

УДК 547.922.2

ТРЕХСТАДИЙНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА «ЛЕСТНИЧНЫХ»
ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Ц. Г. Иремашвили

Рассмотрены основные положения общего метода синтеза полигетероариленов, основанного на трехстадийной реакции взаимодействия тетрафункциональных нуклеофилов с тетракарбонowymi кислотами, их производными и аналогами последних. Детально проанализированы оптимальные методы получения, основные характеристики и области практического использования основных классов «лестничных» полимеров — полиариленбензимидазолов и родственных им систем, полиизоиндолохинолиноидов, полиарилен-*s*-триазолов и т. д.

Библиография — 280 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	151
II. Полиариленбензимидазолы	153
III. Системы, родственные полиариленбензимидазолам	165
IV. Полиизоиндолохинолиноиды и родственные им системы	168
V. Полиарилен- <i>s</i> -триазолы	172

I. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних двадцати лет в химии синтетических полимеров большое внимание уделялось ароматическим гетероцепным полимерам, и, в частности, полигетероариленам — полимерам, содержащим в основных цепях макромолекул ароматические гетероциклы¹⁻⁵. Потребности новой техники, нуждающейся в синтетических материалах со все более высокой термостойкостью, обусловили развитие в течение последних десяти лет весьма интересного и своеобразного направления в химии полигетероариленов — исследований в области «лестничных», или «двухцепных» полимеров, обладающих, согласно расчетам Тесслера^{6, 7}, повышенной устойчивостью к действию высоких температур. Сообщение полигетероариленам полностью или частично «лестничной» структуры осуществляется введением в основные цепи макромолекул конденсированных ароматических гетероциклов⁸⁻¹⁷.

Исследования, проведенные в этой области, привели к получению большого числа полимеров, содержащих в основных цепях макромолекул конденсированные гетероциклы⁸⁻¹⁷. Подавляющее большинство этих полимеров было получено одним из основных методов синтеза «лестничных» структур — мультифункциональной поликонденсацией, и, в первую очередь, ее основной разновидностью — реакцией полигетероциклизации¹⁵.

Согласно предложенной нами ранее классификации^{18, 19}, реакции синтеза большинства «лестничных» полигетероариленов, получаемых методом полигетероциклизации, можно разделить на 3 основные группы: 1) двухстадийные реакции гомо- или сополигетероциклизации тетрафункциональных мономеров, содержащих функциональные группы парно в *о*-, α - или *пери*-положениях друг к другу; 2) двухстадийные реакции взаимодействия ароматических дикарбон-

вых кислот или их производных, с ароматическими диаминами, содержащими в *о*-положениях к аминогруппам ароматические гетероциклы с лабильными атомами водорода;

3) трехстадийные реакции взаимодействия ароматических тетракарбоновых кислот, их производных или аналогов, с тетрафункциональными нуклеофильными реагентами, содержащими 4 аминогруппы в виде собственно аминных, амидных, гидразидных и других фрагментов.

Последний процесс наиболее распространен среди методов синтеза «лестничных» полигетероариленов, и может рассматриваться как логическое продолжение и развитие процесса двухстадийной полигетероциклизации, нашедшего исключительно широкое распространение в синтезе ряда термостойких полигетероариленов¹ и являющегося, в свою очередь, усложненным вариантом синтеза линейных конденсационных полимеров — например, ароматических полиамидов.

Действительно, переход от синтеза ароматических полиамидов к синтезу полигетероариленов типа полиимидов²⁰ или полибензимидазолов²¹ связан с необходимостью использования одного из мономеров с потенциальной функциональностью, равной 4, и, кроме того, с необходимостью проведения еще одной, дополнительной, стадии процесса — собственно полициклизации. Совершенно аналогичным образом переход от синтеза полигетероариленов двухстадийной полигетероциклизацией к синтезу «лестничных» полигетероариленов трехстадийной полигетероциклизацией требует использования обоих исходных соединений с потенциальной функциональностью, равной 4, и, кроме того, появления еще одной, дополнительной стадии циклизационного процесса²².

Являясь усложненной разновидностью двухстадийной полигетероциклизации, трехстадийный синтез «лестничных» полигетероариленов характеризуется всеми особенностями полициклоконденсационных процессов — трудностью проведения селективного процесса бифункциональной поликонденсации потенциально тетрафункциональных мономеров на первой стадии, сложностью достижения 100%-ной циклизации и т. д., причем в случае трехстадийного синтеза перечисленные проблемы выражены значительно рельефнее, нежели в случае двухстадийной полигетероциклизации.

Действительно, первой стадией трехстадийного метода синтеза полигетероариленов «лестничного» строения является селективное полиамидирование, протекающее тем успешнее, чем больше различие в нуклеофильной реакционной способности соседних реакционных центров используемого тетрафункционального нуклеофильного соединения, чем ниже электрофильная реакционная способность ацилирующего агента и чем ниже температура реакции^{23, 24}. Значительное влияние на ход процесса оказывает и характер используемого растворителя.

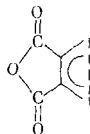
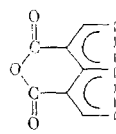
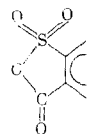
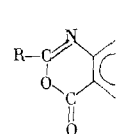
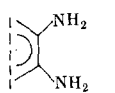
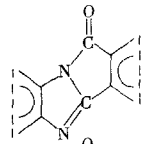
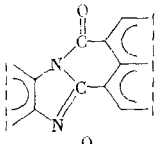
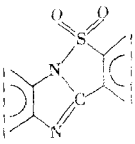
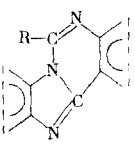
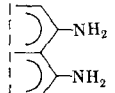
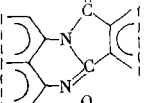
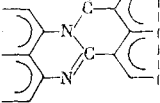
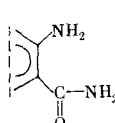
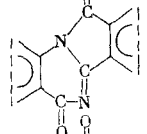
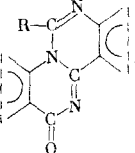
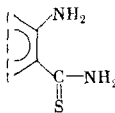
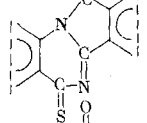
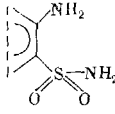
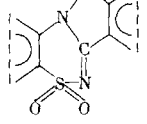
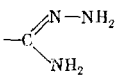
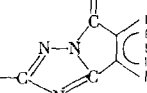
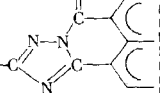
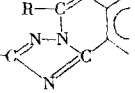
Тетрафункциональность каждого из мономеров создает в ряде случаев не только трудности в достижении высокой селективности полиамидирования, но и потенциальную возможность образования на первой стадии процесса полимеров, содержащих изомерные группы и являющихся по сути дела «разнозвенными»²⁵. Проблема «разнозвенности» лестничных полигетероариленов еще отчетливее проступает на второй стадии — полициклизации, приводящей к полимерам, содержащим в ароматических ядрах в *о*-положении к функциональным заместителям сравнительно простые гетероциклы. В данном случае «разнозвенность» полимеров определяется не только тем, что процесс циклизации не доходит до конца, но и тем, что с участием различных по природе *о*-заместителей он может протекать, по меньшей мере, по двум направлениям с образованием соответствующих *о*-замещенных полигетероариленов.

Наконец, на третьей стадии, требующей обычно более жестких условий, увеличение числа и типов «инородных» звеньев может быть связано с незавершенностью процесса циклизации и вторичными реакциями образовавшихся гетероциклов.

Эти обстоятельства требуют возможно более тщательного выбора метода синтеза каждого класса «лестничных» полигетероариленов с тем, чтобы в каждом отдельном случае полимеры как можно точнее отвечали заданной структуре и полнее реализовывались свойства, прису-

ТАБЛИЦА 1

Характерные звенья мономеров и «лестничных» полигетероариленов на их основе

Производные тетракарбоновых кислот				
Тетра- функциональ- ные нуклеофилы				
				
			—	—
		—	—	
		—	—	—
		—	—	—
			—	

щие этим полимерным структурам. Синтез «лестничных» полигетероариленов трехстадийным методом обычно осуществляют:

1) многостадийной полициклоконденсацией с выделением растворимых продуктов первой стадии процесса, переработкой их в изделия и после-

дующей циклизацией в виде готовых изделий при ступенчатом подъеме температуры;

2) полициклоконденсацией в расплаве в условиях так называемой «реакции Марвела»²⁶;

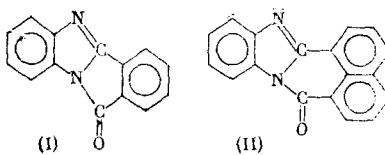
3) высокотемпературной полициклоконденсацией (без выделения промежуточных полимерных структур) в высококипящих растворителях, и, в частности, в кислотах²⁷⁻³⁰.

В качестве тетрафункциональных мономеров при трехстадийном синтезе «лестничных» полигетероариленов могут использоваться многочисленные соединения различных классов, что определяет структурное разнообразие гетероциклов, входящих в основные цепи целевых «лестничных» полигетероариленов (табл. 1).

II. ПОЛИАРОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ

В ряду «лестничных» полигетероариленов, структурные звенья которых представлены в табл. 1, первыми вниманием исследователей привлекли продукты взаимодействия ароматических *бис*(*о*-диаминов), называемых также *бис*(*о*-фенилендиаминами) и ароматическими тетраминами, с ароматическими тетракарбоновыми кислотами или их производными. Эти полимеры относятся к высокомолекулярным соединениям полиароиленбензимидазольного типа. Основные достижения в области синтеза, переработки и применения полиароиленбензимидазолов обобщены не только в монографиях¹⁻⁵ и обзорах, посвященных «лестничным» полимерам в целом⁸⁻¹⁷, но и в ряде специальных обзоров³¹⁻³⁶; тем не менее, целый ряд вопросов, касающихся различных аспектов химии полиароиленбензимидазолов, продолжает оставаться весьма дискуссионным.

Несмотря на то, что полиароиленбензимидазолы зачастую рассматривают как единый класс полигетероариленов, обладающих свойствами, меняющимися в незначительных интервалах, их можно достаточно обоснованно разделить на два больших класса, отличающихся как по методам синтеза, так и по свойствам — полибензоилен- и полинафтоиленбензимидазолы; их фрагменты моделируются соединениями (I) и (II);



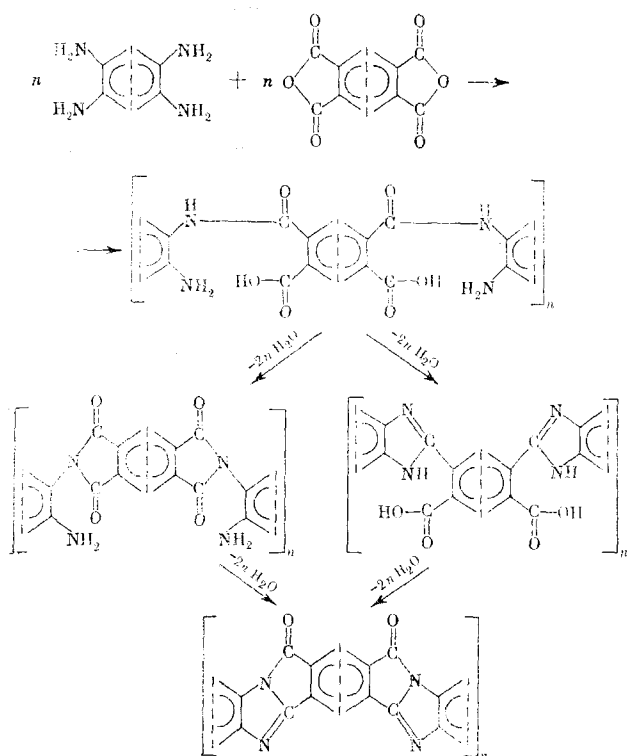
Не менее обоснованным является и деление полиароиленбензимидазолов на полимеры, получаемые из тетракарбоновых кислот или их производных с высокой или низкой электрофильной реакционной способностью. Различия в электрофильной реакционной способности исходных тетракарбоновых кислот, связанные, в первую очередь, с величинами зарядов на атомах углерода карбонильных групп этих мономеров, определяют существенные различия не только в протекании реакций ацилирования *бис*(*о*-диаминов) этими реагентами, но и в величинах электронных плотностей на атомах углерода карбонильных групп конечных гетероциклов, влияющих на устойчивость этих гетероциклов к гидролизу, действию нуклеофильных реагентов и т. д. В значительной степени две предложенные классификации полиароиленбензимидазолов совпадают, так как в общем случае *бис*(фталевые кислоты) и их производные обладают значительно более высокой электрофильной реакционной

способностью по сравнению с *бис*(нафталевыми кислотами) и их производными; однако, в ряде случаев встречаются отклонения от рассмотренных выше общих положений.

1. Полибензоилбензимидазолы

Первыми полиароилбензимидазолами, привлечшими внимание исследователей, оказались полибензоилбензимидазолы, называемые также полиимидазопирролонами, полибензимидазопирролонами или «пирронами». Поскольку в первых рекламных сообщениях³⁷ этим полимерам приписывались исключительно высокая термостойкость, высокие деформационно-прочностные характеристики и способность перерабатываться в изделия, они привлекли внимание значительного числа исследователей.

