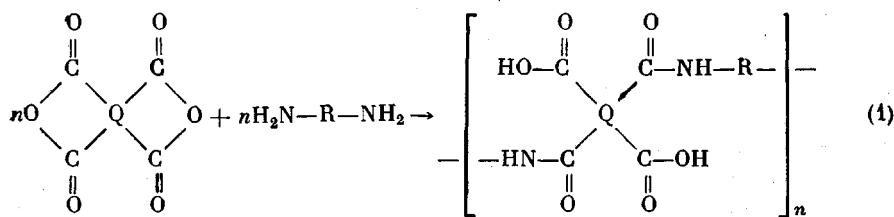


УДК 541.64:539.2

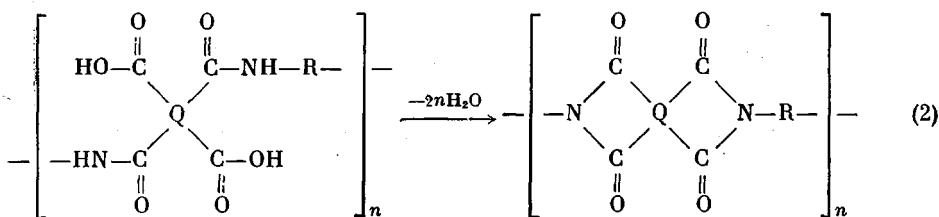
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ*Котон М. М.*

Синтезированы ряды ароматических полииимидов, различающихся природой и числом жестких, устойчивых к температурным воздействиям ароматических и гетероциклических циклов, в том числе и конденсированных, соединенных между собой в основной полимерной цепи одинарными связями или различными «шарнирными» атомами и группами атомов. Исследованы реакции образования полииамидокислоты и твердофазной термической дегидроциклизации ее в ароматический полииимид. Проведено систематическое изучение влияния химического строения ароматических полииимидов на их деформационно-прочностные свойства на пленках и волокнах. Рассмотрена роль простого эфирного кислорода как «шарнирного» атома в диаминной и диангидридной компоненте макромолекул полииимидов. Корреляция химического строения полимеров с их структурой и свойствами детально проведена на высокоориентированных волокнах ряда полипиромеллитимидов, отличающихся строением «диаминной» компоненты повторяющегося звена полимерной цепи. В результате рентгенографического исследования структуры и конформационного строения макромолекул исследованных рядов ароматических полииимидов показано, что при кристаллизации волокон в процессе термической имидизации ответственность за межмолекулярную усадку несут диангидридные фрагменты.

Термостойкие полимерные материалы получили широкое применение в различных областях техники. Среди них особое место занимают полигетероциклические полимеры (полигетероарилены), а среди последних — ароматические полииимиды (полиаримиды, полиариленимиды) благодаря необычному сочетанию механических, электрических и термических свойств в широком температурном интервале. Вместе с тем особенности химического строения, молекулярной и надмолекулярной структуры ароматических полииимидов изучены недостаточно, что потребовало проведения углубленного исследования влияния их строения на свойства. В этом направлении в Институте высокомолекулярных соединений Академии наук СССР достигнуты определенные результаты благодаря проведению совместных исследований химических и физических лабораторий института, позволивших по-новому представить и охарактеризовать цепь корреляций: химическое строение — геометрия макромолекулы — надмолекулярная организация — термомеханические свойства ароматических полииимидов [1]. Особенностью химического строения ароматических полииимидов является наличие в основной полимерной цепи жестких, устойчивых к температурным воздействиям ароматических циклов и гетероциклов, разделенных одинарными связями или различными атомами и группами атомов («мостиковые» или «шарнирные» группировки), позволяющих регулировать степень жесткости полимерной цепи макромолекулы полииимидов [2]. Реакция образования ароматических полииимидов представляет, как известно, двухстадийный процесс. На первой стадии из диангидрида тетракарбоновой кислоты и ароматического диамина образуется полииамидокислота

