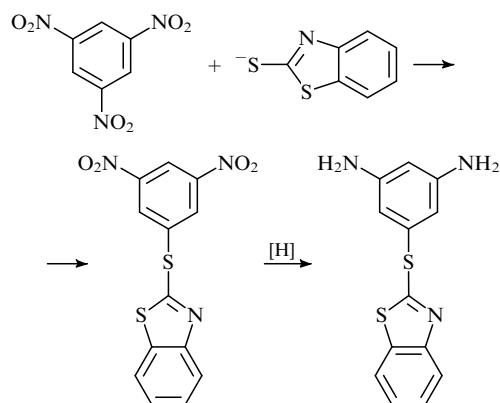


Следует отметить, что восстановление промежуточных тетранитросоединений позволяет получить ароматические тетрамины нового типа — бис(3,5-диаминофеноксидифенилы).

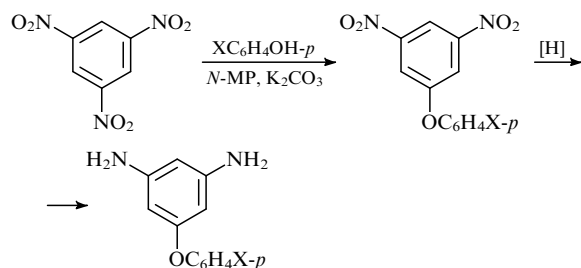
Монозамещение ТНБ используется также для получения 3,5-динитродифенилсульфида,^{42, 62} при восстановлении которого образуется соответствующий диамин. Окисление сульфидной группы в 3,5-динитродифенилсульфиде до сульфонильной и последующее восстановление 3,5-динитродифенилсульфона приводит к образованию 3,5-диаминодифенилсульфона.⁶²



Наряду с мономерами, содержащими фенилтиогруппу, на основе ТНБ был синтезирован 3,5-диаминодифенилбензотиазол-2-илсульфид.⁶³ Последний образуется при действии на ТНБ 2-меркаптобензотиазола (менее дорогостоящего реагента, чем тиофенол) и последующем восстановлении полученного 3,5-динитрофенилбензотиазол-2-илсульфида.

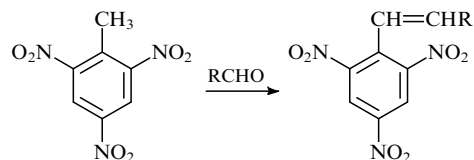


Кроме динитросоединений и диаминов, содержащих нереакционноспособные арильные заместители, были синтезированы мономеры с функциональнозамещенными арильными группами.⁶⁴ Среди них наибольший интерес представляют ароматические диамины, содержащие свободные гидроксильные и карбоксильные группы, например 3,5-диамино-4'-гидрокси- и 3,5-диамино-4'-карбоксидифениловые эфиры.^{57, 64, 65}



X = OH, COOH.

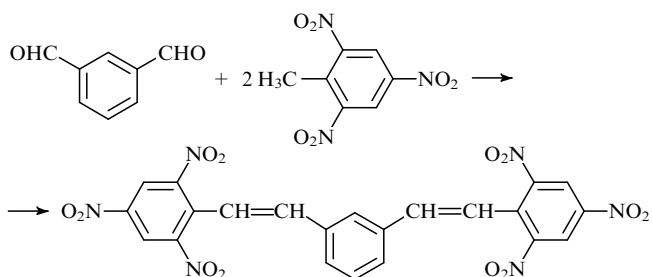
В основе еще одного достаточно интересного пути превращения ТНТ в конденсационные мономеры лежат реакции с участием метильной группы (схема 1, путь *d*). Метильная группа ТНТ, эффективно активируемая нитрогруппами, легко реагирует с альдегидами с образованием тринитрофенилзамещенных олефинов.⁶⁶



R = H, Ph.

Такие мономеры могут быть превращены в ароматические амины, содержащие олефиновые заместители.

Продукт взаимодействия изофталового альдегида с двукратным мольным количеством ТНТ⁶⁶ может представлять интерес в качестве мономера для реакций поликонденсации (например, реакций Дильса – Альдера^{67–70}).



III. Синтез полимеров на основе производных 2,4,6-тринитротолуола

1. Полиамиды и полиимиды

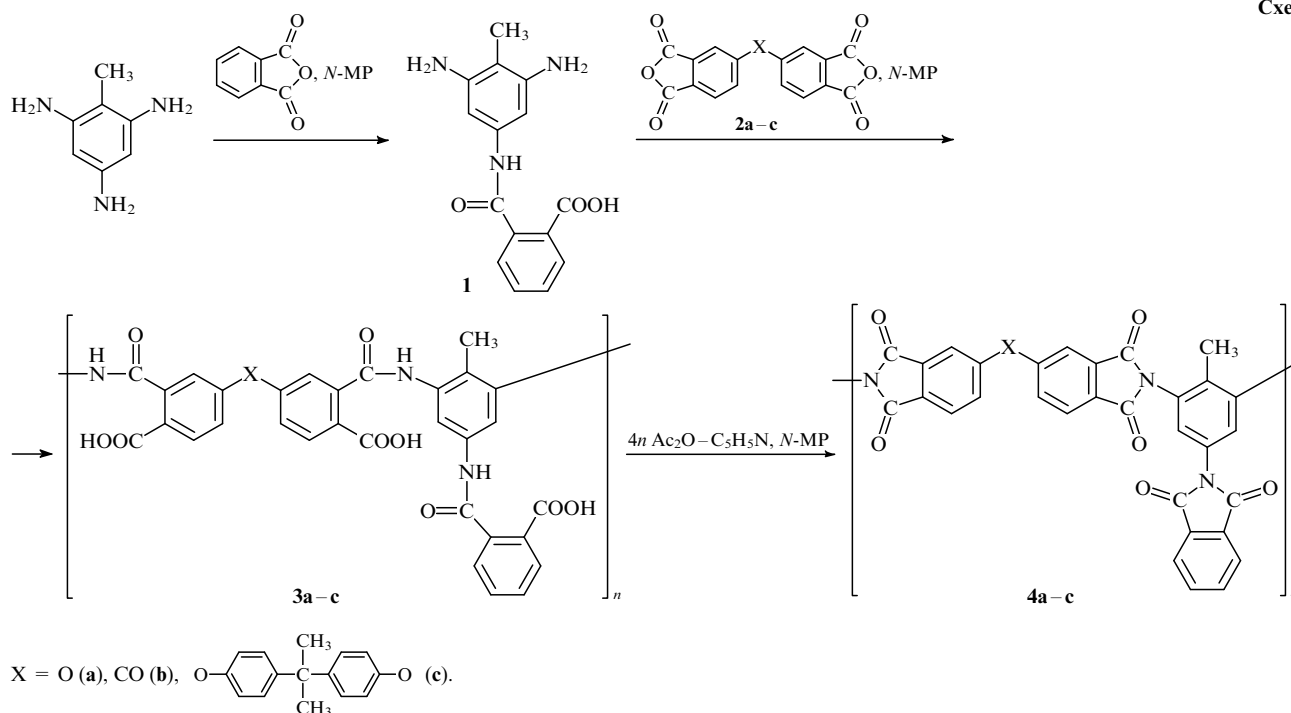
Среди продуктов частичного или полного восстановления ТНТ наибольший интерес представляет ТАТ. Методом селективного полиацилирования^{71–74} на основе ТАТ были синтезированы фталимидозамещенные ПИ.⁷⁵

Синтез фталимидозамещенных ароматических ПИ включает обработку ТАТ эквимольным количеством фталевого ангидрида, что приводит к смеси моно-, бис- и трис(*o*-карбоксibenзоил)замещенных производных ТАТ с преимущественным образованием монопроизводного **1**, что обусловлено уменьшением активности аминогрупп, оставшихся свободными после моноацилирования.⁷⁶

Необходимо отметить, что поскольку в ТАТ аминогруппы находятся в *meta*-положении друг к другу, то взаимодействие свободных аминогрупп с карбонильными группами заместителя у ацилированной аминогруппы затруднено по сравнению с таковыми в продукте взаимодействия бис-*o*-фенилендиамина с фталевым ангидридом.⁷³

С целью получения изомерных поли-*o*-карбоксиамидов **3a–c** (ПКА), содержащих боковые *o*-карбоксибензамидные группы, продукт ацилирования ТАТ фталевым ангидридом (смесь изомеров) был обработан эквимольным количеством диангидридов ряда ароматических тетракарбоновых кислот **2a–c** (3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (**2a**), 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (**2b**) и 2,2-бис-[(3,4-дикарбоксифенил)фенокси]пропана (**2c**)) при комнатной температуре в среде *N*-МП. Процесс полиацилирования может быть осложнен химической неоднородностью продуктов моноацилирования ТАТ: бис(*o*-карбоксибензоил)триаминотолуол может вызывать обрыв полимерной цепи, в то

Схема 4



время как неацелированный ТАТ способствует образованию разветвленных и даже «сшитых» структур. Тем не менее при синтезе ПКА **3a–c** с боковыми *o*-карбоксбензамидными заместителями образуются гомогенные реакционные растворы (схема 4).