Синтез полибензоилбензимидазолов может быть осуществлен взаимодействием ароматических *бис*(*о*-диаминов) или их солей с диэфирами^{38–40}, тетраэфирами⁴², а также дихлорангидридами диэфиров тетракарбоновых кислот^{43–45}, однако наибольшее применение нашли диангидриды *бис*(фталевых кислот). Эта реакция была проведена в условиях «горячего реакционного прессования» мономеров^{46, 47}, сплавлением исходных соединений⁴⁸, в условиях высокотемпературной поликонденсации в растворе в среде органических растворителей — нитробензола⁴⁹, фенола⁵⁰, амидных растворителей^{49–51}, в полифосфорной кислоте (ПФК)^{50, 52–59}, а также в условиях низкотемпературной поликонденсации на границе раздела фаз⁶⁰ и в растворе с последующей циклизацией образующихся форполимеров. В большинстве случаев в реакциях ароматических *бис*(*о*-диаминов) с диангидридами тетракарбоновых кислот используются диполярные апротонные растворители; при этом полученные на первой стадии поли(*о*-амино-*о*-карбокси)амиды циклодегидратируются до полибензоилбензимидазолов в соответствии со схемой:



Синтезу по данной схеме полностью ароматических полибензоилен-бензимидазолов, содержащих, наряду с бензоиленбензимидазольными циклами, различные ароматические карбо- и (или) гетероциклы, посвящено значительное количество патентов^{61–88}, авторских свидетельств^{89–98} и статей^{38, 43, 44, 50–53, 99–122}. Получение полибензоиленбензимидазолов с использованием диангидридов циклоалифатических тетракарбоновых кислот описано в работах^{123–128}. Кроме того, осуществлен синтез полиэфирбензоиленбензимидазолов¹²⁹ и полиамидобензоиленбензимидазолов^{130–134} на основе *бис*(*о*-диаминов) и диангидридов *бис*(фталевых кислот), содержащих сложнэфирные и амидные группы.

Первая стадия рассматриваемого процесса — синтез поли(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов — обычно проводится в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде апротонных диполярных растворителей — диметилформамида (ДМФ), диметилацетамида (ДМА), *N*-метилпирролидона-2 (*N*—МП), гексаметилфосфорамида (ГМФА), диметилсульфоксида (ДМСО) и т. д. По данным термохимических исследований, взаимодействие наиболее распространенных *бис*(*о*-диаминов) и диангидридов *бис*(фталевых кислот)^{135–137} характеризуется значительными экзотермическими эффектами, что (вследствие незначительного вклада энтропийной составляющей в величину энергии Гиббса) обуславливает во всех случаях высокие константы равновесия этих реакций, и, следовательно, потенциальную достижимость высоких степеней полимеризации¹³⁸.

Единственной проблемой, осложняющей синтез поли(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов, является возможность гелеобразования, так как именно *бис*(*о*-диамины) являются нуклеофилами с близкими нуклеофильными реакционными способностями соседних аминогрупп, а диангидриды *бис*(фталевых кислот) — наиболее активными из ацилирующих агентов, представленных в табл. 1. Поэтому, несмотря на то, что после вступления первой аминогруппы *бис*(*о*-диамина) в реакцию ацилирования, согласно данным квантовохимических расчетов^{23, 24} и термохимических исследований¹³⁷, наибольшей пассивации подвергается аминогруппа, находящаяся в *о*-положении к ацилированной аминогруппе, указанная *о*-аминогруппа остается достаточно реакционноспособной для того, чтобы вступать в реакцию с диангидридами, образуя сначала ветвления, а затем — межмолекулярные «сшивки». Возможность гелеобразования возрастает на завершающей стадии процесса, когда количество *о*-аминогрупп значительно превосходит количество аминогрупп, находящихся на концах макромолекул.

В соответствии с изложенными выше принципами^{23, 24}, успешное проведение селективного полиамидирования существенно зависит от температуры реакции и природы растворителя. Селективность процесса действительно увеличивается при снижении температуры реакции от комнатной до -20° и при переходе от ДМСО к ДМА, а от последнего — к ДМФ, однако гелеобразование не удается полностью подавить даже при проведении реакции в ДМФ при -20° . Поэтому для успешного осуществления селективного полиамидирования приходится прибегать, по крайней мере на последней стадии процесса, к проведению реакции при постоянном дефиците ацилирующего агента — т. е. прибавлять в реакционную смесь последние 5–10% диангидрида в виде раствора.

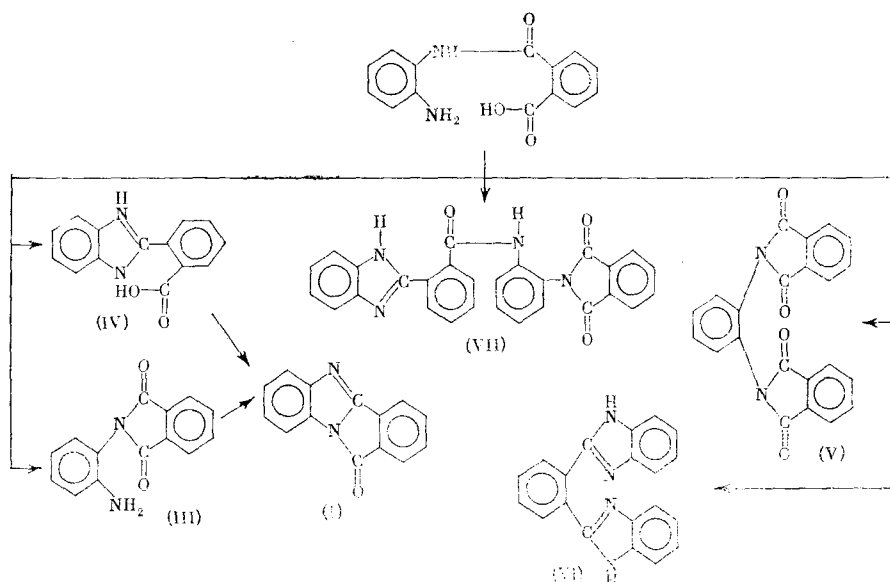
В то же время известно¹³⁹, что прибавление диангидрида в виде раствора снижает вязкостные характеристики поли(*о*-карбоксии)амидов; это положение, вероятно, справедливо и в случае поли(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов. Альтернативным путем реализации процесса селективного полиамидирования является увеличение — тем или иным методом —

различия нуклеофильной реакционной способности соседних реакционных центров *бис*(*о*-диаминов). С этой целью в качестве исходных соединений были использованы 3,3',4,4'-тетрамино-5,5'-дихлордифенил¹⁰⁶, а также *бис*(*о*-диамины), две аминогруппы в которых были пассивированы путем предварительного ацетилирования или карбэтоксирования^{140–142}, а также «блокировки» их хлористым водородом^{70, 109}. Однако, подобная дезактивация двух аминогрупп *бис*(*о*-диамина) отрицательно сказывается и на нуклеофильной реакционной способности двух оставшихся аминогрупп, поскольку *бис*(*о*-диамины) являются мономерами со взаимозависимыми функциональными группами. Это приводит к невозможности получения высокомолекулярных *о*-замещенных полиамидов, а также заметно осложняет проведение процесса циклизации. Как следствие предпочтительным методом синтеза форполимеров полибензоилбензимидазолов является рассмотренное выше взаимодействие непассивированных *бис*(*о*-диаминов) с диангидридами *бис*(фталевых кислот) в среде ДМФ; эта реакция особенно гладко протекает в присутствии триэтиламина и других оснований^{62, 142}, стабилизирующих растворы поли(*о*-амино-*о*-карбоксии) амидов против гелеобразования. Этим методом из большинства использованных *бис*(*о*-диаминов) и диангидридов *бис*(фталевых кислот) были получены высокомолекулярные перерабатываемые полимеры с высокими деформационно-прочностными характеристиками.

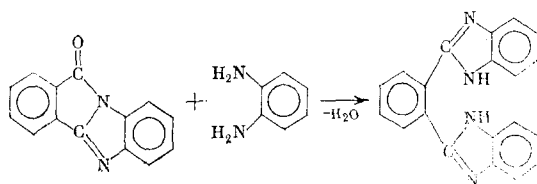
Наиболее распространенным методом циклизации поли(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов в полибензоилбензимидазолы является твердофазная термическая циклодегидратация полимеров в вакууме при постепенном подъеме температуры до 350°. Исследование термодинамики^{49, 143, 144}, кинетики^{111, 112} и механизма^{99, 101, 111, 112} этого процесса показало, что, несмотря на то, что в температурных условиях первой стадии циклизации (до 200°) термодинамически разрешено образование обеих промежуточных полимерных структур — как поли(*о*-аминоимидов), так и поли(*о*-карбоксифенил)бензимидазолов, преимущественным направлением реакции является образование поли-(*о*-аминоимидов). Поскольку в продуктах модельной реакции циклизации N(*о*-аминофенил)-фталамовой кислоты, протекающей в тех же температурных условиях в расплаве, были найдены как N(*о*-аминофенил)фталимид (III), так и 2(*о*-карбоксифенил)бензимидазол (IV)^{49, 120, 145}, было высказано предположение¹⁴⁶, что 2(*о*-карбоксифенил)бензимидазол образуется в результате изомеризации N(*о*-аминофенил)фталимида, включающей акт поворота отдельных фрагментов молекулы друг относительно друга. Этот поворот затруднен в случае полимерной реакции, протекающей в твердой фазе и, как следствие, циклизация поли(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов в полибензоилбензимидазолы преимущественно протекает через поли(*о*-аминоимиды). Кроме того, исследование процессов циклизации поли(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов^{111, 112} показало, что процессы имидизации и образования бензоилбензимидазольного цикла накладываются друг на друга, т. е. вторая стадия циклизации начинается до завершения первой ее стадии.

В отличие от ранее опубликованных данных⁵⁰, в настоящее время установлено, что, за небольшим исключением^{56, 57}, рассматриваемые полимеры в процессе циклизации теряют растворимость, и конечные полибензоилбензимидазолы в большинстве случаев не растворяются ни в одном из опробованных растворителей. Это объясняется не только и не столько жесткостью макромолекулярных цепей, сколько трехмерной структурой конечных полимеров, образующейся вследствие протекания ряда побочных процессов. Действительно, в продуктах модельной реак-

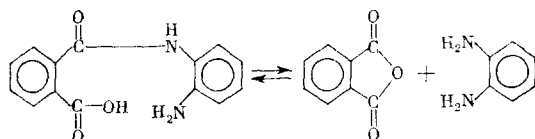
ции циклизации N-(*o*-аминофенил)фталамовой кислоты были обнаружены, наряду с соединениями (III), (II) и (I), являющимися, соответственно, промежуточными и конечными продуктами циклизации, также N,N'-(*o*-фенилен)дифталиимид (V), 2,2'-(*o*-фенилен)дибензимидазол (VI)¹⁴⁹ и бензимидазолоамидоимид (VII)¹⁴⁵:



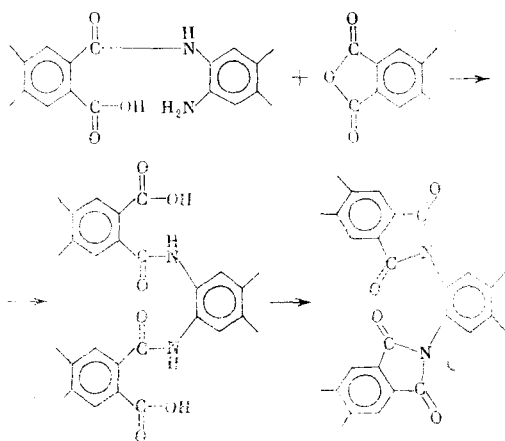
Строение трех последних продуктов дает представление о характере межмолекулярных «сшивок» в конечных полибензоилбензимидазольных структурах, а реакции их образования — о процессах, происходящих при термообработке поли(*o*-амино-*o*-карбоксии)амидов. Наиболее важные из реакций, определяющих образование «побочных» модельных соединений, самым тесным образом связаны с природой исходных диангидридов и протекают тем легче, чем выше электрофильная реакционная способность этих соединений. Так, образование (VII) в результате взаимодействия соединений (III) и (IV) протекает тем легче, чем выше положительный заряд на атоме углерода карбоксильной группы; реакция образования 2,2'-(*o*-фенилен)дибензимидазола в результате взаимодействия *o*-фенилендиамин с 1,2-бензоилбензимидазолом¹⁴⁷⁻¹⁴⁹.



протекает тем легче, чем выше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы 1,2-бензоилбензимидазола. Наконец, образование (V) можно представить следующим образом: в силу высокой экзотермичности реакции *бис*(*о*-диаминсв) с дианггидами (тем большей, чем выше реакционная способность дианггида), увеличение температуры при проведении циклизации сдвигает равновесие в сторону образования мономеров (тем больше, чем выше реакционная способность дианггида):

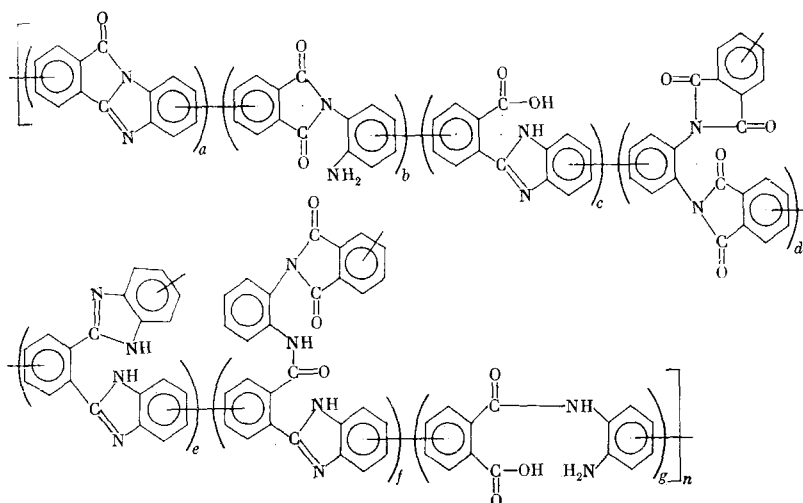


Регенерированные ангидридные группы предпочтительно вступают во взаимодействие с регенерированными *о*-фенилендиаминными группами, но, в силу относительно высокой температуры процесса, и, следовательно, нарушенной селективности реакции, часть их реагирует с аминогруппами *N*-(*о*-аминофенил)фталамовой кислоты:



Естественно, что и эта реакция протекает тем легче, чем большей реакционной способностью обладает исходный дианггидрид. При последующей дегидратации полученного таким образом *N,N'*-(*о*-фенилен) ди(*о*-карбокси)бензамида образуется *N,N'*-(*о*-фенилен)дифталимид.