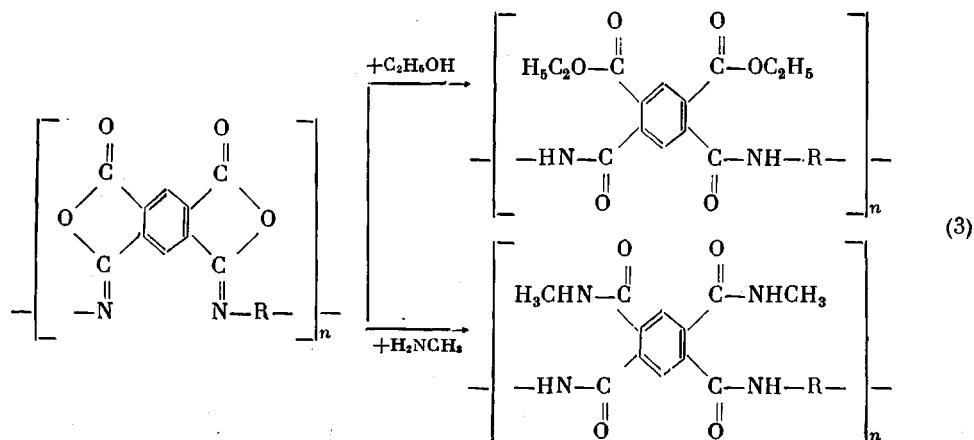


Полиамидокислоту (ПАК) обычно получают в среде полярных растворителей при температурах, близких к комнатным. Растворы ПАК используют для приготовления пленок, волокон, покрытий. На второй стадии реакции полиамидокислота путем термической или химической дегидроциклизации (имидализации) превращается в ароматический полиимид (ПИ)



Вариация химической природы Q и R позволяет получать широкий набор различных ароматических полиимидов. Несмотря на кажущуюся простоту реакции образования ПАК и превращения ПАК в ПИ, до настоящего времени механизм и кинетические характеристики этих реакций изучены недостаточно [3–5]. Значительные исследования по изучению реакции образования полиамидокислот различной химической природы проведены в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР [6–9]. В ряде работ высказано предположение о том, что в реакции, приводящей к образованию полиамидокислоты, состоянием, предшествующим образованию новой химической связи, является комплекс с переносом заряда [10–12]. В основе синтеза полиамидокислот лежит реакция ацилирования ароматических диаминов посредством диангидридов тетракарбоновых кислот по схеме (1). Проведенные кинетические исследования процессов образования полиамидокислоты показывают высокую чувствительность реакции к структурным изменениям в молекуле ароматического диамина. Обнаружена корреляционная зависимость между величинами  $pK_a$  диаминов и  $\sigma$ -константами заместителей. Известно, что полиамидокислоты в растворах нестабильны. Для изучения этого явления обычно используют метод вискозиметрии [13, 14], однако уменьшение значений характеристической вязкости само по себе не дает представления о характере изменений, которые претерпевают полиамидокислоты в растворе. К падению характеристической вязкости могут приводить как деструкция, так и конформационные изменения, а в некоторых случаях и ассоциативные явления. Метод светорассеяния, позволяющий судить об изменении молекулярной массы растворенного вещества, может однозначно ответить на вопрос о связи изменения характеристической вязкости с деструкцией полимера в растворе. На основании этого было проведено исследование свойств в растворах как полиамидокислоты, так и ее производных с использованием метода светорассеяния [15]. В качестве объектов исследования были выбраны поли-(4,4'-оксидифенилен) пиромеллитамидокислота (ПАК-ПМ) и ее метиловый (ПАЭМ) и этиловый (ПАЭЭ) эфиры. Вычисленные значения  $M_w$  переосажденной ПАК-ПМ в растворителе ДМАА  $\sim 150\,000$ . Целесообразно обратить внимание на большую величину значений  $M_w$  эфиров полиамидокислоты, а именно: 285 000–290 000. Эти данные показывают, что при осуществлении этерификации реакциями в це-