Для получения фталимидозамещенных полиимидов **4a–c** соответствующие ПКА **3a–c** обрабатывают смесью пиридин–уксусный ангидрид (1:1),⁷⁷ взятой в четырехкратном избытке. Смесью добавляют к раствору поликарбоксиамидов в *N*-МП при комнатной температуре, после чего температуру реакции увеличивают до 100–110°C и реакционную массу выдерживают при этой температуре в течение 4 ч. Реакция протекает гомогенно и приводит к образованию ПИ **4a–c** с приведенной вязкостью ($\eta_{\text{пр}}$) ~0.3 дЛ·г^{–1} и молекулярной массой ~ (22–105)·10³.

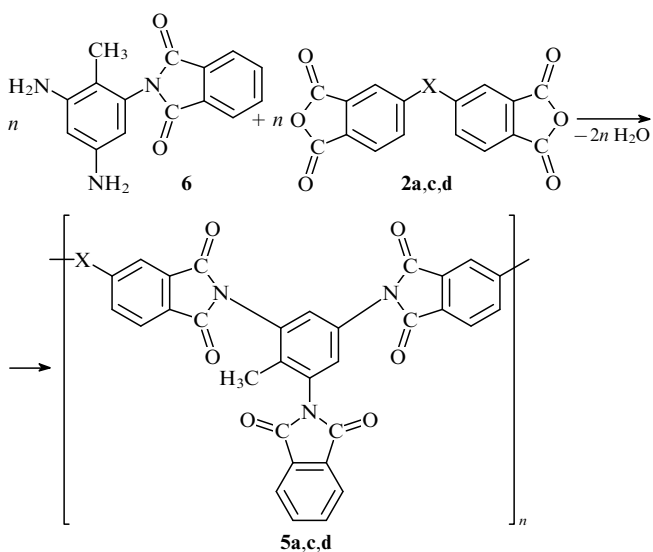
Данные ИК-спектроскопии подтверждают наличие имидной структуры у полученных ПИ (максимумы поглощения в областях 720, 1370, 1720 и 1780 см^{–1}) и отсутствие (в пределах точности метода) незациклизованных звеньев.

Все синтезированные ПИ хорошо растворяются в *N*-МП, ДМФА и смеси тетрагидрофуран:фенол (3:1). Хорошая растворимость ПИ обусловлена наличием у них метильных и фталимидных заместителей и изомерией звеньев этих полимеров.

Температуры размягчения ($T_{\text{разм}}$) ПИ **4a–c**, определенные методом термомеханического анализа, и температуры, при которых происходит 10%-ная потеря массы образца ($T_{10\%}$), найденные методом динамического термогравиметрического анализа (ТГА), равны 270–360 и 400–450°C соответственно.

Для получения ароматических ПИ наряду с легко окисляющимся свободным основанием ТАТ применяют стабильный мономер ТАТ·3HCl. При использовании этого мономера в синтезе ПИ его сначала превращают в свободное основание. С этой целью суспензию ТАТ·3HCl обрабатывают пиридином (при этом исходный продукт переходит в раствор), после чего все последующие операции осуществляют в соответствии с процедурой синтеза ПИ из свободного основания ТАТ (см. схему 4).

Полиимиды **5a,c,d** близкого, но более упорядоченного строения, были получены при взаимодействии 2,4-диамино-6-фталимидотолуола (**6**) с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот **2a,c,d**.³⁶



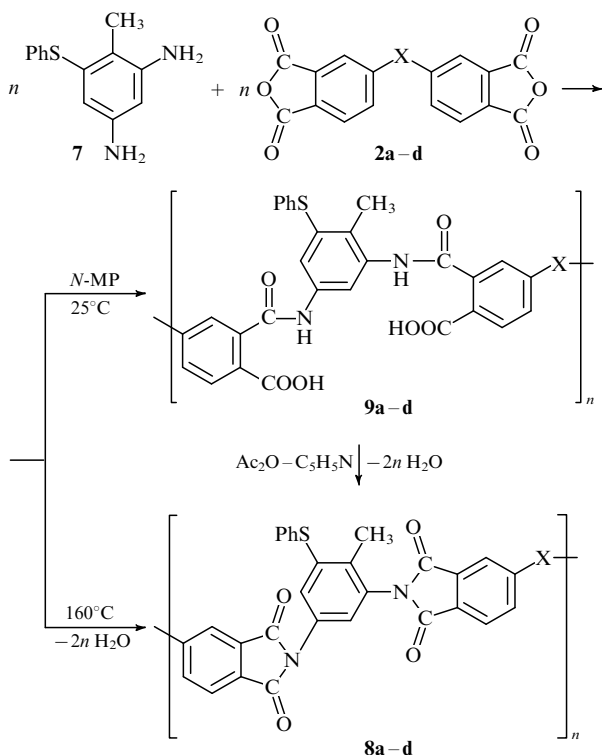
Синтез ПИ **5** осуществляют в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в *m*-крезоле с использованием хинолина в качестве катализатора. Реакция протекает в гомогенных условиях и приводит к продуктам, которые не содержат (по данным ИК-спектроскопии) незациклизованных фрагментов. Все синтезированные ПИ растворимы в *N*-МП, *m*-крезоле, бутиролактоне. Полиимид **5c** растворяется не только в упомянутых выше растворителях, но и в ТГФ, хлороформе и циклогексаноне, а ПИ **5d** — еще и в ацетоне. Причиной этого является наличие в структуре ПИ **5c,d** фталимидных и метильных заместителей, *m*-фенилено-

вых фрагментов и «шарнирных» гексафторизопротилоиденовых групп.

Согласно данным термомеханического анализа, $T_{\text{разм}}$ полимеров **5a,c,d** составляет 275–350°C, а $T_{10\%} = 415\text{--}465^\circ\text{C}$ (данные ТГА на воздухе при скорости нагрева 4.5 град·мин⁻¹). Сравнение свойств ПИ на основе диамина **6**, синтезированного по схемам 2 и 3, показывает, что их термические свойства и растворимость несколько отличаются друг от друга. Это, по-видимому, связано с различным изомерным составом ПИ.

Реакцию 3,5-диамино-2-метилдифенилсульфида (**7**) с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот **2a–d** осуществляют по следующей схеме (схема 5):

Схема 5



R = O (a), CO (b), OC₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄O (c), C(CF₃)₂ (d).

Для синтеза ПИ **8a–d** были использованы два подхода: 1) взаимодействие диамина **7** с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот при комнатной температуре в *N*-МП с образованием ПКА **9a–d** и последующей имидизацией этих полимеров под действием смеси пиридин–уксусный ангидрид (1 : 1) и 2) высокотемпературная (160°C) полициклоконденсация исходных мономеров в *m*-крезоле с использованием хинолина в качестве катализатора.

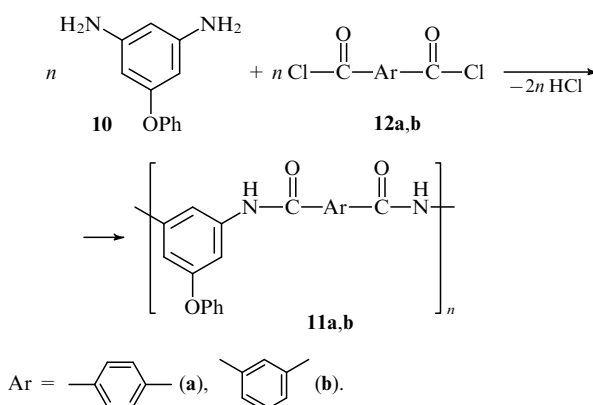
Практически во всех случаях ПИ **8a–d**, полученные в *m*-крезоле, характеризуются более высокими значениями $\eta_{\text{пр}}$ по сравнению с полимерами такого же строения, синтезированными в *N*-МП. Например, ПИ **8c**, полученный в *m*-крезоле и *N*-МП, имеет $\eta_{\text{пр}} = 0.80$ и 0.30 дл·г⁻¹ соответственно.

Отличительным свойством рассматриваемых ПИ является их хорошая растворимость в *N*-МП, ДМФА, *m*-крезоле. Полиимид **8d** растворим также в ТГФ, циклогексаноне, хлороформе, дихлорметане и даже в ацетоне. Одним из факторов, определяющих хорошую растворимость ПИ **8**, является наличие у них фенилтиозаместителей, что согласуется с данными, представленными в работах ^{78–80}.