В соответствии с этими данными, полибензоилбензимидазолы на основе наиболее широко распространенных дианггидридов *бис*(фталевых кислот) правильнее было бы изображать в виде «разнозвенных» полимеров со статистическим распределением по цепи представленных звеньев:



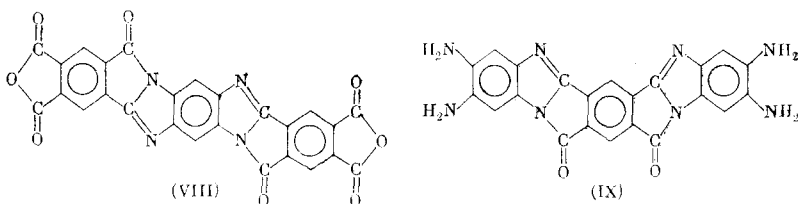
Приведенный далеко не полный набор структурных фрагментов, имеющих в полибензоилбензимидазолах, полученных твердофазной полициклодегидратацией поли(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов, свидетельствует о высокой дефектности этих систем. Меньшей дефектностью должны были бы обладать полибензоилбензимидазолы, полученные полициклоконденсацией в ПФК, но этот метод пригоден лишь для получения полимеров на основе диангидридов с низкой реакционной способностью^{56–59}, тогда как синтезы с применением наиболее широко распространенных диангидридов заканчиваются гелеобразованием^{49, 107, 122}, вызываемым, в первую очередь, взаимодействием концевых *о*-фенилендиаминных групп одних макромолекул с бензоилбензимидазольными циклами других макромолекул, особенно интенсивно протекающим в среде ПФК^{147–149}.

Вследствие «трехмерной» структуры полибензоилбензимидазола — продукты твердофазной циклодегидратации поли(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов — неплавки и нерастворимы, а, следовательно, могут перерабатываться в изделия, главным образом, на стадии поли(*о*-амино-*о*-карбоксии)амидов, последующая циклодегидратация которых проводится уже в готовых изделиях. Этот путь был использован для получения на основе полибензоилбензимидазолов пленок^{14, 100, 150–153}, обладающих высокой радиационной стойкостью и фотопроводимостью, и способных успешно конкурировать с ацетилцеллюлозными пленками при изготовлении мембран для обессоливания воды методом обратного осмоса. Полибензоилбензимидазольные пленки обладают сравнительно высокими (до 1500 кг/см²) значениями предела прочности на разрыв, однако довольно низким (до 10%) разрывным удлинением. Этот же метод был использован и для получения на основе полибензоилбензимидазолов волокон⁶¹, прессованных и литых изделий, связующих для стеклопластиков^{140, 141, 154–161}, а также пен^{162–164}, обладающих высокой радиационной стойкостью. Этим, а также другим возможным областям применения полибензоилбензимидазолов, посвящен обзор¹⁶⁴.

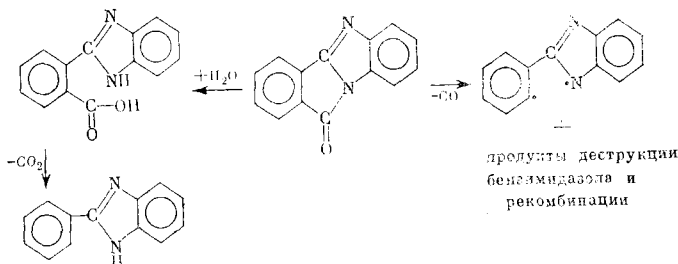
Таким образом, полибензоилбензимидазолы могут использоваться для получения самых различных изделий, однако они мало отличаются по термостойкости от обычных «одноцепных» полигетероариленов; так, в стандартных условиях динамического термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе большинство полибензоилбензимидазолов претерпевает потери веса уже при 450°, а в условиях изотермического ТГА

на воздухе заметные потери веса наблюдаются даже при кратковременной (до 10 часов) выдержке при 350°. Большинство исследователей связывает относительно невысокую термостойкость полибензоилбензимидазолов^{43, 44, 111, 113, 165–175} со сравнительно низкой степенью циклизации этих полимеров, ориентировочно равной 70%, согласно термохимическим^{143, 176} и масс-спектроскопическим¹⁶⁹ данным (необходимо отметить, что к этой величине следует относиться как к приближенной, поскольку в обоих случаях проводился учет вкладов лишь основных структурных звеньев полибензоилбензимидазолов).

В связи с этим были предприняты попытки увеличения степени циклизации полибензоилбензимидазолов путем «химической пластификации» макромолекул за счет насыщения их простыми эфирными связями^{90, 93, 112–114}, а также за счет использования в качестве исходных соединений олигомеров, уже содержащих 1,2-бензоилбензимидазольные циклы и обладающих степенью полимеризации 1,5–5,5⁶⁶ (например, (VIII) и (IX)):



Однако ни тот, ни другой путь не привели к значительному увеличению термостойкости полимеров. Вытекающий из этих результатов естественный вопрос о принципиальной возможности создания полимеров с очень высокой термостойкостью, содержащих 1,2-бензоилбензимидазольные циклы, мог быть решен только путем исследования деструкции модельных соединений, свободных от влияния «дефектных» звеньев, концевых групп и т. д. Исследование гидролитической¹⁷⁷ и термической¹⁷⁸ стабильности простейшего модельного соединения — 1,2-бензоилбензимидазола (I) — показало, что гидролиз этого соединения до 2(о-карбоксифенил)бензимидазола с декарбоксилированием последнего начинается при 400°, а гомолитический распад гетероцикла с выделением CO — при 435°:



Подобные механизмы гидролитической и гомолитической деструкции (I), находящиеся в согласии с рядом других данных^{101, 165, 166, 169}, свидетельствуют о том, что наименее устойчивыми связями в этом соединении являются связи C—CO и OC—N; этот вывод находится в согласии с результатами расчета молекулярной диаграммы (I) по методу ЛКАО МО в π-электронном приближении Хюккеля⁷⁸.

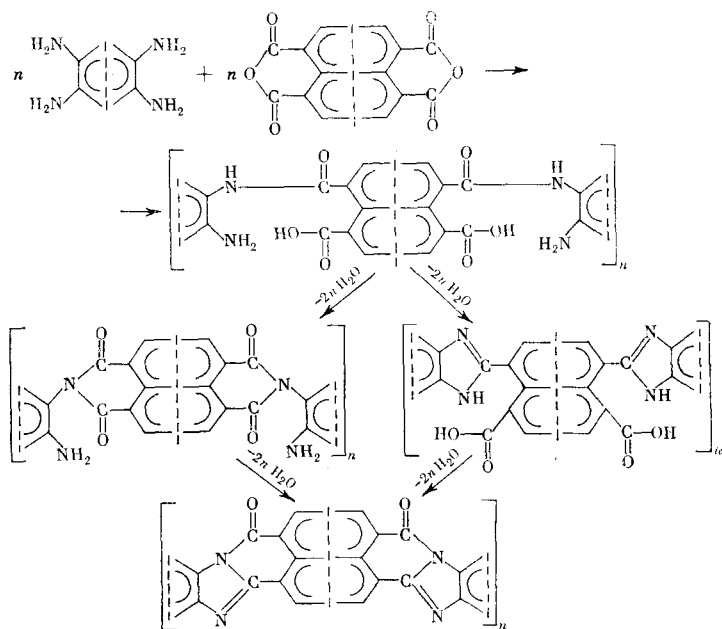
Сравнительно низкие температуры начала гидролитического и гомолитического разложения (I) свидетельствуют о том, что ограниченная термостойкость полибензоиленбензимидазолов связана как с высокой «разнозвенностью» этих полимеров, так и с химической природой самой гетероциклической системы.

2. Полинафтоиленбензимидазолы

Значительно большей термостойкостью по сравнению с 1,2-бензоиленбензимидазолом обладает 1,2-нафтоиленбензимидазол (II)¹⁷⁸. Согласно данным квантовохимических расчетов по методу ЛКАО МО в π -электронном приближении Хюккеля, наиболее слабыми связями в этом соединении, как и в (I), являются связи C—CO и ОС—N, однако порядки этих связей в (II) значительно выше порядков связей в (I), а величина положительного заряда на атоме углерода карбонильной группы в (II) ниже, чем соответствующая величина в (I)¹⁷⁸. Поэтому процесс гидролитической деструкции соединения (II) начинается при 475°, а гомолитической деструкции — при 525°¹⁷⁸.

Синтезу полимеров, моделируемых 1,2-нафтоиленбензимидазолом — полинафтоиленбензимидазолов, называемых также поли-бис(бензимидазобензофенантролинами) и поли [бензо-бис(бензимидазобенантролин) дионами] — посвящено значительное количество исследований, основные результаты которых отражены в ряде патентов^{70-75, 179-186} и статей^{52, 53, 108, 109, 187-214}.

Синтез полинафтоиленбензимидазолов осуществляется двумя основными методами — многостадийной полициклоконденсацией^{184, 202-205, 208-214} и одностадийной высокотемпературной полициклоконденсацией в кислотных растворителях^{52-58, 70-75, 108, 109, 179, 180, 182, 204-209, 212, 214}. Многостадийная полициклоконденсация бис(*o*-диаминов) с диангидридами бис(нафталевых кислот) проводится в ДМСО, содержащем неорганические соли (например, LiCl), увеличивающие полярность растворителя, с последующей твердофазной термообработкой форполимеров в соответствии со схемой:

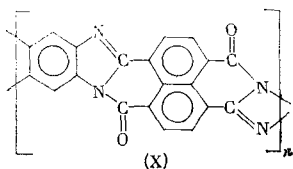


Вследствие низкой реакционной способности диангидридов *бис*(нафталевых кислот), первую стадию процесса — получение пленкообразующих поли(*о*-амино-*пери*-карбокси)амидов — проводят при температуре не ниже 80°. На второй стадии, судя по данным ИК-спектроскопии²¹⁴, предпочтительно образуется термодинамически выгодный шестичленный имидный цикл; при повышении температуры до 300° процесс циклизации завершается. Вероятно, полинафтоиленбензимидазолы, получаемые многостадийной полициклоконденсацией, из-за жесткости их макромолекулярных цепей, препятствующей эффективному протеканию процессов твердофазной полициклизации, содержат значительное количество незаиклизованных групп. Однако процессы, приводящие к трехмерным структурам, подобные рассмотренным выше для полибензоиленбензимидазолов, в данном случае не происходят; как следствие, эти полимеры растворяются в серной, метилсерной и полифосфорной кислотах.

Наиболее термостойкие полинафтоиленбензимидазолы, полученные многостадийной полициклоконденсацией, сохраняли после изотермического термостарения на воздухе при 316° в течение 140 и 210 часов 90 и 50% исходного веса, соответственно.

Значительно большее распространение нашел синтез полинафтоиленбензимидазолов методом высокотемпературной полициклоконденсации в кислотных растворителях, осуществляемый по приведенной выше схеме, но без выделения форполимеров и промежуточных полимерных структур. В качестве мономеров при этом могут использоваться как *бис*(*о*-диамины), так и их соли, а в качестве кислотных компонентов — *бис*(нафталевые кислоты) и их диангидриды. Наиболее удобными кислотными растворителями для проведения процесса оказались ПФК^{52, 58, 70–75, 108, 109, 179, 180, 182, 183, 187–195, 198–200, 202, 204–209, 212, 214}, смесь ПФК и серной кислоты²⁰¹, ПФК с добавками кислот Льюиса¹⁸⁴, а также различные кислоты Льюиса^{30, 75, 185, 186, 196, 197}. Отсутствие гелеобразования в этом случае объясняется меньшей реакционной способностью диангидридов *бис*(нафталевых кислот) по сравнению с диангидридами *бис*(фталевых кислот), легкостью образования шестичленного гетероцикла и большей устойчивостью к действию нуклеофильных реагентов 1,2-нафтоиленбензимидазольного цикла по сравнению с 1,2-бензоиленбензимидазольным циклом¹⁷⁸.

Наиболее употребимыми кислотными компонентами в синтезах полинафтоиленбензимидазолов являются нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота и ее диангидрид. В качестве *бис*(*о*-диаминов), наиболее часто используются 3,3'-диаминобензидин, 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид и 1,2,4,5-тетрааминобензол; взаимодействием последнего соединения с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты был получен полностью («лестничный») высокомолекулярный полимер (X) рас-



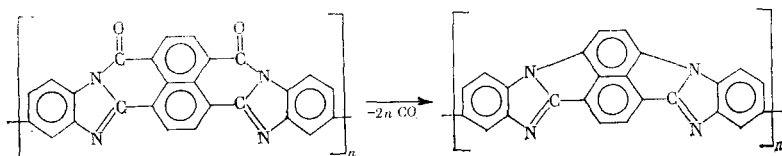
творимый в серной, метилсерной и полифосфорной кислотах и начинающий, согласно данным динамического ТГА, заметно терять в весе при ~550°¹⁹⁰. Бóльшее распространение нашел, однако, частично «лестнич-

ный» полинафтоиленбензимидазол, базирующийся на более доступном исходном *бис*(*о*-диаминах) — 3,3'-диаминобензидине. Этот полимер также нацело растворим в серной, метилсерной и полифосфорной кислотах, может быть получен с характеристической вязкостью более 6 *дл/г*, а по термическим характеристикам близок к полностью «лестничному» полимеру¹⁹⁰. Из-за сложности номенклатуры этих полимеров обычно полинафтоиленбензимидазол на основе 1,2,4,5-тетрааминобензола называют «BBL» а полимер на основе 3,3'-диаминобензидина — «BBB».

Детальные исследования термических характеристик полинафтоиленбензимидазолов показали, что эти полимеры превосходят соответствующие полибензоиленбензимидазолы не только в условиях динамического ТГА, но и в изотермических условиях как в вакууме, так и в инертной среде^{109, 169–172, 202–205, 214–218}. Так, после изотермического старения при 316° на воздухе в течение 500 часов полимеры BBB и BBL сохраняли 58 и 87% исходного веса, соответственно.