пях ПАК-ПМ деструкционные процессы не получают значительного развития. Сравнивая значения  $M_w$  образцов ПАК-ПМ, полученных в различных полярных растворителях (ДМАА, ДМФ), следует отметить, что в ДМАА образуются полимеры большей молекулярной массы; это можно объяснить специфическим влиянием растворителей на реакцию образования полиамидокислоты. Измерения молекулярной массы ПАК-ПМ, выполненные во времени, являются прямым подтверждением справедливости работы [16] по исследованию деструкционного старения полиамидов в растворах. Следует отметить, что для ПАК-ПМ интенсивность деструкции возрастает с уменьшением концентрации раствора, что находится в согласии с данными ряда авторов [6, 17, 18], полученными на основании одних вискозиметрических наблюдений. Основным способом получения полиимидов является твердофазная циклизация, проводимая на пленках или волокнах ПАК. Механизм и кинетика этой реакции изучены недостаточно. Вместе с тем специфичность ее протекания отмечали и ранее [1]. Она заключается в достижении предельного значения степени конверсии при каждой данной температуре. Особенность твердофазных превращений ПАК  $\rightarrow$  ПИ проявляется в диффузном характере отвода продуктов реакции и особенностях изменения структуры полимера в процессе реакции: конформации цепи, плотности упаковки, характере надмолекулярных образований, степени взаимной упорядоченности полимерных цепей. Рассмотрение реакции внутримолекулярной циклизации ПАК  $\rightarrow$  ПИ показывает, что она должна быть реакцией первого порядка. Однако константа скорости не остается постоянной, а уменьшается при увеличении степени превращения ПАК в ПИ, что связано с уменьшением подвижности макромолекул [19, 20]. Значительно меньше изучено влияние химических факторов на процесс превращения ПАК в ПИ [21]. Особенно важно оценить влияние химического строения исходных диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов на циклизацию ПАК в ПИ [22, 23]. Нам представлялось целесообразным провести изучение изменения интенсивности процесса имидизации при замене карбоксильных групп ПАК другими функциональными группами: арилокси-, N-алкил-, N-ариламидной, а также при переходе к солям ПАК, образованным первичными аминами [24]. Кроме того, исследовано превращение ПАК-ПМ в полизоимид (ПИИ) под действием трифтормукусной кислоты. Полизоимид, в отличие от обычных ароматических полиимидов, очень реакционноспособен, так как изоимидный цикл легко раскрывается под действием нуклеофильных агентов. Поэтому функциональные производные ПАК-ПМ получали алкоголизмом или аминолизом ПИИ по схеме



За полнотой химических превращений следили с помощью ИК-спектроскопии. Описанные реакции проходят практически полностью. Так, при завершении реакции алкоголиза в спектре полизоимида исчезают полосы

1800 и 920  $\text{см}^{-1}$ , характерные для ПИИ, и появляются полосы 3300, 1725, 1660  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные наличием сложноэфирных и амидных групп. Была также исследована кинетика реакции аминолиза и алкоголиза ПИИ. В реакциях аминолиза большая скорость реакции соответствует более основному метиламину, а в реакциях алкоголиза — этиловому спирту; реакция ПИИ с фенолом идет только в присутствии катализатора. При термообработке ПИИ изомеризуется в ПИ. Функциональные производные ПАК при нагревании циклизуются с образованием также полиимидов. По данным ИК-спектроскопии, регулируя температурный режим, удается осуществить 100%-ное превращение производных ПАК-ПМ в полиимид. Изучение имидизации ПАК  $\rightarrow$  ПИ свидетельствует о значительном влиянии химической структуры циклизующихся групп полимеров на результаты термообработки: относительную легкость имидизации и уровень деформационно-прочностных свойств конечных продуктов в виде пленок и волокон. Уровень прочностных свойств целесообразно связывать с характером выделяющихся при циклизации низкомолекулярных продуктов. Так, во всех случаях, когда выделяются первичные амины, полимеры теряют прочностные свойства за счет необратимых процессов аминолиза полимерной цепи. Полиимид, выделенный термообработкой полизоимида, сравним по свойствам с полиимидом, полученным циклизацией полiamидокислоты [24]. Вопрос о вкладе различных факторов химической и физической природы в результаты циклизации ПАК в ПИ является важным и требует дальнейшего развития.