При изучении влияния метильных заместителей на свойства ПИ путем сравнения свойств полимеров на основе 3,5-диамино-2-метилдифенилсульфида (**7**) и 3,5-диамино-

дифенилсульфида было найдено, что метилзамещенные ПИ характеризуются повышенной растворимостью. Температуры размягчения синтезированных метилзамещенных ПИ составляют 250–285°C, что несколько выше чем у соответствующих ПИ без метильных групп. Температуры деградации метилзамещенных ПИ, напротив, ниже (310–370°C), чем у ПИ без метильных групп.¹⁴

Большое внимание было уделено также синтезу гетероцепных полимеров, не содержащих метильных групп, и особенно синтезу полимеров на основе ароматических диаминов, содержащих феноксизаместитель, который благотворно влияет на растворимость ароматических конденсационных полимеров.^{78–85} Так, на основе 3,5-диаминодифенилового эфира (**10**) были получены полиамиды **11a,b** (ПА). (Отдельные ароматические ПА широко известны благодаря хорошим термическим и механическим свойствам.^{86–88}) Для синтеза этих ПА были использованы дихлорангидриды терефталовой (**12a**) и изофталевой (**12b**) кислот.^{89,90}



Для получения ПА **11a,b** были использованы два подхода: 1) низкотемпературная поликонденсация в *N*-МП^{86,90} и 2) низкотемпературная поликонденсация в хлороформе в присутствии триэтиламина в качестве акцептора HCl.^{86–90}

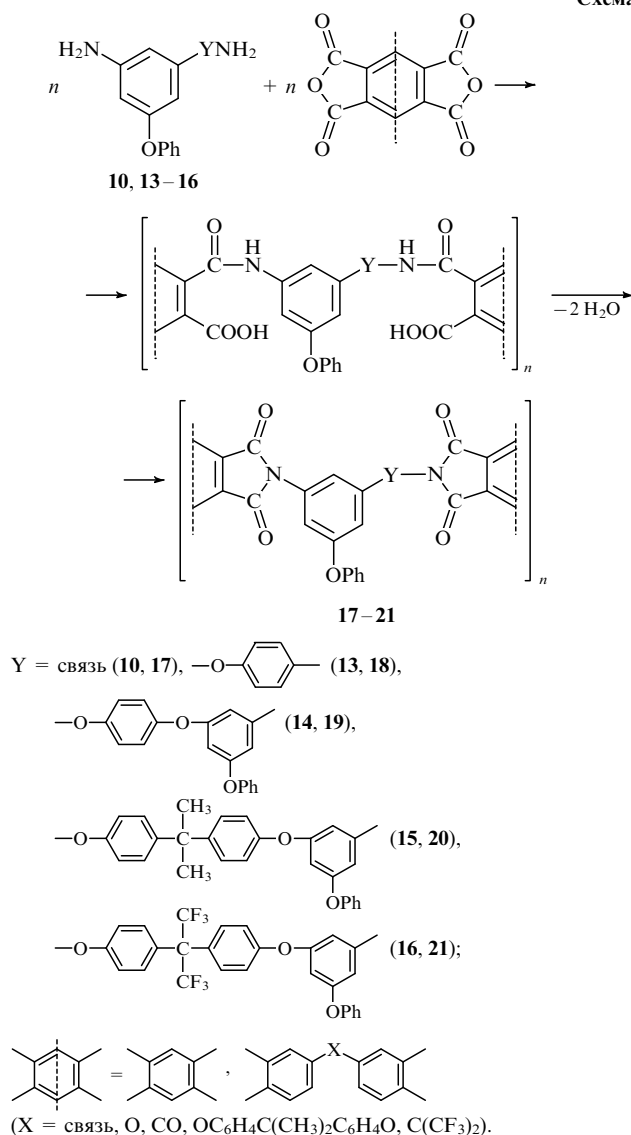
Полиамиды **11a,b** хорошо растворяются в органических растворителях (*N*-МП, диметилацетамиде (ДМАА), ДМФА, *m*-крезоле и т.д.) и имеют температуру деградации 350–400°C. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с более ранними публикациями по ароматическим ПА, содержащим феноксизаместители.^{80,83} Температуры стеклования синтезированных ПА (236–275°C) ниже, чем температуры стеклования незамещенных ПА соответствующей структуры,^{86,87} что указывает на пластифицирующее влияние феноксизаместителей на эти ПА.

Значительное внимание было уделено также получению ПИ с ароматическими заместителями. Интерес к замещенным ПИ обусловлен плохой перерабатываемостью незамещенных ПИ.^{26–30,91,92} Среди ПИ, содержащих ароматические заместители, наиболее известными являются феноксизамещенные полимеры. Такие ПИ были получены^{58–61,90,93,94} действием на феноксизамещенные амины **10**, **13–16** диангидридами тетракарбоновых кислот в соответствии со схемой 6.

Синтез ПИ **17–21** может быть осуществлен тремя способами:⁹⁵ 1) низкотемпературной поликонденсацией в *N*-МП с последующей каталитической имидизацией образующихся ПКА в реакционном растворе в присутствии смеси пиридин–уксусный ангидрид (1 : 1); 2) высокотемпературной поликонденсацией в *N*-МП с использованием азеотропобразующих соединений; 3) высокотемпературной поликонденсацией в *m*-крезоле, катализируемой изохинолином.

Сравнение ПИ, полученных тремя различными методами, показывает, что почти во всех случаях образуются высокомолекулярные полимеры.

Схема 6



Полиимиды **17**, **18**, за исключением ПИ на основе диангида пиромеллитовой кислоты, растворимы в *N*-МП, *m*-крезоле и смеси трихлорэтан–фенол, что указывает на положительное влияние феноксизаместителей на растворимость полимеров. Значения $\eta_{\text{пр}}$ для растворов этих полимеров в *N*-МП равны 0.30–0.83 дЛ·г^{–1} (M_w до 48 000). Некоторые ПИ демонстрируют хорошие пленкообразующие свойства. Температуры размягчения ($T_{\text{разм}} = 180$ – 380°C) и деструкции ($T_{10\%} = 500$ – 550°C) полимеров **17**, **18** существенно отличаются друг от друга.

Полимеры **17** на основе 3,5-диаминодифенилового эфира (**10**) можно рассматривать как аналоги ПИ на основе *m*-фенилендиамин. Сравнение свойств этих двух групп полимеров показывает, что присутствие феноксизаместителей приводит к увеличению растворимости и уменьшению температуры стеклования полимеров, т.е. фенокси группы ведут себя как химические пластификаторы. Этот вывод находится в соответствии с данными работ^{78–84, 96–101}.

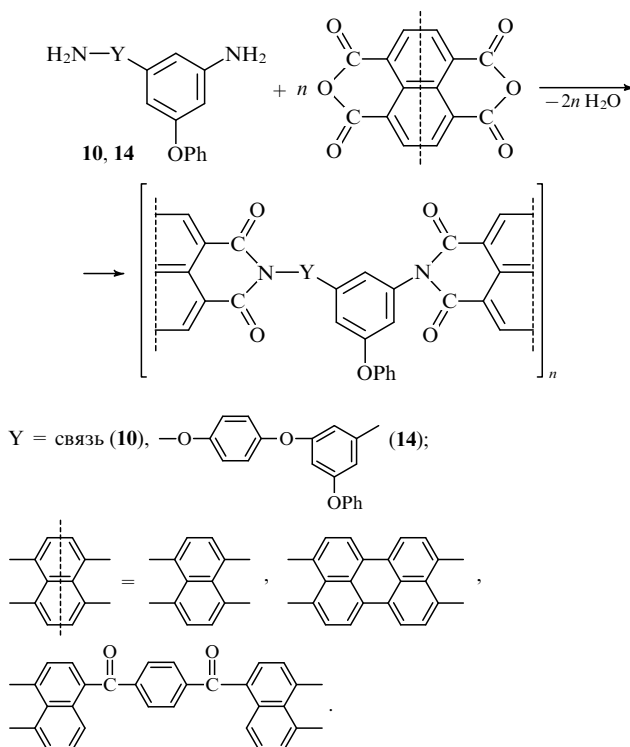
Полиимиды **19–21** имеют $\eta_{\text{пр}} = 0.22$ – 1.00 дЛ·г^{–1} (*N*-МП) и M_w до 77 000 (*N*-МП, седиментационный метод). Эти полимеры, за исключением полипиромеллитимида, растворимы в органических растворителях. Некоторые из них образуют пленки. Полимеры **19–21**, полученные в соответствии со схемой 6, имеют низкие температуры размягчения (165– 213°C) и высокие температуры деструкции

($T_{10\%} = 470$ – 550°C), что предопределяет возможность их переработки в изделия безрастворными методами.

Сравнение свойств этих ПИ показывает, что лучшей растворимостью обладают полимеры **19** на основе бис(3-амино-5-фенокси)дифениловых эфиров бисфенолов, некоторые из них растворимы даже в циклогексаноне. Они характеризуются самыми низкими значениями $T_{\text{разм}}$.

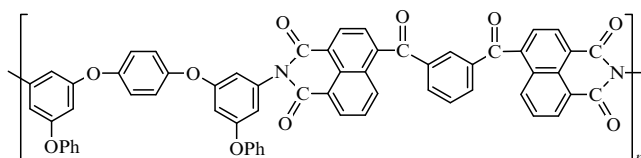
Наряду с ПИ, содержащими пятичленные имидные циклы, синтезированы ПИ с шестичленными нафтилимидными циклами (полинафтилимиды и полипериленимиды), которые, как известно, являются более гидролитически и термически устойчивыми по сравнению с полинафтилимидами.^{102–105}

Синтез феноксизамещенных полинафтилимидов и полипериленимидов^{90, 106} был осуществлен следующим образом:



Все реакции были проведены в условиях высокотемпературной поликонденсации в фенольных растворителях (*m*-крезол, *m*- или *n*-хлорфенолы) с использованием бензоимидазола и/или бензойной кислоты в качестве катализатора. Процесс получения полимеров во всех случаях является гомогенным и приводит к образованию сильно окрашенных полимеров.