Более высокая термостойкость полинафтоиленбензимидазолов по сравнению с полибензоиленбензимидазолами объясняется как большей термической и химической устойчивостью 1,2-нафтоиленбензимидазольного цикла по сравнению с 1,2-бензоиленбензимидазольным¹⁷⁸, так и более высокой степенью циклизации полинафтоиленбензимидазолов, полученных высокотемпературной полициклоконденсацией в кислотных растворителях, и, в первую очередь, в ПФК. Так, согласно данным ряда авторов, полинафтоиленбензимидазолы, полученные в ПФК, обладают степенью циклизации, близкой к 100%^{169, 183, 190}. Столь высокая степень циклизации неудивительна, если учесть, что синтез полимеров протекает в растворе, вследствие чего увеличение жесткости цепей макромолекул не играет столь заметной роли, как в процессах твердофазной полициклизации^{219–221}, а также то, что ПФК является не только растворителем, но и дегидратирующим агентом, катализирующим реакцию циклизации. В настоящее время намечился ряд путей дальнейшего повышения термостойкости полимеров этого типа; в частности, весьма интересным направлением представляется использование в качестве исходных *бис*(*о*-диаминов) 1,2,5,6-тетрааминоантрахинона¹⁹⁵ и тригидрохлорида 2,3,5,6-тетрааминопиридина¹⁰⁹; в последнем случае полимеры, содержат лишь одну слабую связь C—N что исключает хиноидный механизм²²² их термоокислительной деструкции. Как следствие, полимеры на основе тригидрохлорида 2,3,5,6-тетрааминопиридина и диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты сохраняют при термостарении при 316° в течение 500 часов 97% исходного веса.

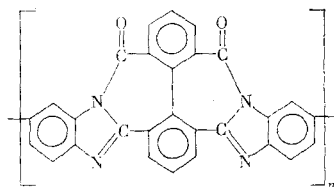
Другое весьма интересное направление, приводящее к повышению термостойкости полинафтоиленбензимидазолов на 40–100°, заключается в удалении из этих полимеров их слабых связей (C—CO и OC—N) путем кратковременного (менее 50 миллисекунд) выдерживания в пламени пропановой горелки при 1000–1300°^{223, 224}. В результате декарбонирования происходит образование новых полимерных структур, которым предположительно приписано «лестничное» строение:



После подобной пиролитической обработки полимеры теряют растворимость, но ее можно проводить непосредственно на готовых изделиях^{223, 224}.

Высокие термические характеристики и сравнительная простота синтеза полинафтоиленбензимидазолов привлекли к этим полимерам большое внимание и в практическом плане. В частности, сообщается о получении на основе полинафтоиленбензимидазолов термостойких пленок¹⁹¹ и абляционнотойких материалов^{225–227}, однако наибольший интерес представляет использование этих полимеров для изготовления волокон^{228–232}. Прядением полимера ВВВ из сернокислотных растворов в осадительную ванну из 70%-ной серной кислоты были получены волокна, которые после вытяжки в 1,8–2,2 раза при 525–600° обладали при комнатной температуре разрывной прочностью 5 г/денье и разрывным удлинением 5%. Волокна сохраняли 55–60% прочности после выдержки на воздухе в течение 1 мин при 600° и 30 часов при 360°, были устойчивы к действию влаги и УФ-излучения²³². На сегодняшний день эти волокна являются наиболее термостойкими из органических волокон и открывают наиболее перспективную область практического использования «лестничных» полигетероариленов.

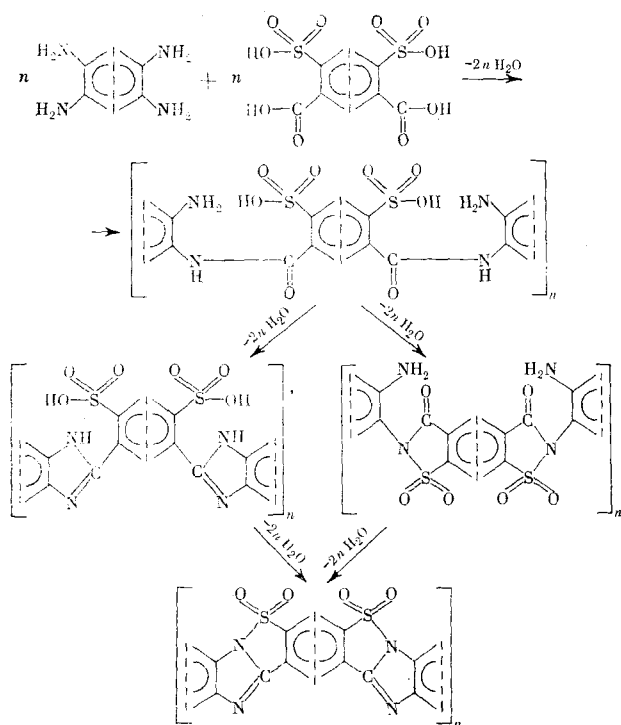
Наряду с полимерами, включающими гетероциклы, представляющие комбинацию двух пятичленных циклов, или пяти- и шестичленного цикла, внимание исследователей привлекли полимеры, содержащие комбинации пяти- и семичленных гетероциклических фрагментов. В частности, была предпринята попытка синтеза частично «лестничного» полимера, отвечающего структурной формуле



на основе диангирида 2,2', 6,6'-дифенилтетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензидина²³³. Реакция была осуществлена в среде ПФК, причем диангидрид 2,2', 6,6'-дифенилтетракарбоновой кислоты претерпевал декарбоксилирование с образованием моноангирида флуорендикарбоновой кислоты. В результате реакции были получены лишь низкомолекулярные полимеры с низкой степенью циклизации, начинающие разрушаться при низких температурах.

III. СИСТЕМЫ, РОДСТВЕННЫЕ ПОЛИАРОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛАМ

Не удалось добиться существенных успехов и исследователям, работающим в области синтеза сульфимидных аналогов полиароиленбензимидазолов — полимеров, содержащих бис-бензимидазобензодиизотиазол-тетраоксидные циклы и называемых «политиазонами»^{234–236}.

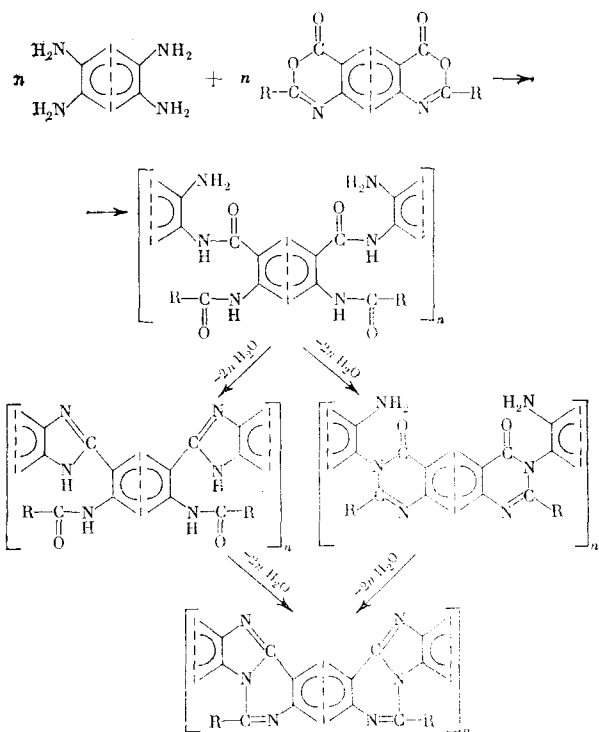


Эти полимеры были синтезированы полициклоконденсацией *бис*(*о*-диаминов) с дикарбоксидисульфокислотами или их производными в расплаве, в растворе ПФК или в условиях многостадийного процесса.

При осуществлении многостадийного синтеза первая стадия проводилась в ДМА; образующиеся при этом полимеры — *о,о'*-дизамещенные полиамиды — обладали приведенными вязкостями растворов в серной кислоте до 1,45 дЛ/г. При термообработке указанных полимеров происходило их десульфирование, и конечные полимеры отличались сравнительно невысокой термостойкостью (начинали терять в весе при температурах ниже 400°).

Циклизация форполимеров в присутствии триэтиламина, т. е. триэтиламмониевых солей полимеров, осуществляемая при 420°, привела к получению «политиазонов», начинающих разрушаться при температуре выше 450°. Аналогичные полимеры были получены при проведении реакции в расплаве в присутствии триэтиламина²³⁷. В ПФК были синтезированы нерастворимые «политиазоны» с температурой начала разложения на воздухе выше 450°^{234–236}. В инертной среде «политиазоны» обладают значительно более высокими термическими характеристиками. Так, полимер на основе 3,3'-диаминобензидина и 4,6-дисульфоизофталевой кислоты не теряет в весе при нагревании в среде азота до 520°, а при нагревании до 600 и 1000° теряет 2,7 и 38,0% исходного веса соответственно.

В последние годы внимание исследователей привлекли полигетероарилены и, в частности, «лестничные» полимеры, на основе «скрытых» диангидридов — *бис*-бензоксазинов. Реакция *бис*-бензоксазинов с *бис*(*о*-диаминами), приводящая к получению полимеров полностью или частично «лестничного» строения — так называемых полибензимидазолохиназолоинов — и протекающая в соответствии со схемой:

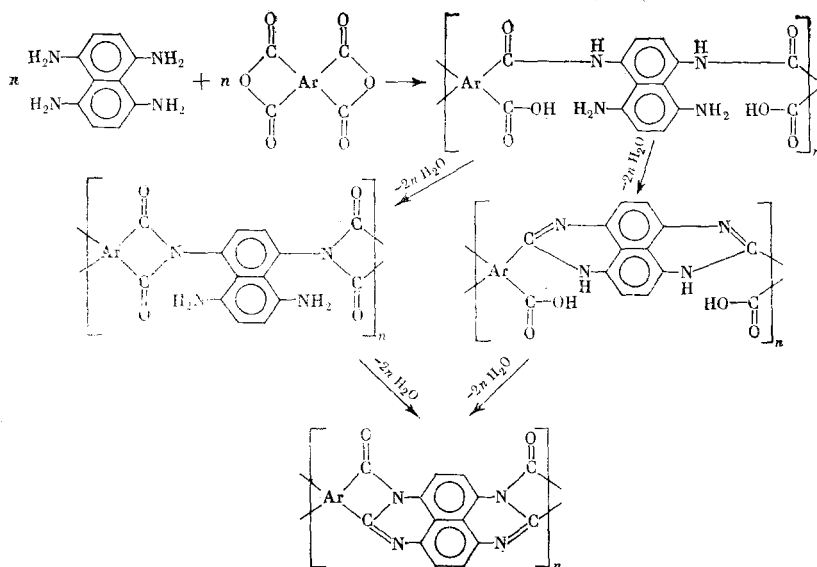


была реализована рядом исследователей в виде многостадийного процесса и в виде одностадийной полициклоконденсации в среде ПФК^{238–242}. Многостадийная полициклоконденсация была осуществлена взаимодействием *бис*-бензоксазионов с *бис*(*о*-диаминами) в диполярных апротонных растворителях, наиболее пригодным из которых оказался N—МП, с последующей твердофазной циклодегидратацией образующихся форполимеров. Заниженная — даже по сравнению с диангидридами *бис*(нафталевых кислот) — электрофильная реакционная способность *бис*-бензоксазионов обуславливает протекание этого процесса даже при повышенной температуре (до 150°) без каких-либо признаков гелеобразования, но этот же фактор затрудняет получение высокомолекулярных полимеров. Попытки катализировать этот процесс не увенчались успехом, и на сегодняшний день получены лишь сравнительно низкомолекулярные форполимеры полибензимидазолохиназолинов. Твердофазная циклодегидратация этих форполимеров, согласно спектральным данным, протекает через преимущественное образование поли(*о*-амино)хиназолонов, с трудом (вследствие низкого положительного заряда на карбонильном атоме углерода хиназолона) циклизующихся в полибензимидазолохиназолины. Вследствие этого, образующиеся полимеры, согласно спектральным данным, имеют «разнозвенное» строение, определяемое незавершенностью циклизации, что не позволяет реализовать потенциально высокую термостойкость, заложенную в бензимидазолохиназолоновом цикле.

Можно было ожидать, что проблемы, связанные с низкой реакционной способностью бензоксазинонового и хиназолонового циклов, будут успешно решены путем осуществления полициклоконденсации в ПФК, однако и в этом случае были получены полибензимидазолохиназолины низкого молекулярного веса, содержащие, согласно спектральным дан-

ным, наряду с бензимидазолохиназолиновыми циклами, другие структурные фрагменты. Поскольку, по данным квантовохимических расчетов и деструкции модельных соединений, бензимидазолохиназолиновый цикл превосходит по термостойкости и 1,2-бензоиленбензимидазольный и 1,2-нафтоиленбензимидазольный циклы²⁴³, поиски в области методов синтеза высокомолекулярных полибензимидазолохиназолинов, максимально приближенных по строению к идеализированной структуре, следует продолжить.