В настоящее время ароматические полиимиды могут быть получены из всех известных диангидридов тетракарбоновых кислот. Число диаминов, применяемых в синтезе ПИ, более ограничено и определяется главным образом их основностью. По нашим данным, наиболее высокомолекулярные ПИ получают, когда диамины имеют  $pK_a$  в пределах от 6,0 до 4,5 [25]. Широкое варьирование химической структуры ароматических полиимидов позволяет проводить систематические исследования структуры и ряда физико-химических свойств ПИ. Найденные закономерности, безусловно, применимы не только к ароматическим полиимидам, но и к ряду других гетероциклических полимеров, поэтому они представляют общий интерес. Рассмотрение свойств ароматических полиимидов показывает, что такие из них, как термическая стабильность, радиационная стойкость, хорошие электрические свойства, присущи всем представителям этого класса гетероциклических полимеров. Поэтому можно связывать общность этих свойств с особенностью химического строения ПИ, а именно с наличием в основной полимерной цепи ароматических и имидных циклов с характерной для них химической и термической устойчивостью вследствие симметричности и сильного межмолекулярного взаимодействия. Другие свойства ароматических полиимидов — способность к деформации при механических нагрузках, к переходу в высокоэластическое состояние и к кристаллизации — определяются различной химической природой и различной степенью гибкости «мостиковых» или «шарнирных» атомов в группах атомов [26].

**Полипиромеллитимиды.** Наиболее исследованными ароматическими полиимидами являются полипиромеллитимиды, получаемые взаимодействием диангидрида пиромеллитовой кислоты и ароматических диаминов [27]. Исходя из этого, в ряду полипиромеллитимидов возможно, варьируя химический состав ароматических диаминов, изучить влияние «диаминного» фрагмента полипиромеллитимида на структуру и свойства полимеров, получаемых в виде изотропных пленок или предельно ориентированных волокон [28, 29]. Изученные нами ориентированные полипиромеллитимиды отличались по своим деформационно-прочностным свойствам в зависимости от химического строения «диаминного» фрагмента повторяющегося звена полимерной цепи (табл. 1). В том случае, когда в состав диаминного фрагмента входили жесткие циклы (полимеры 1–4), из-за наличия

Таблица 1

## Свойства ориентированных полипиромеллитимидных волокон

Полимер, №	Диамин	Разрыв- ная про- чность, кГ/мм <sup>2</sup>	Модуль упруго- сти, кН/мм <sup>2</sup>	Удлине- ние при разрыве, %	Струк- тура*
1		50	8000	0,8	K
2		90	10 000	0,6	»
3		45	7000	0,7	»
4		165	13 000	1,6	»
5		22	420	57,0	A
6		23	440	40,0	»
7		23	390	38,0	»
8		31	410	36,0	»
9		65	1290	10,0	K
10		84	2300	6,0	»
11		39	1370	2,4	»
12		71	1400	8,0	»
13		90	1900	10,0	»

\* K — кристаллическая, A — аморфная структура.

сильных межцепных взаимодействий полимеры были неплавкими, нерастворимыми в органических растворителях, имели высокие значения прочности при разрыве и модуля упругости и характеризовались кристаллической структурой. Введение между жесткими циклами «мостиковых» или «шарнирных» групп, вокруг которых возможен поворот полимерной цепи, заметно влияет на механические свойства ПИ. Особый интерес представляют ПИ, содержащие в «диаминном» фрагменте различное число фениленовых групп и кислородных атомов, имеющие конформации с небольшими изгибами, образующие более плотную упаковку в упорядоченных областях (полимеры 10—13 табл. 1) и обладающие высокими значениями прочности и модуля упругости. Как видно из табл. 1, четное число фениленовых групп (полимеры 9 и 12) или поворот фениленовой группы из *пара*- в *мета*- положение (полимеры 5 и 11), по-видимому, влияют на образование дефектной надмолекулярной структуры. В то же время при нечетном количестве фениленовых групп (полимеры 10 и 13) конформация макромолекул становится более вытянутой, что, по рентгеновским данным, приводит к более совершенной укладке полимерных цепей в упорядоченных областях. Способность ПИ образовывать упорядоченные структуры становится объяснимой, если рассматривать макромолекулы как сложные тела переменного сечения, в которых «диаминный» и «диангидридный» фрагменты составляют единое повторяющееся звено. Вводя понятие о среднем диаметре поперечного сечения фрагментов макромолекулы, можно сделать некоторые выводы о способности полипиромеллит-

Таблица 2

Полимер №	Q	R	Разрыв- ная проч- ность, кг/дм <sup>2</sup>	Модуль упруго- сти, кг/см <sup>2</sup>	Удлине- ние при разрыве, %	Т. раз- мягч., °С
1			1860	42 000	5	н.р.
2			1600	35 000	25	430
3			1570	24 300	20	360
4			1240	35 000	6	307
5			2030	65 000	4	360
6			1500	32 000	15	280
7			1700	32 000	90	270
8			1410	31 000	16	290
9			1200	26 000	42	290
10			1200	34 000	160	198
11			1050	25 000	15	174
12			950	22 600	75	158
13			1300	23 000	100	205
14			1480	21 000	8	327
15					Хрупкий	н.р.
16			1240	35 000	10	192
17			950	32 400	5	180

\* н.р — не размягчается.