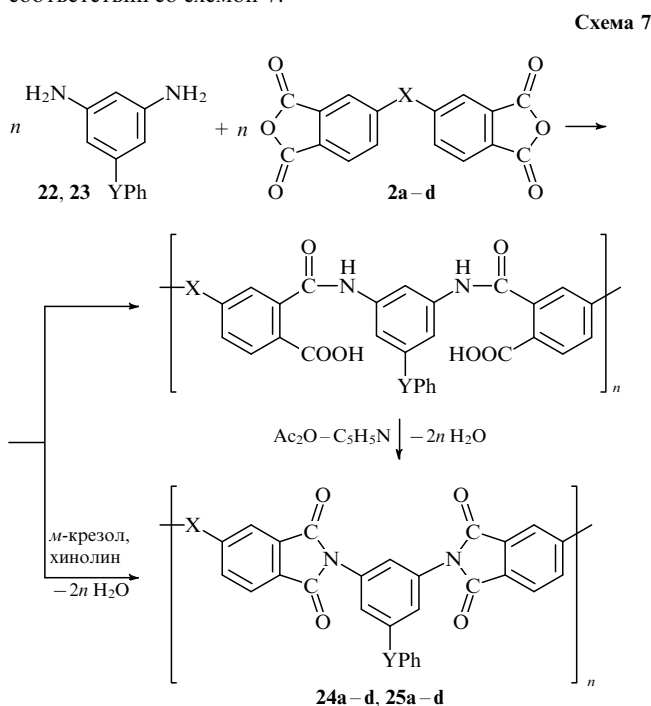
Некоторые из синтезированных полимеров отличаются хорошей растворимостью в органических растворителях и хорошими термическими свойствами. Так, полинафтилимид



растворим не только в *N*-МП и смеси трихлорэтан–фенол (3:1), но также в ДМФА, хлороформе и частично в ДМАА. Улучшенная растворимость этого полинафтилимида по сравнению с полимерами на основе тех же диангидридов и ароматических диаминов, не содержащих феноксизаместителей,^{105, 107} демонстрирует влияние структуры бис(3-амино-5-

феноксидифенилового эфира гидрохинона на растворимость полимеров.

Полиимиды, содержащие фенилтио- и фенилсульфонильные боковые группы^{62,94} были получены из диаминов **22**, **23** в соответствии со схемой 7.



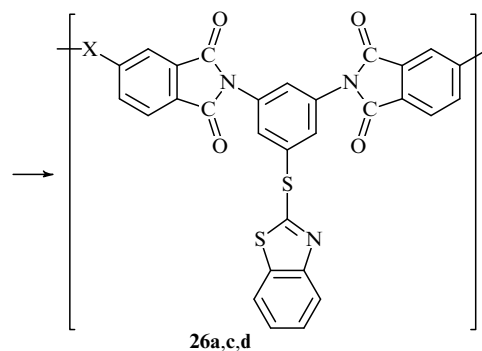
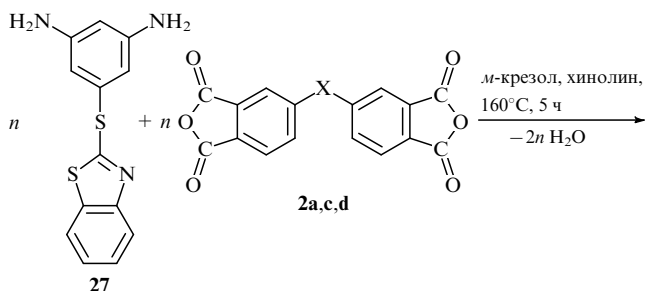
Y = S (**22**, **24**), SO₂ (**23**, **25**);

X = O (**a**), CO (**b**), OC₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄O (**c**), C(CF₃)₂ (**d**).

Полиимиды **25a-d** на основе 3,5-диаминодифенилсульфона (**23**) имеют меньшие значения $\eta_{\text{пр}}$ (0.25 дЛ·г⁻¹), чем ПИ **24a-d** на основе 3,5-диаминодифенилсульфида (**22**) (0.79–1.20 дЛ·г⁻¹). Это различие, по-видимому, обусловлено отрицательным влиянием электроноакцепторной фенилсульфонильной группы на реакционную способность аминогрупп.

Растворимость ПИ **24a-d** в органических растворителях сильно зависит от природы используемого диангирида. Значения $\eta_{\text{пр}}$ полимеров в *N*-МП являются достаточно высокими (0.79–1.20 дЛ·г⁻¹), а умеренные значения температур размягчения (210–250°C) сочетаются с высокими значениями (400–460°C) температур деструкции.

Полиимиды **26a,c,d**, содержащие бензотиазол-2-илтио- группы, были получены с помощью высокотемпературной полициклоконденсации диамина **27** с диангиридами **2a,c,d**, в *m*-крезоле.¹⁰⁸



X = O (**a**), OC₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄O (**c**), C(CF₃)₂ (**d**).

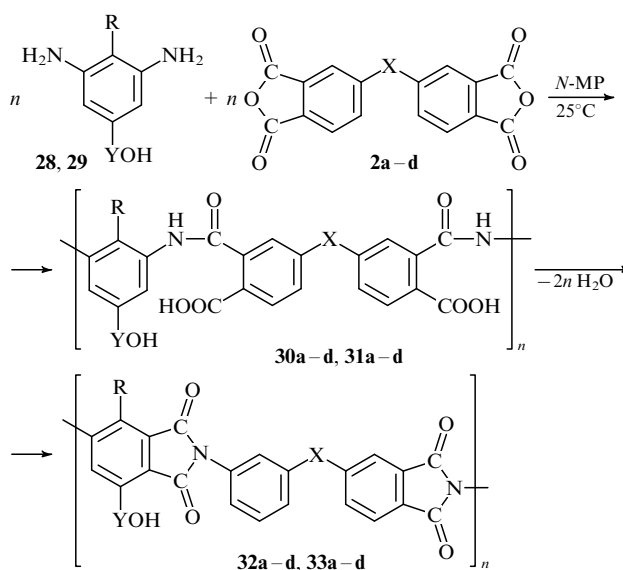
Во всех случаях синтез ПИ **26** протекает в гомогенных условиях. Полученные полимеры обладают $\eta_{\text{пр}} = 0.29–0.42$ дЛ·г⁻¹, $T_{\text{разм}} = 215–265^\circ\text{C}$ и $T_{10\%} = 325–400^\circ\text{C}$. Полимер **26a** растворим в *N*-МП, ПИ **26c** — в *N*-МП и ТГФ, а ПИ **26d** — в *N*-МП, ТГФ и хлороформе. Положительное влияние бензотиазол-2-ильных боковых групп на растворимость полимеров отмечено в работах^{109,110}.

Наряду с ПИ на основе производных ТНТ, не содержащих реакционноспособных заместителей, были получены ПИ с функциональными боковыми группами, прежде всего с гидроксильными группами.^{65,111}

В последние годы ПИ со свободными гидроксильными группами привлекают большое внимание исследователей^{112–119} в связи с возможностью образования водородных связей, приводящих к повышению температур стеклования полимеров, появлению растворимости в амидных растворителях и увеличению влагопоглощения.¹¹⁶

Следует отметить, что гидроксильные группы могут быть использованы в качестве реакционных центров для введения других боковых групп: ненасыщенных заместителей, способных образовывать «сшитые» структуры;¹¹⁷ хромофоров, сообщающих ПИ нелинейные оптические свойства,^{120–122} и термически нестабильных боковых групп, которые могут подвергаться термическому разложению с образованием нанопен, проявляющих низкую диэлектрическую проницаемость.^{123–125}

Полиимиды на основе 3,5-диамино-4'-гидроксидифенилового эфира (**28**), 2,6-диамино-4-гидрокситолуола (**29**) и



28, **30**, **32**: R = H, Y = —O—; **29**, **31**, **33**: R = CH₃, Y — связь;

X = O (**a**), CO (**b**), OC₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄O (**c**), C(CF₃)₂ (**d**).

диангидридов тетракарбоновых кислот **2a–d** были получены в две стадии.

Первая стадия синтеза состоит в получении ПКА **30a–d** и **31a–d** в *N*-МП в мягких условиях (25°C). Для предотвращения ацилирования гидроксильных групп вторую стадию — полициклизацию ПКА — проводят без использования смеси пиридин — уксусный ангидрид. После добавления в реакционную смесь толуола (для азеотропной отгонки воды) температуру реакции увеличивают до $180 \pm 10^\circ\text{C}$ и раствор выдерживают в течение 6 ± 1 ч. Следует отметить, что этот метод синтеза ПИ в последнее время нашел широкое применение.^{95, 126} Для всех диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот **2a–d** реакции циклизации ПКА **30a–d** и **31a–d** являются гомогенными и приводят к образованию ПИ **32a–d** и **33a–d** с умеренными вязкостными характеристиками ($\eta_{\text{пр}} = 0.28–0.80$ дл·г^{–1}) и высокими степенями циклизации.

Все синтезированные ПИ являются аморфными полимерами с температурами стеклования $223–369^\circ\text{C}$, что характерно для гибкоцепных ПИ, и температурами деградации $378–439^\circ\text{C}$. Они хорошо растворимы в органических растворителях, причем наилучшей растворимостью обладают ПИ на основе диангидрида **2d**.