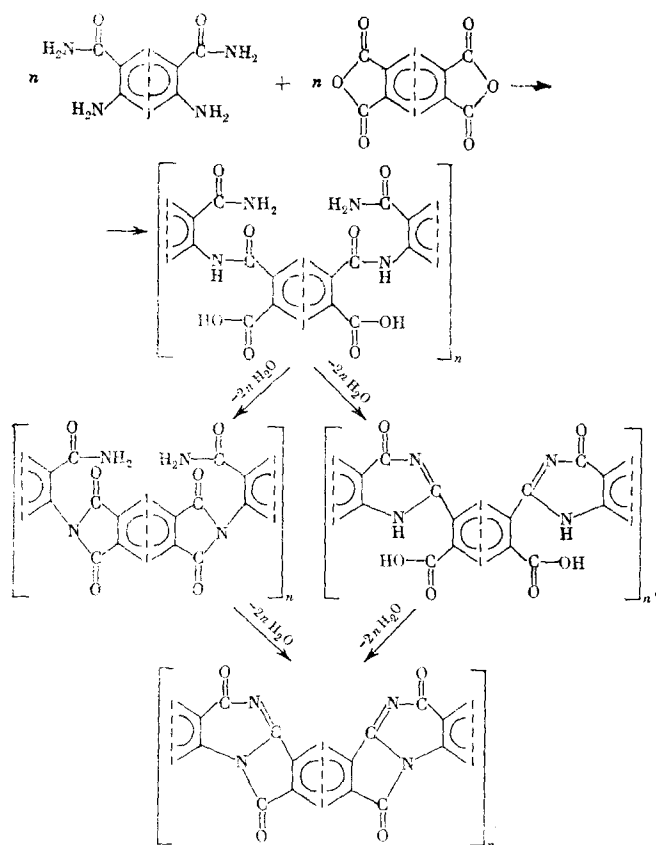
«Лестничные» полигетероарилены на основе *бис(пери-диаминов)* получили значительно меньшее распространение по сравнению с полимерами на основе *бис(о-диаминов)* вследствие малой доступности и очень легкой окисляемости исходных соединений, и, в частности, 1,4,5,8-тетрааминонафталина. Ряд исследований^{50, 179, 244}, посвященных взаимодействию 1,4,5,8-тетрааминонафталина и диангидридами *бис(фталевых)* и *бис(нафталевых)* кислот в соответствии со схемой:



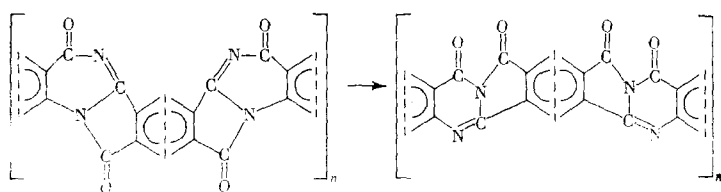
показал принципиальную возможность синтеза подобных полимеров, однако получить высокомолекулярные и перерабатываемые полимеры не удалось.

IV. ПОЛИИЗОИНДОЛОХИНАЗОЛИНДИОНЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СИСТЕМЫ

Значительное распространение получили синтезы полимеров «лестничного» строения с использованием в качестве тетрафункциональных нуклеофилов различных *бис(о-аминоамидов)*. Взаимодействию этих соединений с производными *бис(фталевых кислот)*, приводящему к получению полиизоиндолохиназолиндионов, посвящены исследования^{245–256}. В качестве производных *бис(фталевых кислот)* могут использоваться как их диангидриды^{245–255}, так и дихлорангидриды их полуэфиров²⁵⁶. Больше распространение нашел синтез полиизоиндолохиназолиндионов на основе диангидридов *бис(фталевых кислот)*, осуществляемый по схеме:



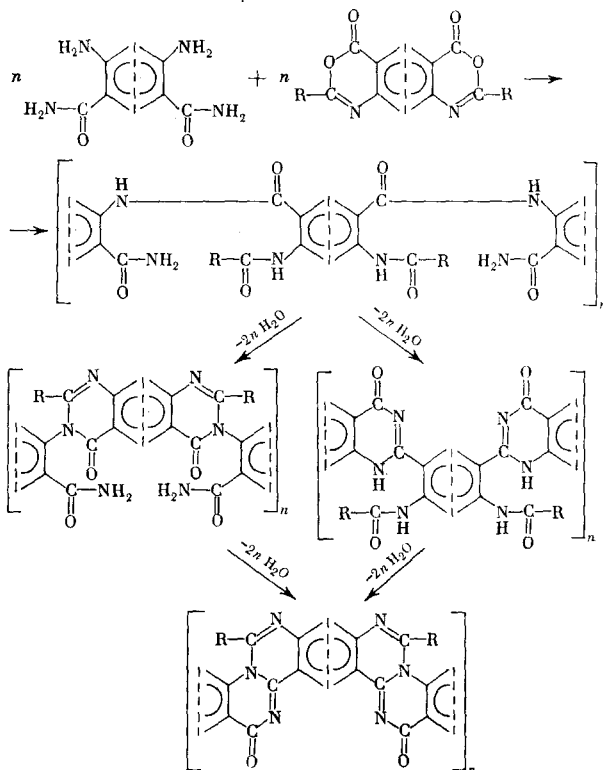
Конечная система, согласно данным Курихары²⁴⁶, изомеризуется в термодинамически более выгодный изомер:



Полиизоиндолохиназолиндионы синтезированы в процессе многостадийной^{245–250, 256, 257} и одностадийной высокотемпературной полициклоконденсации в ПФК^{251–255}. Многостадийная полициклоконденсация осуществляется низкотемпературным взаимодействием исходных соединений в полярных растворителях с последующей твердофазной полициклодегидратацией образующихся на первой стадии поли(*o*-карбоксо-*o*-амидо)амидов. По сравнению с многостадийным синтезом полибензоилбензимидазолов этот процесс обладает рядом достоинств и недостатков. Основным достоинством его является то, что бис(*o*-аминоамиды) являются тетрафункциональными нуклеофилами, реакционные центры которых обладают резко различающейся нуклеофильной реакционной способностью. Как следствие, менее реакционноспособные амидные группы не вступают в реакции ацилирования, и первая стадия этого процесса не осложняется возможностью гелеобразования^{23, 24}. С другой стороны, аминные группы

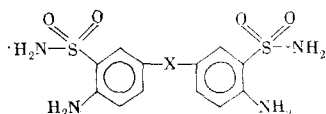
бис (*о*-аминоамидов) обладают меньшей основностью и нуклеофильной реакционной способностью, чем аминогруппы в *бис* (*о*-диаминах), что в ряде случаев создает затруднения в получении высокомолекулярных форполимеров. Кроме того, поскольку, согласно данным большинства исследователей, циклизация полимеров протекает через образование промежуточных поли(*о*-амидо)имидов, низкая нуклеофильность амидных групп может затруднять заключительную стадию реакции — образование изоиндолохиназолиндионовых циклов. Тем не менее, в ряде случаев удалось получить высокомолекулярные полимеры, пленки на основе которых обладали прочностными характеристиками, близкими к таковым для полибензоилбензимидазольных пленок.

Синтез в ПФК в значительной степени лишен недостатков многостадийного синтеза и может быть успешно использован для получения высокомолекулярных полиизоиндолохиназолиндионов. Для этих полимерных структур характерно наличие двух пар слабых связей — N—CO и ОС—C; поэтому, за небольшим исключением, эти полимеры обладают ограниченной термостойкостью — они начинают терять в весе на воздухе при 380—400°, а в аргоне — выше 400°. В этом плане вызывает некоторое удивление то обстоятельство, что «лестничные» полигетероарилены на основе *бис* (*о*-аминоамидов) и *бис* (нафталевых кислот) или их производных, от которых можно было бы ожидать более высокой термостойкости, чем от рассмотренных полиизоиндолохиназолиндионов, до сегодняшнего дня не привлекли должного внимания. Правда, японскими исследователями было осуществлено взаимодействие *бис* (*о*-аминоамидов) с *бис*-бензоксазионами в ПФК, проводящее к получению полихи-назолинохиназолонов²⁵⁸,

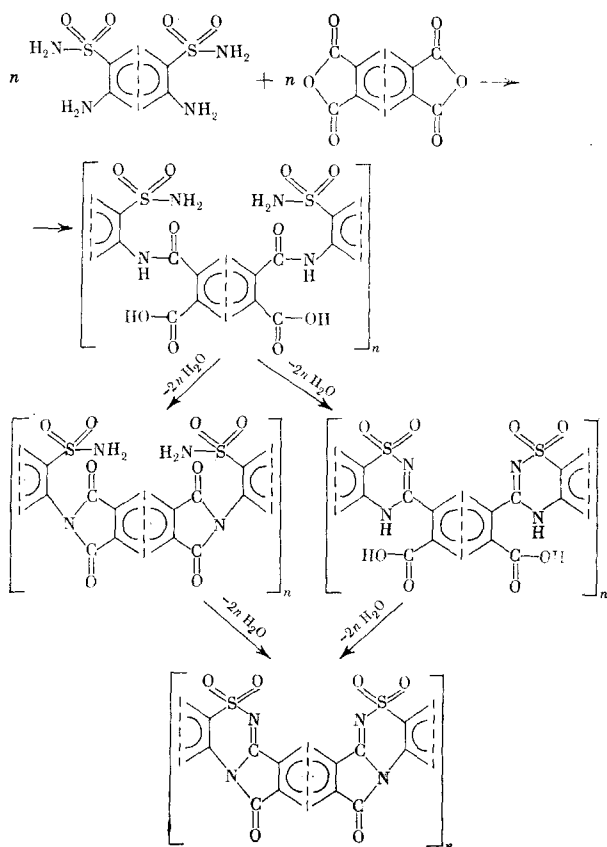


теряющих, согласно данным динамического ТГА (N_2 , $\Delta T = 6$ град/мин), в зависимости от строения полимеров, 8—13% начального веса при 600° , однако совершенно очевидно, что это направление нуждается в дальнейшем развитии.

В еще меньшей степени изучены возможности использования для синтеза «лестничных» полигетероариленов бис(*o*-аминотиоамидов)²⁵⁹ и бис(*o*-аминосульфоамидов)^{260, 261}. В патентной литературе²⁶¹ имеются, в частности, сведения о синтезе «лестничных» полигетероариленов на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и диаминодисульфоамидов общей формулы



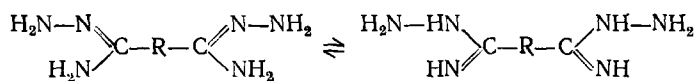
($X = O, CO, CH_2, SO_2$ или S), согласно которым синтез полимеров осуществляется мягким взаимодействием исходных веществ в апротонных диполярных растворителях — N -МП, ДМА, ДМФ, ДМСО, ГМФА и т. д. с последующей термообработкой полученных поли(*o*-карбокси-*o*-сульфоамида)мидов при 200 — 400° в соответствии со схемой:



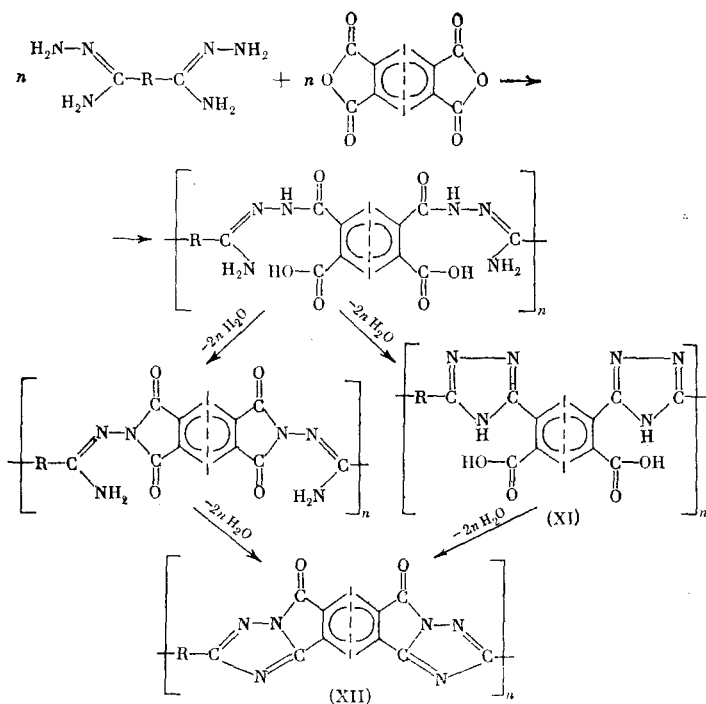
Первая стадия этого процесса, подобно синтезу поли(*о*-карбокси-*о*-амидо)амидов, не осложнена протеканием реакций гелеобразования, так как исходные нуклеофильные мономеры обладают соседними реакционными центрами, резко различающимися по реакционной способности. В то же время, аминогруппы в исходных диаминодисульфонидах характеризуются относительно высокой нуклеофильностью; как следствие, практически во всех случаях были получены высокомолекулярные ($\eta_{\text{пр}}$ растворов полимеров равны 0,4—1,2 дл/г) поли(*о*-карбокси-*о*-сульфонамидо)амиды, из растворов которых были получены пленки, обладающие разрывными прочностями до 1500 кг/см² и разрывными удлинениями до 10%. Подобно циклизации поли(*о*-карбокси-*о*-амидо)амидов, циклизация поли(*о*-карбокси-*о*-сульфонамидо)амидов преимущественно протекает через *о*-замещенные полиимиды; вследствие этого, вторая стадия процесса — образование бензоиленбензтиадиазиндиоксидных фрагментов в результате взаимодействия карбониллов имидных групп с сульфонамидными звеньями — затруднена из-за пониженной нуклеофильности сульфонамидных *о*-заместителей. Конечные продукты циклизации скорее всего являются «разнозвеньными» полимерами, содержащими в макромолекулах все четыре разновидности фрагментов, представленные на принципиальной схеме реакции, с преимущественным содержанием (*о*-сульфонамидо)имидных и бензоиленбензтиадиазиндиоксидных групп. Действительно, в ряде случаев потеря веса в этих полимерах наблюдается (согласно данным динамического ТГА на воздухе, $\Delta T = 5$ град/мин) уже при 400—450°. Наиболее полно зациклизованные полимеры не теряют в весе в аналогичных условиях до 500°. Полибензоиленбензтиадиазиндиоксидные пленки обладают разрывными прочностями до 2500 кг/см² и разрывными удлинениями до 30%.