имидов с различными «диаминными» фрагментами образовывать упорядоченные структуры. Величина среднего диаметра «диангидридного» фрагмента полипиромеллитимидов равна 5,6 Å, для «диаминных» фрагментов полимеров 1–3 (табл. 1) значения этой величины меняются от 4,8 до 5,5 Å. Полипиромеллитимиды, кристаллизующиеся при термической имидизации (полимеры 9–13), имеют средний диаметр «диаминного» фрагмента макромолекулы 5,5 Å. Волокна из полимеров 6–8, у которых диаметр «диаминного» фрагмента меняется в пределах 5,8–6,0 Å, не дают при термической имидизации упорядоченных структур. Можно предположить, что ответственным за межмолекулярную укладку в рассмотрен-

Таблица 3

Свойства полиаримидных пленок на основе диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты

Полимер, №	R	Разрывная прочность, кГ/см <sup>2</sup>	Модуль упругости, кГ/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	Т. раз- мягч., °C
1		1770	48 500	7	н. р
2		1880	55 000	4	н. р
3		2400	59 000	12	н. р
4		1970	49 000	7	340
5		1500	37 000	9	290
6		1350	28 200	11	317
7		810	—	1	н. р

ном ряду полипиромеллитимидов является «диангидридный» фрагмент. Отсюда следует, что если «диаминный» фрагмент макромолекулы ПИ может уложиться в ту же кристаллическую ячейку, что и «диангидридный», данный ароматический полиимид может кристаллизоваться. Усложнение конфигурации полимерной цепи за счет введения более сложных «диангидридных» фрагментов должно способствовать повышению прочности макромолекул ПИ [30].

**Полиаримиды (полиариленимиды).** Нами получено и исследовано [31, 32] большое число ароматических полиимидов, отличающихся от пиромеллитимидов вариацией химического строения не только диаминов, но и диангидридов тетракарбоновых кислот. Такие ПИ, в отличие от пиромеллитимидов, получили название полиаримидов или полиариленимидов [1]. Было установлено, что все основные закономерности по влиянию химического строения полипиромеллитимидов на конформационные и деформационно-прочностные свойства полимеров имеют место и у полиаримидов. Вместе с тем возможность варьирования химического строения диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов позволила расширить число известных ПИ и получить новую информацию о влиянии химического строения «диангидридного» и «диаминного» фрагментов повторяющегося звена полимерной цепи макромолекулы ПИ (на примере изотропных пленок и ориентированных волокон) на их структуру и свойства. Так, например, введение кислородного атома как шарнира в оба фрагмента звена макромолекулы ПИ (табл. 2) позволяет получать пленки не только эластичные изотропные с очень высокими значениями относительного уд-

Таблица 4

## Свойства полиаримидных пленок

Полимер, №	Q	R	Разрывная прочность, кг/см <sup>2</sup>	Модуль упругости, кг/см <sup>2</sup>	Удлинение при разрыве, %	T <sub>г</sub> размягч., °C
1			1040	-	9	268
2			930	24 500	40	138
3			1460	30 000	8,8	283
4			1250	26 000	7,8	281
5			500	28 000	2	-
6			734	20 000	14	145