Увеличению растворимости ПИ способствует также введение в их макромолекулы алкоксильных заместителей. Известно, что наличие метоксизаместителей в макромолекулах ПИ повышает их растворимость в органических растворителях.⁹⁶ Для получения метоксизамещенных ПИ был использован 3,5-диаминоанизол.⁴⁶

Синтез ПИ **34a–c** был осуществлен путем взаимодействия 3,5-диаминоанизола с диангидридами **2a,b** и диангидридом пиромеллитовой кислоты (**35**) по трем разным методикам:^{90–92} низкотемпературной конденсацией 3,5-диаминоанизола с диангидридами тетракарбоновых кислот в амидных растворителях с последующей термической (путь 1) или каталитической (путь 2) имидизацией в присутствии смеси пиридин — уксусный ангидрид (1:1) образующихся ПКА или в результате высокотемпературной ($150–180^\circ\text{C}$) конденсации в *m*-крезоле в присутствии катали-

затора (хинолина, изохинолина или бензойной кислоты) (путь 3).

Реакцию 3,5-диаминоанизола с диангидридами тетракарбоновых кислот в амидных растворителях (например, в *N*-МП) проводят при комнатной температуре. Процесс протекает в гомогенной системе с образованием ПКА, имеющих относительно высокую $\eta_{\text{пр}}$ ($0.47–1.12$ дл·г^{–1}).

Ввиду того что при каталитической имидизации удается получить ПИ, обладающие лучшей растворимостью по сравнению с полимерами, которые были синтезированы твердофазным методом,⁹⁶ этот метод представляет наибольший интерес. Каталитическую имидизацию осуществляют путем добавления смеси пиридин — уксусный ангидрид к раствору форполимера и последующего перемешивания кипящей реакционной смеси в течение нескольких часов. Во всех изученных случаях имидизация сопровождается осаждением полимера из реакционной массы в виде набухшего геля. Следует отметить, что это не препятствует циклизации *o*-карбоксамидных фрагментов в имидные (степень конверсии — высокая).

Полипиромеллитимид **34c** не размягчается вплоть до температуры разложения. Температуры размягчения полиимидов **34a,b** составляют соответственно 300 и 310°C .

Теплостойкость синтезированных ПИ уменьшается в зависимости от структуры центрального фрагмента диангидрида кислоты в следующем порядке: **34c** > **34b** > **34a**. Это согласуется с общепринятыми представлениями о соотношении структуры полимеров с их теплостойкостью.^{127, 128}

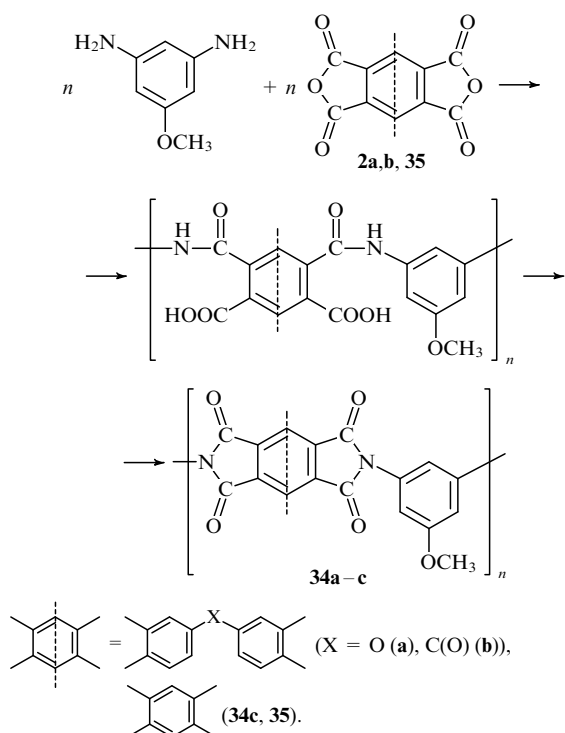
При изучении термостойкости синтезированных ПИ методом динамического ТГА (воздух, скорость нагрева $4.5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$) было показано, что $T_{10\%}$ полимера мало зависит от его структуры. Для всех изученных ПИ $T_{10\%}$ составляет $\sim 400^\circ\text{C}$. Относительно низкая термостойкость полимеров **34a–c** может быть обусловлена наличием в их структуре метоксигрупп.

Полиимиды **34b,c** не растворяются ни в амидных (включая *N*-МП), ни в каких-либо других растворителях, только ПИ **34a** растворим в *m*-крезоле и смеси трихлорэтан — фенол (3:1). По-видимому, «шарнирные» группы оказывают большее влияние на растворимость полимеров, чем метоксизаместители.

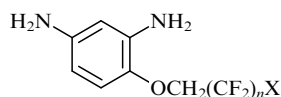
Благодаря хорошей растворимости полимера **34a** в фенольных растворителях из его растворов были получены практически бесцветные пленки с прочностью на разрыв 114 МПа (при 25°C) и удлинением при разрыве 9%.

Попытка синтезировать ПИ **34a** методом высокотемпературной конденсации в *m*-крезоле оказалась менее успешной, несмотря на то, что синтез протекает в гомогенной среде. Значения $\eta_{\text{пр}}$ полученного таким путем полимера **34a** были значительно ниже, чем у соответствующего полимера, полученного в результате каталитической циклизации ПКА.

Большой интерес представляют также полимеры с перфторалкильными боковыми группами.^{49–51} Эти полимеры нашли широкое применение в аэрокосмической технике и электронике вследствие их высокой термостойкости, механической прочности и хороших электроизоляционных свойств.^{129–133} В этих технологических областях существует также потребность в прозрачных ПИ (для покрытия солнечных батарей) и в ПИ, обладающих низкой диэлектрической постоянной (для уменьшения времени задержки в электрических цепях). Оптоэлектронная промышленность нуждается в ПИ с прозрачностью в области длин волн, превышающих длину волны видимого света, и с контролируемым индексом рефракции. Одним из наиболее эффективных подходов к синтезу таких ПИ является введение фтора в полиимидные материалы.^{134–136} Широко используется также метод введения боковых фторалкоксигрупп в исходные мономеры.



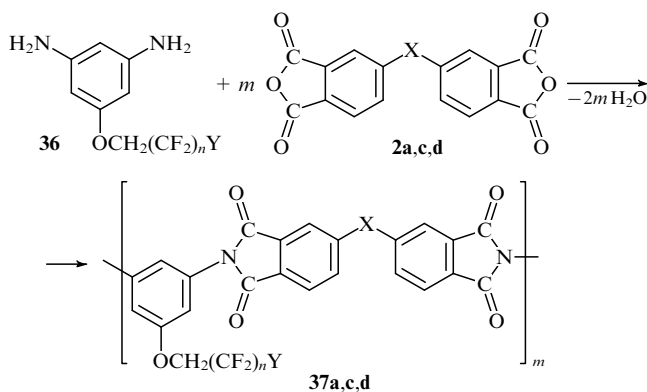
В работе¹³⁷ описан синтез фторированных ПИ на основе диаминов общей формулы



X = F: $n = 3, 6, 7$; X = H: $n = 10$.

Однако значения $\eta_{\text{пр}}$ у синтезированных таким путем полимеров были относительно низкими и уменьшались с увеличением длины фторалкоксигруппы, что могло быть вызвано двумя причинами: 1) уменьшением нуклеофильной реакционной способности фторированных диаминов из-за наличия электроноакцепторных фторалкоксильных групп; 2) стерическим экранированием аминогруппы, расположенной в *орто*-положении к объемной фторалкоксигруппе. Это стимулировало поиск новых путей синтеза фторированных ПИ.

Новые представители таких ПИ были синтезированы из перфторалкоксизамещенных *m*-фенилендиаминов **36**, полученных на основе ТНТ, и диангидридов различных ароматических тетракарбоновых кислот.^{51–54}



Y = F: $n = 1$; Y = H: $n = 2, 4, 6$;

X = O (a), $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ (c), $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ (d).

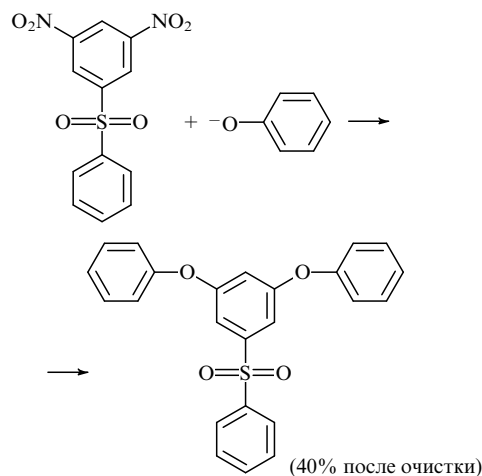
Реакцию проводят в *m*-крезоле в присутствии изохинолина при 160°C в течение 5 ч. Гомогенные условия синтеза обеспечивают получение ПИ, полностью растворимых в *N*-МП. Такие ПИ в зависимости от структуры могут растворяться и в других органических растворителях. Так, полимеры **37c** растворимы в хлорированных растворителях, но не растворимы в ацетоне; а ПИ **37d** растворимы в ацетоне, но не растворимы в хлорированных углеводородах. Хорошая растворимость ПИ **37** объясняется присутствием в их структуре боковых перфторалкоксигрупп, мостиковых групп^{96, 136} и их аморфной структурой (данные рентгеноструктурного анализа).