V. ПОЛИАРОИЛЕН-*s*-ТРИАЗОЛЫ

К числу тетрафункциональных мономеров, нашедших в последние годы значительное применение для синтеза «лестничных» полигетероариленов, относятся *бис*-амидразоны дикарбоновых кислот, отвечающие общей формуле

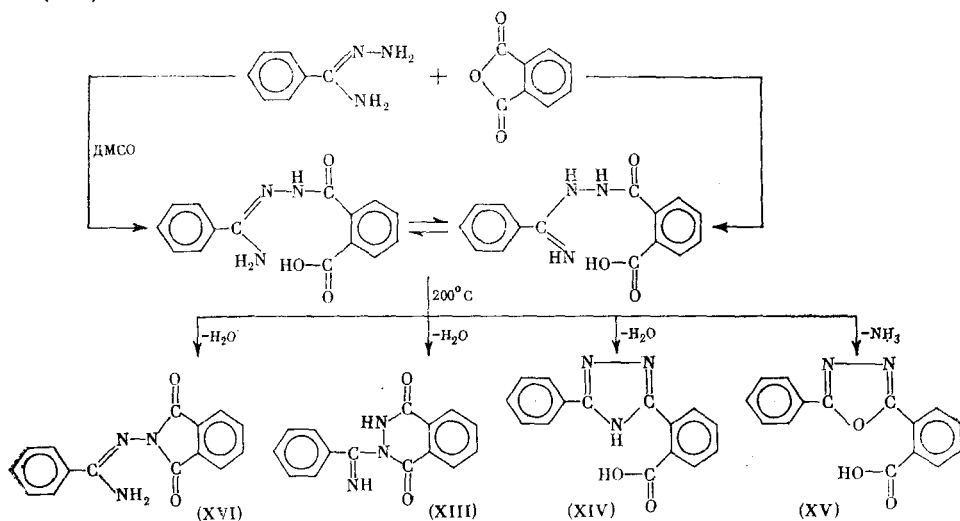


и являющиеся относительно легко доступными и устойчивыми соединениями²⁶². Наиболее детальному исследованию подверглись полимеры на основе *бис*-(амидразонов) и *бис*-(фталевых ангидридов). К 1970 г. в литературе имелись весьма противоречивые сведения о природе этих продуктов; так, согласно данным различных исследователей, продуктами первой стадии реакции являются поли(*о*-карбокси)бензоиламидразоны^{263–266}, однако конечным продуктом циклизации были приписаны различные структуры, и, в частности, поли(*о*-карбоксифенил)*s*-триазола (XI)²⁶³ и полибензоилен-*s*-триазола (XII)^{265, 266}.



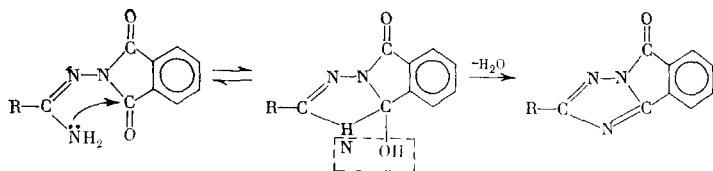
Более поздние исследования, проведенные с привлечением модельных реакций^{19, 267–271}, показали, что конечными продуктами этих реакций являются полибензоилден-*s*-триазолы (XII), однако эти полимеры являются типичными «разнозвенными» высокомолекулярными соединениями, что зачастую затрудняет однозначное установление их структуры.

«Разнозвенность» полибензоилден-*s*-триазолов определяется рядом факторов. Во-первых, несмотря на то, что циклизация продуктов взаимодействия амидразонов с фталевым ангидридом — *o*-карбокситриазолов — протекает преимущественно через образование амидиноимидов, имеется, как минимум, еще три возможных направления циклизации — с образованием шестичленного циклического гидразида (XIII)²⁷², а также продуктов циклизации ациламидразонного фрагмента — 3,5-дизамещенного *s*-триазола (XIV) и 2,5-дизамещенного 1,3,4-оксадиазола (XV)^{273–275}.



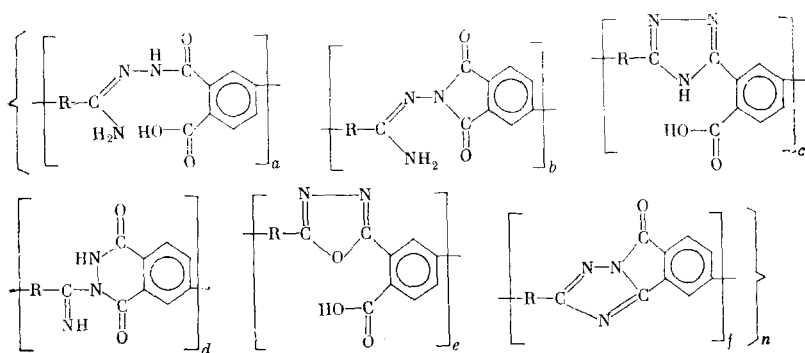
Лишь два из четырех возможных промежуточных продуктов циклизации — амидино-N-фталимид (XVI) и (XIV) способны претерпевать еще одну, дополнительную стадию циклизации, тогда как два других продукта — (XIII) и (XV) — не могут превращаться в конечный бензоилен-*s*-триазол, что в процессе синтеза полимеров приводит к появлению «разнозвенности». Образование структур, отличных от (XVI), может быть подавлено путем обработки реакционной смеси комплексом пиридина с уксусным ангидридом²⁶⁷, выполняющим функции катализатора имидизации²⁰, однако при синтезе полимеров этот прием существенно усложняет процесс синтеза и переработки высокомолекулярных соединений.

Еще одним фактором, определяющим «разнозвенность» полибензоилен-*s*-триазолов (даже при условии образования в качестве промежуточного продукта циклизации исключительно амидино-N-фталимида) является низкая нуклеофильная реакционная способность амидной группы NH₂ бензамидино-N-фталимида, поскольку лимитирующей стадией процесса образования бензоилен-*s*-триазольного цикла является нуклеофильная атака группы NH₂ на атом углерода имидного карбонила:



Вследствие низкой нуклеофильности группы NH₂, эта реакция протекает с малой скоростью, тогда как проведение процесса при более высокой температуре может сопровождаться как деструкцией бензамидино-N-фталимида по слабой связи N—N так и процессами термической и гидrolитической деструкции бензоилен-*s*-триазольных циклов.

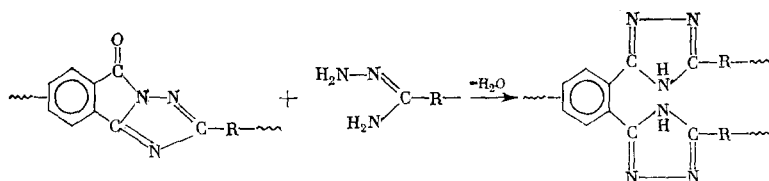
С учетом всех рассмотренных выше данных, структуру полибензоилен-*s*-триазолов следует представлять в виде «разнозвенной» системы



с преимущественным содержанием бензоилен-*s*-триазольных фрагментов. Согласно данным термохимического метода оценки степени циклизации, основанного на определении теплот сгорания полимеров и разработанного и примененного ранее для ряда полигетероариленов Коршаком и Рабиновичем с сотр.^{143, 176}, в конечных полимерах содержится около 80% бензоилен-*s*-триазольных циклов, однако следует учитывать, что при

оценке степени циклизации приходилось прибегать к допущению, что в полимерах содержится только амидиноимидные и бензоилен-*s*-триазольные фрагменты.

Исходя из формулы разноразветвленного полимера, представленной выше, можно предположить, что полибензоилен-*s*-триазолы являются линейными полимерами; в этом случае их разноразветвленный характер должен был бы проявиться в повышенной растворимости этих полимерных структур. Между тем, все синтезированные полибензоилен-*s*-триазолы не растворялись ни в одном из опробованных растворителей. Можно не сомневаться, что в этом случае, как и в случае полибензоиленбензимидазолов⁴⁹, рассматриваемые полимеры являются «сшитыми» структурами, причем наиболее вероятным межмолекулярным узлом является *o*-фенилен-ди(*s*-триазолильный) фрагмент, образующийся в результате взаимодействия бензоилен-*s*-триазольного цикла одной макромолекулы с концевой амидразонной группой другой макромолекулы:

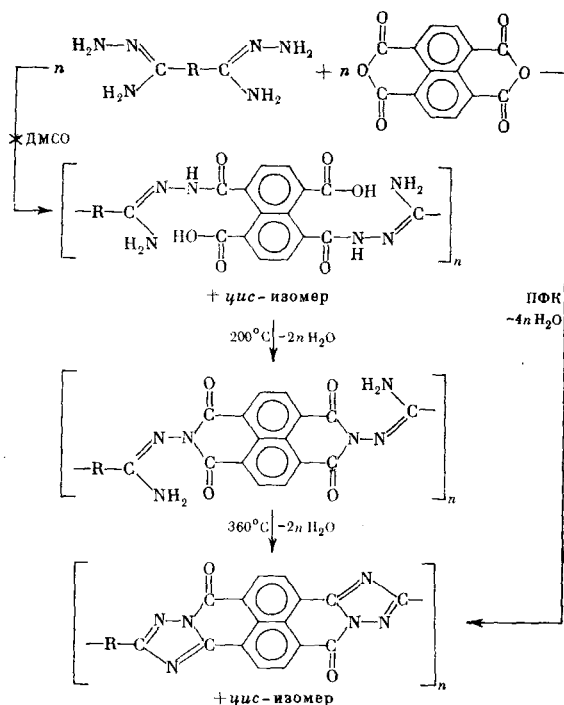


«Разноразветвленность» полибензоилен-*s*-триазолов накладывает существенный отпечаток на их свойства. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, все полибензоилен-*s*-триазолы аморфны; это не удивительно, если рассматривать эти полимеры как сополимеры, содержащие различные структурные звенья.

Весьма существенно сказывается «разноразветвленность» полибензоилен-*s*-триазолов на их термических характеристиках: даже согласно данным динамического ТГА, полибензоилен-*s*-триазолы являются полимерами со сравнительно низкой термостойкостью — при скорости нагрева 4,5 град/мин на воздухе они теряют 5% исходного веса при 350–410°, и 10% исходного веса при 400–440°. Интересно отметить, что полимеры на основе пиромеллитового диангидрида в большинстве случаев обладают меньшей термостойкостью, чем соответствующие полимеры на основе диангидридов других тетракарбоновых кислот. Это, вероятно, связано с меньшей степенью циклизации полимеров на основе пиромеллитового диангидрида, обусловленной повышенной жесткостью их макромолекул.

Таким образом, полибензоилен-*s*-триазолы, подобно полибензоиленбензимидазолам, являются «разноразветвленными» сшитыми полимерами, деформирующимися при сравнительно невысоких температурах. В то же время синтез их форполимеров — поли(*o*-карбокситриазолил)бензоиламидразонов, вследствие различия в нуклеофильной реакционной способности гидразинной и амидной NH₂-групп амидразонов, не осложнен процессами ветвления и гелеобразования, что позволяет проводить эту реакцию в наиболее благоприятных условиях и получать высокомолекулярные поли(*o*-карбокситриазолил)бензоиламидразоны, легко перерабатываемые в самые различные изделия.

Полинафтоилен-*s*-триазолы — продукты взаимодействия бис-амидразонов с нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислотой или ее диангидридом



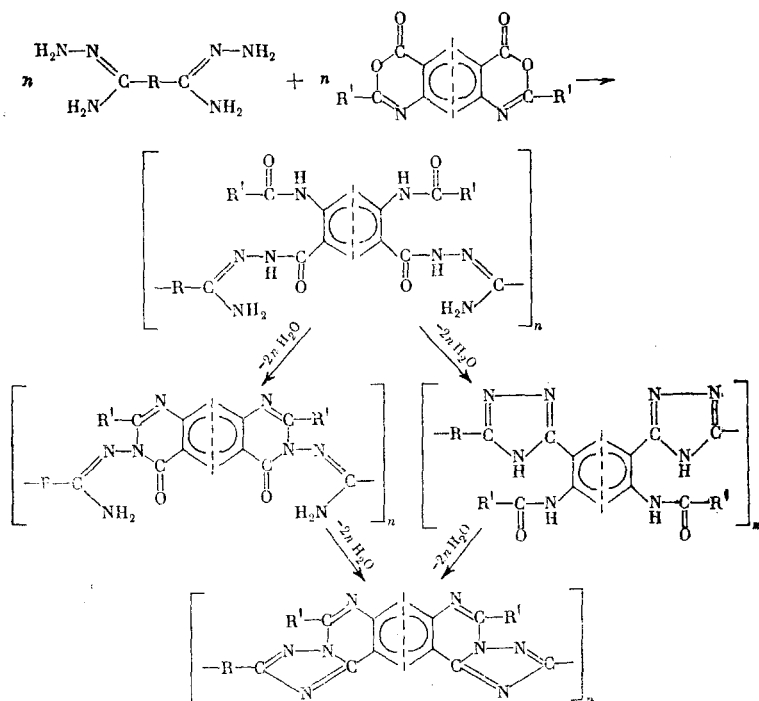
существенно отличаются от полибензоилеи-*s*-триазолов как по методам их синтеза, так и по основным характеристикам.

В соответствии с данными, полученными при изучении модельных реакций^{19, 271}, полинафтоилеи-*s*-триазолы могут быть получены как поэтапным методом, так и одностадийной полициклоконденсацией в среде ПФК. Однако попытки осуществления полициклоконденсации с использованием в качестве мономеров любого *бис*-амидразона и диангида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты в условиях поэтапного процесса не привели к получению высокомолекулярных продуктов, так как олигомеры, обладающие, судя по их ИК-спектрам, нафталимидной структурой, выделялись из реакционных растворов уже на ранних стадиях полициклоконденсации. Как следствие, в качестве общего метода синтеза полинафтоилеи-*s*-триазолов была выбрана одностадийная полициклоконденсация *бис*-амидразонов с диангидридом нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты в среде ПФК^{19, 271, 276—279}.

При этом образуются полинафтоилеи-*s*-триазолы, обладающие значительно более совершенной структурой по сравнению с полибензоилеи-*s*-триазилами. Подобно полинафтоилеибензимидазолам, эти полимеры нацело растворимы в серной, метансульфоновой, этансульфоновой кислотах и ПФК. Высокие вязкостные характеристики этих полимеров ($\eta_{\text{лог}}$ до 3,0 дЛ/г) свидетельствуют об их высоких молекулярных массах. Наиболее термостойкие из этих полимеров в условиях динамического ТГА теряют 10% веса при 520—530°, устойчивы в условиях изотермического ТГА на воздухе при 400° и не размягчаются до 500°. Полинафтоилеи-*s*-триазолы обладают высокой абляционной стойкостью и представляют значительный интерес в качестве потенциальных волокнообразующих полимеров.

Резюмируя эти данные, следует заметить, что в целом полинафтоилеи-*s*-триазолы весьма схожи с полинафтоилеибензимидазолами соответствующими

шего строения и несколько уступают последним в термостойкости. Значительное сходство заметно и при сравнении продуктов взаимодействия *бис*-(бензоксазинонов) с *бис*-(*о*-фенилендиаминами) и *бис*-амидразонами. Продукты взаимодействия *бис*-бензоксазинонов с *бис*-амидразонами — политриазолохиназолины, получаемые в соответствии со следующей общей схемой реакции²⁸⁰:



весьма схожи с полибензимидазолохиназонами; и на тех, и на других структурах пока не удалось реализовать высокие термические характеристики, потенциально заложенные в них, вследствие неполноты циклизации и низких молекулярных весов полимеров.

Критический анализ всех вышеприведенных данных позволяет утверждать, что лучшие классы «лестничных» полигетероариленов, получаемых трехстадийной полициклоконденсацией, — например, полинафтоиленбензимидазолы — существенно превосходят по термостойкости и рабочим температурам обычные полигетероарилены. Достижение этого же или еще более высокого уровня термостойкости на других структурах — например, полибензимидазолохиназолинах, — требует проведения дальнейших исследований, направленных на поиски методов синтеза высокомолекулярных полимеров с высокими степенями циклизации. В целом, при решении ряда проблем, стоящих перед химией и технологией «лестничных» полигетероариленов — проблемы сырьевой базы, переработки и создания практически бездефектных структур — эти полимеры могут внести существенный вклад в дальнейшее повышение термостойкости и рабочих температур полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
2. А. Г. Фрейзер, Высокотермостойкие полимеры, «Химия», М., 1971.
3. И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, В сб. Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений, Изд-во ВИНТИ, М., 1971.
4. Х. Ли, Д. Стоффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, «Химия», М., 1972.
5. R. J. Cotter, M. Matzner, Ring-Forming Polymerization, part B, John Wiley, N.Y., 1972.
6. M. M. Tessler, J. Polymer Sci., A4, 2521 (1966).
7. M. M. Tessler, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 8, 152 (1967).
8. А. А. Берлин, И. Г. Чаусер, в сб. Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 256.
9. S. Ozaki, Kobunshi, 15 (167), 110 (1966).
10. Ю. Е. Дорошенко, Успехи химии, 36, 1346 (1967).
11. W. J. Bailey, Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol. v. 10, 1968, p. 97.
12. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, в сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», М., 1969, стр. 252.
13. W. De Winter, Revs. Makromol. Chem., 1, 329 (1969).
14. W. De Winter, Ind. Chim. Belge, 35, 1097 (1970).
15. C. G. Overberger, T. A. Moore, Adv. Polymer Sci., 7, 113 (1970).
16. L. Stoicescu-Crivetz, M. Bruma, St. Cerc. chim., 19, 1303 (1971).
17. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, Т. Л. Ренард, в сб. Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений, Изд-во ВИНТИ, М., т. 3, 1971, стр. 5.
18. Ц. Г. Иремашвили, Канд. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1973.
19. С. Н. Леонтьева, Канд. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1975.
20. Н. А. Адлова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», Л., 1968.
21. V. V. Korshak, M. M. Teplyakov, J. Macromol. Sci.—Revs. C5, 409 (1971).
22. G. F. Pezdirtz, N. J. Johnston, Thermally Stable Macromolecules. Chemistry in Space Research, Elsevier Pub. Co. Inc., N. Y., 1970, p. 48.
23. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим. 1970, 289.
24. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Polimery, 8, 400 (1970).
25. В. В. Коршак, Высокомол. соед., A15, 298 (1973).
26. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511 (1961).
27. Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Т. Л. Ренард, Успехи химии, 39, 1591, (1970).
28. N. Yoda, M. Kurihara, J. Polymer Sci., D5, 109 (1971).
29. N. Yoda, M. Kurihara, N. Dokoshi, Progress in Polymer Sci., Japan, v. 4, Kodansha Ltd, Tokyo; John Wiley and Sons, New York—London—Sydney—Toronto, 1972.
30. L. Saferstein, Paper presented to the Division of Organic Coatings and Plastic Chemistry, American Chemical Society, Dallas Meeting, April 1973.
31. V. L. Bell, Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol., 11, 240, (1969). John Wiley and Sons, New York, London, Sydney.
32. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513 (1971).
33. Б. А. Жубанов, Н. П. Любченко, Тр. Ин-та хим. наук АН Каз. ССР, 32, 55 (1972).
34. B. Nartsissov, J. Macromol. Sci.—Revs, C11, 143 (1974).
35. M. Russo, Mater. Plast. ed Elast., 33, 1167 (1967).
36. L. Mortillaro, Там же, 34, 614 (1968).
37. Chem. Eng. News, 43, № 20, 38 (1965).
38. V. L. Bell, J. Polymer Sci., B5, 941 (1967).
39. Пат. США 3435004 (1969); РЖХим, 1970, 12С619П.
40. L. W. Frost, G. M. Bower, NASA CR-1556 (1970); цит. по 41.
41. H. D. Burks, An Annotated Bibliography of Pyrrone and BBB Publications, NASA, Washington, D. C., 1972.
42. Пат. США 3567684 (1971); РЖХим, 1971, 24С543.
43. V. L. Bell, R. A. Jewell, Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., Div. Polymer Chem., 8, 235 (1967).
44. V. L. Bell, R. A. Jewell, J. Polymer Sci., A5, 3043 (1967).
45. Франц. пат. 1532851 (Monsanto Co.), (1968).
46. P. E. D. Morgan, H. Scott, J. Polymer Sci., B7, 437 (1969).
47. P. E. D. Morgan, H. Scott, NASA CR-1737 (1971); цит. по 41.
48. Пат. США 3549594 (1970); РЖХим, 1971, 20С336.
49. Р. Д. Кацарова, Канд. дис., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1971.
50. F. Dawans, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A3, 3549 (1965).
51. B. Sillion, A. Reboult, Compt. Rend., 262C, 471 (1966).
52. F. E. Arnold, J. Polymer Sci., B7, 749 (1969).
53. F. E. Arnold, Там же, A8, 2079 (1970).
54. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Высокомол. соед., B10, 315 (1968).

55. А. А. Берлин, Там же, А15, 269 (1973).
56. Б. И. Западский, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1972.
57. Б. И. Лиогонький, Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1973.
58. Б. И. Западский, Б. И. Лиогонький, Материалы XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр.63.
59. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, Р. Д. Федорова, Авт. свид. СССР, № 3144776 (1971); РЖХим., 1972, 14С470.
60. Пат. США 3518232 (1970); РЖХим. 1071, 9С338.
61. Пат. США 3414543 (1968); РЖХим. 1970, 5С475.
62. Пат. США 3640960 (1969); РЖХим. 1972, 24С472.
63. Японск. пат. 26314 (1969); РЖХим., 1970, 15С533.
64. Пат. США 3532673 (1970); РЖХим., 1971, 12С293.
65. Пат. США 3347808 (1967); РЖХим., 1968, 22С944.
66. Пат. США 3657190 (1972); РЖХим., 1973, 2С322.
67. Пат. США 3748310 (1973); С. А., 79, 105838 (1973).
68. Пат. США 3624249 (1971); РЖХим., 1972, 18С354.
69. Франц. пат. 2070327 (1971); РЖХим., 1972, 20С350.
70. Пат. США 3783137 (1974); Экспресс-информация «Термостойкие пластинки», 1975, № 1, 23.
71. Пат. ФРГ 2228067 (1972); С. А., 78, 98276 (1973).
72. Пат. США 3546181 (1970); РЖХим., 1971, 14С354.
73. Пат. США 374624 (1973); Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1974, № 15, 22.
74. Пат. США 3740374 (1973); Там же, 1974, № 13, 15.
75. Пат. США 3865841 (1975); РЖХим., 1976, 5С300.
76. Японск. пат. 24593 (1970); РЖХим., 1971, 20С322.
77. Пат. США 3598786 (1971); РЖХим., 1972, 11С409.
78. Японск. пат. 23107 (1969); РЖХим., 1970, 13С502.
79. Японск. пат. 23108 (1969); РЖХим., 1970, 14С422.
80. Японск. пат. 23109 (1970); РЖХим., 1970, 15С558.
81. Японск. пат. 20112 (1969); РЖХим., 1970, 15С514.
82. Японск. пат. 20113 (1969); РЖХим., 1970, 15С515.
83. Японск. пат. 21902 (1971); РЖХим., 1971, 17С1400.
84. Японск. пат. 24250 (1971); РЖХим., 1972, 6С428.
85. Японск. пат. 27820 (1969); РЖХим., 1970, 17С199.
86. Японск. пат. 7714 (1971); РЖХим., 1971, 22С363.
87. Японск. пат. 9263 (1971); РЖХим., 1971, 24С548.
88. Японск. пат. 9264 (1971); РЖХим., 1971, 24С549.
89. Е. П. Фокин, С. Л. Герихохен, Т. Л. Кольченко, Авт. свид. СССР № 202518 (1967); С. А., 68, 8478, 87748 (1968).
90. М. М. Котон, Г. С. Флоринский, А. П. Рудаков, К. Н. Власова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, Авт. свид. СССР, № 293011 (1971); Бюлл. изобр., 1971, № 51.
91. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Авт. свид. СССР № 250454 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 26.
92. Е. Б. Тростянская, Ю. А. Михайлин, Авт. свид. СССР № 268645 (1970); РЖХим., 1971, 8С331.
93. С. Н. Баранов, Ф. М. Мандросова, Т. С. Соколова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Авт. свид. СССР, № 308031 (1971); РЖХим., 1972, 10С356.
94. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. М. Савинова, А. А. Артамонов, А. А. Нестерчук, Л. М. Анчукова, С. Н. Баранов, Авт. свид. СССР № 308232 (1971); РЖХим., 1972, 10С357.
95. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Авт. свид. СССР № 257012 (1969); Бюлл. изобр., 1969, № 35.
96. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, А. Л. Русанов, О. И. Паресишвили, Р. Д. Кацарава, Авт. свид. СССР № 257388 (1970); Бюлл. изобр., 1970, № 22.
97. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Авт. свид. СССР № 295779 (1970); Бюлл. изобр., 1971, № 8.
98. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Авт. свид. СССР № 360688 (1972); Бюлл. изобр., 1972, № 36.
99. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., 6, 747 (1965); 8, 235 (1967).
100. V. L. Bell, G. F. Pezdirtz, J. Polymer Sci., B3, 977 (1965).
101. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, Там же, А4, 59 (1966).
102. W. Bracke, C. S. Marvel, Там же, А8, 3177 (1970).
103. R. Pense, C. S. Marvel, Там же, А8, 3189 (1970).
104. P. K. Dutt, C. S. Marvel, Там же, А8, 3225 (1970).
105. N. Dokoshi, S. Tohyama, S. Fujita, M. Kurihara, Там же, А8, 2197 (1970).
106. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Appl. Polymer Sci., 16, 345 (1972).
107. N. J. Johnston, J. Polymer Sci., A10, 2727 (1972).

108. Chem. Eng. News, 51, № 32, 16 (1973).
109. A. H. Gerber, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1703 (1973).
110. Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, ДАН СССР, 172, 1347 (1967).
111. Э. Н. Телешов, Н. Б. Фельдблюм, А. Н. Праведников, Высокомол. соед., A10, 422 (1968).
112. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Там же, A12, 1834 (1970).
113. А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Л. А. Лайус, В. Е. Смирнова, Там же, A14, 169 (1972).
114. М. М. Котон, Acta Chim. Acad. Sci. Hungari, 81, 233 (1974).
115. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Б. В. Волков, Высокомол. соед., A12, 677 (1970).
116. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН СССР, 178, 105, (1968).
117. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава. Там же, 182, 1327 (1968).
118. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Высокомол. соед., A11, 2090 (1969).
119. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Там же, A14, 186 (1972).
120. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, А. Л. Русанов, О. И. Паресишвили, Р. Д. Кацарава, Там же, A14 (1972).
121. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Preprints IUPAC Internat. Sympos. on Macromolec. Chem., Budapest, v. 1, 1969, p. 53.
122. V. V. Korshak, A. L. Rusanov, R. D. Kazarava, Makromol. Chem. (в печати).
123. Н. П. Любченко, Научная программа XVII конференции по высокомолекулярным соединениям, М., 1969, стр. 117.
124. Б. А. Жубанов, Н. П. Любченко, С. Р. Рафиков, в сб. Синтез и исследование полимеров, «Наука», Алма-Ата, 1970.
125. Б. А. Жубанов, Н. П. Любченко, С. Р. Рафиков, Тр. Ин-та хим. наук АН Каз.ССР, 28, № 3, 118 (1970); РЖХим., 1970, 14C426.
126. Н. П. Любченко, Канд. дисс., Ин-т хим. наук АН Каз.ССР, Алма-Ата, 1970.
127. Б. А. Жубанов, О. А. Алмабеков, Н. П. Любченко, Preprints of IUPAC Internat. Sympos. on Macromolec. Chem. Budapest, v. 1, 1969, p. 41.
128. Н. П. Любченко, Е. М. Имашев. Тезисы XVIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 62.
129. Н. П. Любченко, Н. И. Букетова, Б. А. Жубанов, И. А. Архипова, Высокомол. соед., B15, 590 (1973).
130. Японск. пат. 26309 (1969); РЖХим., 1970, 15C532.
131. Японск. пат. 26312 (1969); РЖХим., 1970, 15C535.
132. Японск. пат. 26313 (1969); РЖХим., 1970, 15C538.
133. Японск. пат. 29269 (1969); РЖХим., 1970, 21C302.
134. Пат. США 3487051 (1961); РЖХим., 1971, 11C295.
135. И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин, Н. Г. Бажан, Г. И. Бусыгина, Б. М. Арон, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Ф. Ф. Ниязи, ДАН СССР, 218, 1115, (1974).
136. I. B. Rabinovich, N. V. Karyakin, A. L. Rusanov, G. L. Berestneva, Preprints of the Internat. Symp. on Macromolecular Chemistry, Madrid, 1974, vol. 1, p. 285.
137. Ф. Ф. Ниязи. Канд. диссертация, Ин-т хим. наук АН Каз.ССР, Алма-Ата, 1973.
138. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. В. Котов, Высокомол. соед., A13, 425 (1971).
139. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A10, 3135 (1965).
140. L. W. Frost, G. M. Bower, Там же, A9, 1045 (1971).
141. L. W. Frost, G. M. Bower, NASA CR-1556 (1970); цит. по ⁴¹.
142. L. W. Frost, G. M. Bower, Contract №—NASA1-7354, Westinghouse Res. Labs., June 1968, NASA CR-6693; цит. по ⁴¹.
143. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН СССР, 198, 597 (1971).
144. А. Н. Мочалов, Канд. дисс., ГГУ, Горький, 1974.
145. P. R. Young, J. Heterocyclic Chem., 9, 371 (1972).
146. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Высокомол. соед., A14, 1917 (1972).
147. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН СССР, 196, 106 (1971).
148. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. П. Травникова, А. Л. Русанов, Химия гетероцикл. соед., 1972, 247.
149. V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. P. Travnikova, A. L. Rusanov, Macromolecules, 7, 589 (1974).
150. P. J. Reucroft, H. Scott, P. L. Kronick, F. L. Serafin, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1361 (1970).
151. P. J. Reucroft, H. Scott, E. L. Serafin, J. Polymer Sci., C30, 261 (1970).
152. H. Scott, F. L. Serafin, NASA-CR-1648 (1970); цит. по ⁴¹.
153. H. Scott, F. L. Serafini, P. L. Kronick, J. Polymer Sci., B8, 563 (1970).