Практически все ПИ **37** являются высокомолекулярными соединениями; их $T_{\text{разм}}$ составляют 155–265°C (определены методом термомеханического анализа), а $T_{10\%}$ — 400–430°C, что несколько выше, чем у метоксизамещенных ПИ **35**. Следует отметить, что $T_{\text{разм}}$ полимеров **37** уменьшается с увеличением длины фторалкоксигруппы. Из растворов ПИ **37** в ТГФ были отлиты бесцветные, прочные, эластичные пленки. Прессованием этих ПИ при температуре, на 100°C превышающей $T_{\text{разм}}$, и давлении 10 МПа были получены желтоватые прозрачные образцы. Полимеры **37** демонстрируют относительно низкие индексы рефракции (RI) и диэлектрические константы (ϵ), что находится в хорошем соответствии с известными результатами.^{124, 137}

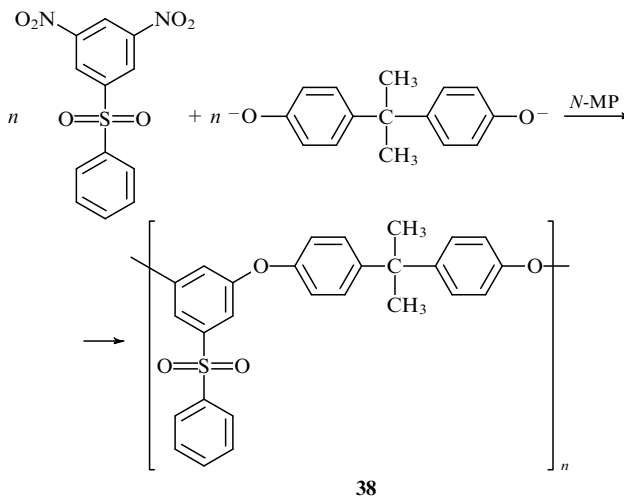
2. Ароматические простые олиго- и полиэфир

Реакции ароматического нуклеофильного нитрозамещения могут быть использованы для получения ароматических полиэфиров,^{24, 25, 138} хотя примеров таких реакций очень немного.¹³⁸ Большой проблемой при получении полиэфиров из моноядерных динитросоединений является пассивация второй нитрогруппы после того, как в реакцию с нуклеофилом вступит первая, и то что активаторы нитрогрупп обычно находятся в *орто*- и *пара*-положениях к ним. Поэтому представляется интересным исследование возможности использования 3,5-динитродифенилсульфона (моноядерного соединения на основе ТНТ, содержащего электроноакцепторный активатор в *мета*-положении по отношению к нитрогруппам) для получения ароматических полиэфиров.⁹⁰

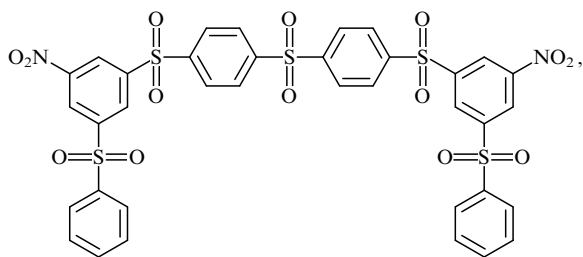
Модельная реакция 3,5-динитродифенилсульфона с фенолом была проведена в *N*-МП при 150°C в течение 6 ч.



В таких же условиях был осуществлен синтез полиэфира **38** на основе 3,5-динитродифенилсульфона и бисфенола А.



Несмотря на то что полученный простой полиэфир является низкомолекулярным ($n = 5$, $M_n = 1900$, $M_w = 2600$), на этом примере была продемонстрирована возможность получения полиэфиров из моноядерных динитросоединений, содержащих активатор в *мета*-положении по отношению к нитрогруппам, что подтверждает более ранние данные.¹³⁹ Представляется целесообразным использовать в качестве мономера в синтезе высокомолекулярных простых полиэфиров динитросоединение



являющееся продуктом взаимодействия 4,4'-димеркаптодифенилсульфида с двукратным мольным количеством 3,5-динитродифенилсульфона и последующего окисления сульфидных групп до сульфонильных.

IV. Заключение

Разработка конденсационных мономеров и полимеров на основе ТНТ и его производных позволяет решить две различные проблемы — утилизацию ТНТ и создание дешевых и доступных ПИ с улучшенной перерабатываемостью в изделия.

Учитывая рост интереса к дендритным полимерам в течение двух последних десятилетий,^{140–151} можно предположить, что в дальнейшем химия мономеров и полимеров на основе ТНТ будет развиваться по пути получения таких полимеров. Следует отметить, что ТАТ является идеальным трифункциональным «ядром» для синтеза новых представителей дендритных ПА и ПИ. В качестве тетрафункционального «ядра» для получения дендритных ПА и ПИ может быть использован 1,4-бис(3,5-диаминофенокси)бензол.

Производные ТНТ, являющиеся мономерами типа А₂Б,^{152,153} могут найти применение и в синтезе сверхразветвленных полимеров.^{154–157} В частности, 3,5-диамино-4'-карбоксидифениловый эфир может быть использован для получения сверхразветвленных ароматических ПА, содержащих периферийные аминогруппы, тогда как 3,5-динитро-4'-гидроксидифениловый эфир перспективен для получения сверхразветвленных простых ароматических полиэфиров с использованием реакции ароматического нуклеофильного нитрозамещения.

Новая архитектура этих полимеров определяет их новые свойства, что в свою очередь открывает новые области их применения.

Обзор написан при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант № 419).

Литература

1. Х.Ли, Д.Стоффи, К.Невилл. В кн. *Новые линейные полимеры*. Химия, Москва, 1972. С. 280
2. А.Г.Фрейзер. *Высокопрочные полимеры*. Химия, Москва, 1971. С. 294
3. В.В.Коршак. *Термостойкие полимеры*. Наука, Москва, 1969. С. 411
4. R.T.Cotter, M.Matzner. В кн. *Ring-Forming Polymerization. Pt. B-2*. Academic Press, New York, 1972. P. 568
5. In *Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers*. (Ed. Z.Yedlinski). Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1977. P. 156
6. P.E.Cassidy. In *Thermally Stable Polymers*. Marcel Dekker, New York, 1980. P. 163
7. J.P.Critchley, W.W.Wright. In *Heat-Resistant Polymers*. Plenum Press, New York, 1983. P. 259
8. К.У.Бюллер. В кн. *Тепло- и термостойкие полимеры*. Химия, Москва, 1984. С. 1056
9. R.R.Luise. In *Applications of High Temperature Polymers*. CRC Press, New York, 1996. P. 272

10. *Мономеры для поликонденсации*. (Под ред. В.В.Коршака). Мир, Москва, 1976. С. 632
11. Г.Шнелл. *Химия и физика поликарбонатов*. Химия, Москва, 1967
12. В.В.Коршак, А.Л.Русанов, С.Х.Фидлер, Д.С.Тугуши, Р.Г.Какауридзе, Ю.Н.Маргалитадзе, С.Н.Зиновьев. *Пластмассы*, (10), 28 (1984)
13. Э.Р.Кехарсаева, Е.Б.Шустов, А.К.Микитаев, В.Т.Дорофеев. *Пластмассы*, (2), 9 (1985)
14. В.В.Коршак, А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **58**, 1006 (1989)
15. А.Л.Русанов. В кн. *Химия и технология высокомолекулярных соединений*. Т. 26. (Итоги науки и техники). Изд-во ВИНТИ, Москва, 1990. С. 3
16. A.L.Rusanov. *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 589 (1994)
17. В.А.Тартаковский, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, А.Х.Шахнес, А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, А.М.Андреевский. *Конверсия*, 7 (1994)
18. V.A.Tartakovsky, S.A.Shevelev, M.D.Dutov, A.Kh.Shakhnes, A.L.Rusanov, L.G.Komarova, A.M.Andrievsky. In *Conversion Concepts for Commercial Applications and Disposal Technologies of Energetic Systems. (NATO ASI Series)*. (Ed. H.Krause). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1997. P. 137
19. V.A.Tartakovsky, S.A.Shevelev, A.L.Rusanov. In *Proceedings of the 218th ACS National Meeting*. New Orleans, LA, 1999. P. 27
20. S.A.Shevelev, V.A.Tartakovsky, A.L.Rusanov. In *Combustion of Energetic Materials*. (Eds K.K.Kuo, L.T.DeLuca). Begell House, New York, 2002. P. 62
21. A.L.Rusanov, L.G.Komarova, M.P.Prigozhina, V.A.Tartakovsky, S.A.Shevelev, M.D.Dutov. In *Combustion of Energetic Materials*. (Eds K.K.Kuo, L.T.DeLuca). Begell House, New York, 2002. P. 1031
22. A.L.Rusanov, L.G.Komarova, V.A.Tartakovsky, S.A.Shevelev. In *Recent Progress in Polycondensation*. (Ed. T.Matsumoto). Research Signpost, Kerala, 2002. P. 117
23. В.Л.Збарский, В.Ф.Жилин. В кн. *Толуол и его нитропроизводные*. Эдиториал, Москва, 2000. С. 165
24. T.Takekoshi. *Polym. J.*, **19**, 191 (1987)
25. А.Л.Русанов, Т.Такекоши. *Успехи химии*, **60**, 1449 (1991)
26. Н.А.Адрова, М.И.Бессонов, Л.А.Лайус, А.П.Рудаков. В кн. *Полиимиды — новый класс термостойких полимеров*. Наука, Ленинград, 1968. С. 211
27. М.И.Бессонов, М.М.Котон, В.В.Кудрявцев, Л.А.Лайус. В кн. *Полиимиды — класс термостойких полимеров*. Наука, Ленинград, 1983. С. 307
28. In *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. Vol. 1*. (Ed. K.Mittal). Plenum, New York; London, 1984. P. 3
29. In *Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. Vol. 2*. (Ed. K.Mittal). Plenum, New York; London, 1984. P. 617
30. В.В.Коршак, А.Л.Русанов, И.Батиров. В кн. *Новое в области термостойких полиимидов*. Дониш, Душанбе, 1986. С. 102
31. A.Mitchel, R.D.Sunner. In *Proceedings of the 24th Conference of ICT*. Karlsruhe, 1993. P. 38
32. A.L.Rusanov, V.A.Tartakovsky, S.A.Shevelev, V.I.Savchenko. In *Proceedings of Global Demilitarization Symposium and Exhibition*. Lexington, KY, 2002. P. 20
33. Е.Ф.Литвин, В.З.Шарф. *Росс. хим. журн.*, **44**, 90 (2000)
34. S.A.Shevelev, A.Kh.Shakhnes, B.I.Ugrak, S.S.Vorob'ev. *Synth. Commun.*, **31**, 2557 (2001)
35. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, С.А.Шевелев, А.Х.Шахнес, С.С.Воробьев. *Высокомолекулярные соединения*, **43B**, 1430 (2001)
36. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, С.А.Шевелев, В.И.Гулевская, А.Х.Шахнес, Е.Ф.Литвин, Л.М.Козлова, В.З.Шарф. *Высокомолекулярные соединения*, **44B**, 1276 (2002)
37. J.F.Bunnett, R.E.Zahler. *Chem. Rev.*, **49**, 273 (1951)
38. *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups. Vol. 1*. (Ed. H.Feuer). Wiley, New York, 1969
39. J.March. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structures. Vol. 3*. (Third Ed.). Wiley, New York, 1985
40. F.Terrier. *Chem. Rev.*, **82**, 77 (1982)