154. C. T. Hughes, H. L. Price, Paper presented at 4-th Annual Symp. on High Performance Composites, Washington, University St. Louis, Missouri, April 8—9, 1969.
155. H. L. Price, V. L. Bell., Paper presented at 15-th National Symp., Society of Aerospace Materials and Process Engineers, Los Angeles, California, April 29—May 1, 1969, p. 335.
156. H. L. Price, V. L. Bell., Paper presented at 27-th Annual Technic. Conf. Society of Plastics Engineers, Chicago, Illinois, May 5—9, 1969, p. 617.
157. Пат. США 3772418 (1973); цит. по ⁴¹.
158. C. L. Johnson, E. B. Bogley, T. L. Tolbert, Polymer Eng. Sci., 10, 340 (1970).
159. L. E. Karre, L. B. Keller, L. J. Miller, NASA-CR-1310 (1969); цит. по ⁴¹.
160. H. R. Lubowitz, R. J. Jones, H. W. Casey, R. W. Vaughan, E. A. Burns, NASA-CR-1404 (1969); цит. по ⁴¹.
161. L. L. Lander, NASA-CR-1946 (1972); цит. по ⁴¹.
162. B. G. Kimmel, L. E. Karre, NASA-CR-1791, цит. по ⁴¹.
163. L. E. Karre, W. C. Kelliher, Paper presented at 16-th National Symp., Society of Aerospace Materials and Process Engineers, Anaheim, California, April 21—23, 1971, p. 231.
164. W. C. Kelliher, NASA-SR-5075, 1969, p. 165; Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1974, № 12, 32.
165. R. A. Jewell, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1137 (1968).
166. R. A. Jewell, J. Macromol. Sci., A3, 1147 (1969).
167. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, Д. М. Могнонов, В. А. Хомутов, А. А. Изыиеев, И. А. Серенкова, Высокомол. соед., A16, 2177 (1974).
168. I. J. Goldfarb, D. R. Bain, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 10(2), 1289 (1969).
169. А. С. Телешова, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Высокомол. соед., A13, 2309 (1971).
170. В. К. Беляков, И. В. Белякова, С. С. Медведь, А. Ф. Ерин, В. А. Кособуцкий, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Там же, A13, 1739 (1971).
171. Е. П. Краснов, В. А. Аксенова, А. А. Беляев, А. В. Волохина, Г. И. Кудряцев, В. М. Савинова, В. И. Теренин, Там же, A15, 1606 (1973).
172. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Там же, A15, 2093 (1973).
173. В. В. Родэ, Е. М. Бондаренко, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, Т. Н. Балыкова, Там же, B13, 732 (1971).
174. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Р. Д. Федорова, ДАН СССР, 200, 1361 (1971).
175. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, В. А. Хомутов, Высокомол. соед., A15, 2020 (1973).
176. И. Б. Рабинович, А. Л. Русанов, Н. В. Карякин. Материалы III Междунар. симп. по поликонденсации, Киев, 1971, стр. 12.
177. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, И. В. Власова, А. Л. Русанов, В. В. Родэ, ДАН СССР, 206, 359 (1972).
178. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Л. А. Микадзе, Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, О. Б. Томилин, ДАН СССР 221, 1334 (1975).
179. Пат. США 3542742 (1970); РЖХим. 1971, 14С355.
180. Пат. США 3702326 (1973).
181. Пат. США 3886969 (1968); РЖХим., 1969, 24С385.
182. Пат. США 3574170 (1971); РЖХим., 1971, 24С556.
183. Пат. США 3574171 (1971); РЖХим., 1971, 24С1524.
184. Пат. США 3792024 (1974); РЖХим., 1974, 20С474.
185. Пат. США 3798201 (1974).
186. Пат. США 3864310 (1975); Экспресс-информация «Термостойкие пластики», 1975, № 39, 8.
187. R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., B4, 211 (1966).
188. R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicree, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 7, 528 (1966).
189. R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicree, J. Polymer Sci., A6, 1777 (1968).
190. F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, Macromolecules, 2, 497 (1969).
191. F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, J. Appl. Polymer Sci., 15, 2035 (1971).
192. A. J. Sicree, F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 265 (1974).
193. R. F. Kovar, F. E. Arnold, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 401 (1974).
194. W. E. Gibbs, J. Macromol. Sci.—Chem., 2, 1291 (1968).
195. J. Szita, L. H. Brannigan, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A9, 691 (1971).
196. M. Bruma, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 2385 (1974).
197. L. Saferstein, Nuova Chim., 50, 83 (1974).
198. G. C. Berry, T. G. Fox, J. Macromol. Sci., A3, 1125 (1969).
199. G. C. Berry, S. P. Jen, Advan. Chem. Ser., 91, 734 (1969).
200. G. C. Berry, Discuss. Faraday Soc., 49, 121 (1970).
201. V. G. Ammons, G. C. Berry, J. Polymer Sci., A2, 10, 449 (1972).

202. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 945.
203. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомол. соед., А9, 1936, (1967).
204. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Там же, Высокомол. соед., А10, 1561 (1968).
205. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Там же, Б10, 678 (1968).
206. Пат. ФРГ 2062298 (1970); С. А. 76, 4664 (1972).
207. Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомол. соед., Б10, 574 (1968).
208. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Там же, А12, 938 (1970).
209. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, О. И. Белых, В. Е. Привалов, М. И. Рудкевич, Г. Л. Шрам, Там же, Б13, 198 (1971).
210. С. И. Белых, Э. Ф. Эмбовская, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Там же, А14, 1215 (1972).
211. С. И. Белых, Е. А. Гущина, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Там же, А16, 1898 (1974).
212. А. А. Berlin, B. I. Liogon'kiy, B. I. Zapadinskiy, G. M. Shamraev, IUPAC Internat. Symp. on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969, v. 1, p. 18.
213. Б. И. Лиогонький, С. И. Белых, Е. А. Гущина, Материалы XVIII конф. по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 64.
214. Г. М. Шамраев, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1968.
215. Г. М. Шамраев, А. А. Дулов, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомол. соед., А12, 401 (1970).
216. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Polymer Sci., B7, 793 (1969).
217. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Macromol. Sci.—Chem., 4, 463 (1970).
218. R. A. Gaudiana, R. T. Conley, J. Macromol. Sci.—Chem., 4, 1599 (1970).
219. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомол. соед., А9, 1914 (1967).
220. М. М. Котон, Там же, А13, 1348 (1971).
221. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, И. П. Брагина, ДАН СССР, 197, 537 (1971).
222. J. M. Augl, J. Polymer Sci., А10, 2403 (1972).
223. Пат. США 3523151 (1970).
224. Пат. США 3575941 (1971); РЖХим., 1972, 3С114517.
225. Л. П. Жилинскайте, А. Н. Мачюлис, П. П. Мисевичюс, Г. М. Шамраев, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Высокомол. соед., А11, 1214 (1969).
226. П. П. Мисевичюс, А. Н. Мачюлис, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, В. М. Григоровская, Там же, А12, 2091 (1970).
227. Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Г. М. Шамраев, П. П. Мисевичюс, А. И. Мачюлис, Liet, TSR, B4, 123 (1972); С. А., 78, 160423 (1973).
228. Chem. Week, 17/IX, 1966, p. 121.
229. W. H. Gloor, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 7, 819 (1966).
230. R. L. Van Deusen, Там же, 7, 528 (1966).
231. W. H. Gloor, Appl. Polymer Symp., 6, 151 (1967).
232. W. H. Gloor, Там же, 9, 159 (1969).
233. O. K. Goins, R. L. Van Deusen, AFML-TR-68-104 (1968); цит. по ¹⁹⁵.
234. E. T. Goethals, Med. Vlaame Chem. Ver., 27, 185 (1965).
235. E. T. Goethals, Там же, 28, 24 (1966).
236. Пат. США 3536674 (1970); РЖХим., 1971, 14С369.
237. G. F. D'Alelio, D. M. Feigl, T. Ostidick, M. Saha, A. Chang, J. Macromol. Sci., A6, 49 (1972).
238. N. Yoda, 4-th Biannual Polymer Symp. (Amherst, Massachusetts (June, 1968), p. 7; цит. по ²⁹.
239. T. Shono, M. Hachihama, S. Sansho, K. Shinza, Preprints 17-th Annual Meeting Polymer Soc. Japan, v. 1, 1968, p. 46.
240. T. Kurosaki, S. Okawara, Там же, v. 1, 1968, p. 45; цит. по ²⁹.
241. M. Saga, M. Hachihama, T. Shono, J. Polymer Sci., A8, 2265 (1970).
242. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Авт. свид. СССР, № 275389 (1970); Бюлл. изобр., 1970, № 22.
243. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Л. А. Микадзе, А. Л. Русанов, Л. В. Плиева, Т. В. Лекае, Изв. АН СССР, сер. хим. (в печати)
244. F. E. Arnold, R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., B6, 815 (1968).
245. Франц. пат. 1504425 (1967); РЖХим., 1969, 5С415.
246. M. Kurihara, Macromolecules, 3, 722 (1970).
247. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, Н. К. Харитонова, ДАН СССР, 200, 114 (1971).
248. В. В. Коршак, Ю. Е. Дорошенко, Н. К. Харитонова, Труды МХТИ, 70, 178 (1972).
249. Н. К. Харитонова, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1974.
250. Пат. ФРГ 1804461 (1971).
251. M. Kurihara, N. Yoda, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2429 (1967).

252. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, *Compt. Rend.*, 263C, 862 (1966).
253. G. Rabilloud, B. Sillion, G. de Gaudemaris, *Makromol. Chem.*, 108, 18 (1967).
254. M. Kurihara, N. Yoda, *Preprints 17-th Annual Meeting Polymer Soc. Japan*, v. 1, 1968, p. 42.
255. M. Kurihara, N. Yoda, *J. Polymer Sci.*, B6, 875 (1968).
256. Н. К. Харитонова, Ю. Е. Дорошенко, Тезисы XVIII конф. по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 68.
257. B. Sillion, G. de Gaudemaris, *Entropie*, 1968, № 21, 67.
258. Японск. пат. 12746 (1971); цит. по ²⁸.
259. Японск. пат. 28714; РЖХим., 1970, 17С355.
260. Японск. пат. 28715; РЖХим., 1970, 17С356.
261. Пат. США 363942 (1972); РЖХим., 1972, 22С52.
262. А. Л. Русанов, *Успехи химии*, 43, 1669 (1974).
263. W. Ried, R. Giesse, *Naturwiss.*, 53, 381 (1966).
264. Франц. пат. 2014572 (1970); С. А. 74, 4018 (1971).
265. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 2261.
266. Бельг. пат. 709375 (1968); цит. по ²⁶⁷.
267. H. Kersten, G. Meyer, *Makromol. Chem.*, 138, 265 (1970).
268. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашиашвили, *Сообщения АН ГССР*, 72 (2), 357 (1973).
269. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашиашвили, *Высокомол. соед.*, A17, 228 (1975).
270. С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашиашвили. Тезисы XVIII конф. по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 62.
271. V. V. Korshak, A. L. Rusanov, S. N. Leontieva, T. K. Jashiasvili, *Macromolecules*, 8, 582 (1975).
272. H. D. K. Drew, H. H. Hatt, *J. Chem. Soc.*, 1937, 16.
273. P. M. Hergenrother, *J. Heterocycl. Chem.*, 6, 965 (1969).
274. P. M. Hergenrother, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 10, 772 (1969).
275. P. M. Hergenrother, *Macromolecules*, 3, 10 (1970).
276. R. C. Evers, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 12, 240 (1971).
277. R. C. Evers, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 11, 1449 (1973).
278. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашиашвили, *Сообщения АН ГССР*, 75, 109, (1974).
279. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, С. Н. Леонтьева, Т. К. Джашиашвили, Л. А. Микадзе, Н. И. Терновская, В. Г. Лопатина, *Высокомол. соед.*, A18, 1574 (1976).
280. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, М. К. Кереселидзе, С. Х. Фидлер, *Сообщения АН ГССР*, (в печати).

Ин-т элементоорганических соединений
АН СССР, Москва