41. G.A. Artamkina, M.P. Egorov, I.P. Beletskaya. *Chem. Rev.*, **82**, 427 (1982)
42. С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2528 (1995)
43. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина. *Высокомол. соединения*, **44Б**, 2039 (2002)
44. W.E. Garner, C.L. Alberney. *Proc. Roy. Soc.*, **99**, 213 (1921)
45. Пат. 3035030 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **95**, 24518n (1981)
46. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, А.М.Трушкин, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина, А.М.Андреевский. *Высокомол. соединения*, **35Б**, 883 (1993)
47. A. Albert. *J. Chem. Soc.*, 244 (1942)
48. P.T. Izzo. *J. Org. Chem.*, **24**, 2026 (1959)
49. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev, O.Yu. Sapozhnikov, A.L. Rusanov. *Mendelev Commun.*, 69 (1998)
50. С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, М.А.Королев, О.Ю.Сапожников, А.Л.Русанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1667 (1998)
51. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev, O.Yu. Sapozhnikov, A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskiy. *Polym. Prepr. (ACS, Div. Polym. Chem.)*, **39** (2), 851 (1998)
52. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev, O.Yu. Sapozhnikov. *High Perform. Polym.*, **11**, 395 (1999)
53. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, А.А.Аскадский, В.В.Казанцева, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, М.А.Королев, О.Ю.Сапожников. *Высокомол. соединения*, **41А**, 1357 (1999)
54. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, A.A. Askadskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev, O.Yu. Sapozhnikov. In *Polyimides and High Performance Polymers*. (Eds M.J.M. Abadie, B. Sillion). Elsevier, Amsterdam, 2001. P. 89
55. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, M.A. Korolev, O.Yu. Sapozhnikov. In *Proceedings of the 7th International Conference on Polymers in Electronic Packaging*. McAfee, 2000. P. 1
56. С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе, О.В.Серушкина, М.А.Королев, А.Л.Русанов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 393 (1995)
57. S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze, O.V. Serushkina, A.L. Rusanov, A.M. Andrievskii. *Mendelev Commun.*, 157 (1995)
58. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, Т.С.Шевелева, А.А.Аскадский, К.А.Бычко, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе, О.В.Серушкина. *Высокомол. соединения*, **38А**, 1462 (1996)
59. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, Т.С.Шевелева, А.А.Аскадский, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе. *Высокомол. соединения*, **38Б**, 2060 (1996)
60. Пат. 2072350 РФ; *Chem. Abstr.*, **128**, 48636 (1998)
61. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, Т.С.Шевелева, А.А.Еськов, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе. *Высокомол. соединения*, **39А**, 1701 (1997)
62. А.Л.Русанов, М.П.Пригожина, Л.Г.Комарова, Т.С.Шевелева, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина. *Высокомол. соединения*, **41А**, 70 (1999)
63. С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 25 (1995)
64. Пат. 2062267 РФ; *Chem. Abstr.*, **126**, P89135 (1997)
65. M. Abadie, I. Izri, T.S. Sheveleva, A.L. Rusanov, L.G. Komarova, Ya.S. Vygodskii, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze. In *Proceedings of the 4th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Polymers*. Montpellier, 1996. P. 163
66. V.V. Rozhkov, A.M. Kuvshinov, V.I. Gulevskaya, I.I. Chervin, S.A. Shevelev. *Synthesis*, 2065 (1999)
67. А.С.Онищенко. *Диеновый синтез*. Изд-во АН СССР, Москва, 1963
68. А.Вассерман. *Реакция Дильса – Альдера*. (Под ред. Л.М.Когвана, О.Н.Темкина). Мир, Москва, 1968
69. O. Diels, K. Alder. *Liebigs Ann. Chem.*, **460**, 98 (1928)
70. J.G. Martin, R.K. Hill. *Chem. Rev.*, **61**, 537 (1961)
71. В.В.Коршак, А.Л.Русанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2518 (1968)
72. В.В.Коршак, А.Л.Русанов, Р.Д.Кацарава. *Высокомол. соединения*, **16А**, 722 (1974)
73. V.V. Korshak, A.L. Rusanov, I. Batirov, R.D. Katsarava, F.F. Nijazi. *Faserforsch. Textiltech. B*, **29**, 649 (1978)
74. В.В.Коршак, А.Л.Русанов, З.Б.Шифрина, Ю.Н.Маргалитадзе, С.Х.Фидлер, Б.Р.Лившиц, Т.В.Лекае. *Докл. АН СССР*, **289**, 367 (1986)
75. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина. *Высокомол. соединения*, **44Б**, 2228 (2002)
76. Д.А.Бочвар, И.В.Станкевич, В.В.Коршак, А.Л.Русанов. *Докл. АН СССР*, **184**, 95 (1969)
77. J.V. Bower, L.W. Frost. *J. Polym. Sci., A1: Gen. Pap.*, **1**, 3135 (1963)
78. J. de Abajo, E. Guizarro, F.J. Serna, J.G. de la Campa. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **24**, 483 (1986)
79. A. Meléndez, J. de la Campa, J. de Abajo. *Polymer*, **29**, 1142 (1988)
80. M.-A. Kakimoto, M. Yoneyama, Y. Imai. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **26**, 149 (1988)
81. H.R. Kricheldorf, Yu. Engelhardt. *Makromol. Chem.*, **190**, 2939 (1989)
82. H.R. Kricheldorf, Yu. Engelhardt. *Makromol. Chem.*, **191**, 2017 (1990)
83. H.R. Kricheldorf, B. Schmidt. *Macromolecules*, **25**, 5471 (1992)
84. H.R. Kricheldorf, B. Schmidt, R. Burger. *Macromolecules*, **25**, 5465 (1992)
85. T. Ichino, S. Sasaki, T. Matsuura, S. Nishi. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 323 (1990)
86. Л.Б.Соколов, И.Д.Герасимов, В.М.Савинов, В.К.Беляков. *Термостойкие ароматические полиамиды*. Химия, Москва, 1975. С. 253
87. P.W. Morgan. *Condensation Polymers: by Interfacial and Solution Methods*. Interscience, New York; London; Sidney, 1965
88. J. Preston. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 11*. (Second Ed.). (Ed. J.I. Kroschwitz). Wiley, New York, 1988
89. А.Л.Русанов, М.П.Пригожина, Л.Г.Комарова, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе. *Высокомол. соединения*, **42Б**, 880 (2000)
90. A.L. Rusanov, V.A. Tartakovskiy, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze, O.V. Serushkina, L.G. Komarova, M.P. Prigozhina, E.G. Bulychева, L.B. Elshina. *Polymer*, **41**, 5021 (2000)
91. C.E. Sroog. *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991)
92. В.В.Коршак, А.Л.Русанов, Г.В.Казаква, Н.С.Забельников, Г.С.Матвелашвили. *Высокомол. соединения*, **30А**, 1795 (1988)
93. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, T.S. Sheveleva, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze, O.V. Serushkina. *React. Funct. Polym.*, **30**, 279 (1996)
94. A.L. Rusanov, L.G. Komarova, T.S. Sheveleva, M.P. Prigozhina, S.A. Shevelev, M.D. Dutov, I.A. Vatsadze. *Macromol. Symp.*, **122**, 123 (1997)
95. A.L. Rusanov, E.G. Bulychева, G.S. Matvelashvili, G.V. Kazakova. *Polymer Prepr. (ACS, Div. Polym. Chem.)*, **35** (1), 370 (1994)
96. F.W. Harris, L.H. Lanier. *Structure-Solubility Relationships in Polymers*. (Eds F.W. Harris, R.B. Seymour). Academic Press, New York; San Francisco; London, 1977. P. 193
97. D.J. Kumar. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3439 (1984)
98. F.W. Harris, S.L.C. Hsu, C.C. Tso. *Polymer Prepr. (ACS, Div. Polym. Chem.)*, **31** (1), 342 (1990)
99. F.W. Harris, S.-H. Lin, F. Li, S.Z.D. Cheng. *Polymer*, **37**, 5049 (1996)
100. I.K. Spiliopoulos, J.A. Mikroyannidis. *Polymer*, **37**, 3331 (1996)
101. S. Tamai, W. Yamashita, A. Yamaguchi. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 971 (1998)
102. В.В.Коршак, А.Л.Русанов, И.Батиров. *Докл. АН СССР*, **240**, 88 (1978)
103. А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **61**, 815 (1992)
104. A.L. Rusanov. *Adv. Polym. Sci.*, **111**, 116 (1994)
105. А.Л.Русанов, Л.Б.Елшина, Е.Г.Булычева, К.Муеллен. *Высокомол. соединения*, **41А**, 7 (1999)

106. А.Л.Русанов, Е.Г.Булычева, Л.Б.Елшина, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе. *Высокомолекулярные соединения*, **42А**, 1287 (2000)
107. A.L.Rusanov, E.G.Bulycheva. In *Proceedings of the 2th European Technical Symposium on Polyimides and High Performance Polymers*. Montpellier, 1991. P. PI-12
108. А.Л.Русанов, Л.Г.Комарова, М.П.Пригожина, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, О.В.Серушкина. *Высокомолекулярные соединения*, **42Б**, 705 (2000)
109. A.E.Lozano, J.G.De la Campa, J.De Abajo, J.Preston. *Polymer*, **35**, 872 (1994)
110. J.A.Mikroyannidis. *Macromolecules*, **28**, 5177 (1995)
111. М.Абадие, И.Изри-Зинина, Т.С.Шевелева, Л.Г.Комарова, А.Л.Русанов, Я.С.Выгодский, С.А.Шевелев, М.Д.Дутов, И.А.Вацадзе. *Высокомолекулярные соединения*, **39А**, 922 (1997)
112. Q.Jin, T.Yamashita, K.Hori. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 503 (1994)
113. D.N.Khanna, W.H.Mueller. *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 954 (1989)
114. T.Omoto, K.Koseki, T.Yamaoka. *Macromolecules*, **23**, 4788 (1990)
115. Y.Oishi, M.Shirazaki, M.Kakimoto, Y.Imai. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **31**, 293 (1993)
116. T.M.Moy, J.E.McGrath. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 1903 (1994)
117. B.-C.Ho, Y.-S.Lin, Y.-D.Lee. *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1513 (1994)
118. M.Ueda, T.Nakayama. *Polym. Prepr. (ACS, Div. Polym. Chem.)*, **37** (1), 146 (1996)
119. H.-S.Yu, T.Yamashita, K.Horie. *Macromolecules*, **29**, 1144 (1996)
120. T.-A.Chen, A.K.-Y.Jen, Y.Cai. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7295 (1995)
121. T.-A.Chen, A.K.-Y.Jen, Y.Cai. *Macromolecules*, **29**, 535 (1996)
122. C.Samyn, T.Verbiest, A.Persoon. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1 (2000)
123. J.L.Hedrick, K.R.Carter, J.W.Labadie, R.D.Miller, W.Volksen, C.J.Hawker, D.Y.Yoon, T.P.Russell, J.E.McGrath, R.M.Briber. *Adv. Polym. Sci.*, **141**, 1 (1999)
124. А.Л.Русанов, Т.А.Стадник, К.Мюллен. *Успехи химии*, **68**, 760 (1999)
125. J.L.Hedrick, J.F.Labadie, W.Volksen, J.G.Hilborn. *Adv. Polym. Sci.*, **147**, 61 (1999)
126. T.M.Moy, M.Konas, J.E.McGrath. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 2377 (1994)
127. З.Б.Шифрина, А.Л.Русанов. *Успехи химии*, **65**, 648 (1996)
128. В.В.Коршак. *Химическое строение и температурные характеристики полимеров*. Наука, Москва, 1970
129. *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*. (Eds C.Feger, M.M.Khojasteh, J.E.McGrath). Elsevier, Amsterdam, 1989
130. *Polyimides*. (Eds D.Wilson, H.D.Stenzenberger, P.M.Hergenrother). Chapman and Hall, New York, 1990
131. *Polyimides and Other High Temperature Polymers*. (Eds M.J.M.Abadie, B.Sillion). Elsevier, Amsterdam, 1991
132. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. (Eds M.K.Ghosh, K.L.Mittal). Marcel Dekker, New York, 1996
133. D.L.Goff, E.L.Yuan, H.Long, and H.J.Neuhaus. In *Polymers for Electronic Packaging and Interconnection. (ACS Symp. Ser. 407)*. (Eds J.H.Lupinski, R.S.Moore). American Chemical Society, Washington DC, 1989. P. 93
134. A.K.St Clair, T.L.St Clair, K.I.Shevket. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **51**, 62 (1984)
135. S.Sasaki, S.Nishi. In *Polyimides: Fundamentals and Applications*. (Eds M.K.Ghosh, K.L.Mittal). Marcel Dekker, New York, 1996. P. 71
136. A.K.St Clair, T.L.St Clair, E.N.Smith. In *Structure-Solubility Relations in Polymers*. (Eds F.W.Harris, R.B.Seymour). Academic Press, New York, 1977. P. 199
137. T.Ichino, S.Sasaki, T.Matsuura, S.Niski. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 323 (1990)
138. E.Radlmann, W.Schmidt, G.E.Nischk. *Makromol. Chem.*, **130**, 45 (1969)
139. I.S.Chang, S.Y.Kim. In *Proceedings of Conference «Polycondensation-2000»*, Tokyo, 2000. P. 94
140. D.A.Tomalia, A.M.Naylor, W.A.Goddard III. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 138 (1990)
141. А.М.Музафаров, Е.А.Ребров, В.С.Папков. *Успехи химии*, **60**, 1596 (1991)
142. J.M.J.Frechet. *Science*, **263**, 1710 (1994)
143. B.J.Voit. *Acta Polym.*, **46**, 87 (1995)
144. G.R.Newcome, C.N.Moorefield, F.Vogtle. *Dendritic Molecules: Concepts, Synthesis, Perspectives*. VCH, New York, 1996
145. F.W.Zeng, S.C.Zimmerman. *Chem. Rev.*, **97**, 1681 (1997)
146. H.Frey. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2193 (1998)
147. M.Fisher, F.Vogtle. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 885 (1999)
148. J.-P.Majoral, A.-M.Caminade. *Chem. Rev.*, **99**, 845 (1999)
149. C.J.Hawker. *Adv. Polym. Sci.*, **147**, 113 (1999)
150. И.П.Белецкая, А.В.Чучурюкин. *Успехи химии*, **69**, 699 (2000)
151. А.М.Музафаров, Е.А.Ребров. *Высокомолекулярные соединения*, **42А**, 2015 (2000)
152. P.J.Flory. *Chem. Rev.*, **39**, 137 (1946)
153. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1953
154. М.Н.Бочкарев, М.А.Каткова. *Успехи химии*, **64**, 1106 (1995)
155. E.Malmstrom, A.Hult. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **37**, 555 (1997)
156. Y.H.Kim. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 1685 (1998)
157. M.Jikei, M.Kakimoto. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1233 (2001)

CONDENSATION MONOMERS AND POLYMERS BASED ON 2,4,6-TRINITROTOLUENE

A.L.Rusanov, L.G.Komarova, D.Yu.Likhatchev, S.A.Shevelev, V.A.Tartakovsky

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

Institute de Investigaciones en Materiales, National Autonoma Universidad de Mexico

Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 Mexico, D.F., Mexico, Fax +52(555)616-1201

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328

Within the bounds of research dealing with the problem of conversion of 2,4,6-trinitrotoluene, the possibility of transforming it into condensation monomers (nitro compounds, diamines, and so on) and the use of these monomers in the synthesis of aromatic polymers are analysed. The application of aromatic dinitro compounds and diamines for the preparation of oligomeric polyesters and polyamides (or polyimides), respectively, is considered. The possibility of synthesis of polyamides and polyimides with side aliphatic and aromatic groups possessing enhanced characteristics compared to the corresponding unsubstituted polymers is demonstrated.

Bibliography — 157 references.

Received 14th May 2003