линия при разрыве, но и обладающие широким диапазоном температур размягчения (от 158 до 360°), что расширяет возможности практического использования полиаримидов. Наоборот, введение карбонильных групп в ПИ приводит к повышению жесткости и температур размягчения полимеров. При введении в состав «диаминного» фрагмента полиаримидов гетероциклических звеньев (табл. 3) наблюдалось образование неплавких или высокоплавких полимеров. Полученные на их основе пленки отличались жесткостью и высокими значениями прочности и модуля упругости [33, 34]. На пленках нами проведено сравнение свойств полиаримидов, содержащих в «диаминном» фрагменте линейную, макроциклическую и спироциклическую группировки близкого химического строения [35, 36]. В качестве макроцикла был выбран полизэфир дibenzo-(18)-краун-6, который привлекает к себе внимание исследователей. При введении макроциклического звена в полимерную цепь ПИ (табл. 4, полимеры 3, 4) получены жесткие прочные пленки полимеров, обладавшие четкими температурами размягчения. Интересно отметить, что в этом случае свойства ПИ одинаково независимо от химического строения «диангидридного» фрагмента, что связано с особенностями 18-членного цикла. Для сравнения были исследованы близкие по строению линейные полиаримиды (полимеры 1 и 2 табл. 4). В этом случае наблюдаются все отмеченные ранее закономерности для макромолекул ПИ. Введение жесткого спироциклического звена в состав полиаримида (полимеры 5 и 6) ухудшает деформационно-проч-

Таблица 5

## Свойства ориентированных полиаримидных волокон

Поли- мер, №	Формула элементарного звена полимера	Разрыв- ная проч- ность, $\text{kГ}/\text{мм}^2$	Модуль упруго- сти, $\text{kГ}/\text{мм}^2$	Удлине- ние при разрыве, %
1	<img alt="Chemical structure of polymer 1: repeating unit [-N(OC(=O)c6ccc(Oc7ccc(C(=O)N(c8ccc(C=C8)c9)C(=O)c10ccc(Oc11ccc(C(=O)N(c12ccc(C=C12)c13)C(=O)c14ccc(Oc15ccc(C(=O)N(c16ccc(C=C16)c17)C(=O)c18ccc(Oc19ccc(C(=O)N(c20ccc(C=C20)c21)C(=O)c22ccc(Oc23ccc(C(=O)N(c24ccc(C=C24)c25)C(=O)c26ccc(Oc27ccc(C(=O)N(c28ccc(C=C28)c29)C(=O)c30ccc(Oc31ccc(C(=O)N(c32ccc(C=C32)c33)C(=O)c34ccc(Oc35ccc(C(=O)N(c36ccc(C=C36)c37)C(=O)c38ccc(Oc39ccc(C(=O)N(c40ccc(C=C40)c41)C(=O)c42ccc(Oc43ccc(C(=O)N(c44ccc(C=C44)c45)C(=O)c46ccc(Oc47ccc(C(=O)N(c48ccc(C=C48)c49)C(=O)c50ccc(Oc51ccc(C(=O)N(c52ccc(C=C52)c53)C(=O)c54ccc(Oc55ccc(C(=O)N(c56ccc(C=C56)c57)C(=O)c58ccc(Oc59ccc(C(=O)N(c60ccc(C=C60)c61)C(=O)c62ccc(Oc63ccc(C(=O)N(c64ccc(C=C64)c65)C(=O)c66ccc(Oc67ccc(C(=O)N(c68ccc(C=C68)c69)C(=O)c70ccc(Oc71ccc(C(=O)N(c72ccc(C=C72)c73)C(=O)c74ccc(Oc75ccc(C(=O)N(c76ccc(C=C76)c77)C(=O)c78ccc(Oc79ccc(C(=O)N(c80ccc(C=C80)c81)C(=O)c82ccc(Oc83ccc(C(=O)N(c84ccc(C=C84)c85)C(=O)c86ccc(Oc87ccc(C(=O)N(c88ccc(C=C88)c89)C(=O)c90ccc(Oc91ccc(C(=O)N(c92ccc(C=C92)c93)C(=O)c94ccc(Oc95ccc(C(=O)N(c96ccc(C=C96)c97)C(=O)c98ccc(Oc99ccc(C(=O)N(c100ccc(C=C100)c101)C(=O)c102ccc(Oc103ccc(C(=O)N(c104ccc(C=C104)c105)C(=O)c106ccc(Oc107ccc(C(=O)N(c108ccc(C=C108)c109)C(=O)c110ccc(Oc111ccc(C(=O)N(c112ccc(C=C112)c113)C(=O)c114ccc(Oc115ccc(C(=O)N(c116ccc(C=C116)c117)C(=O)c118ccc(Oc119ccc(C(=O)N(c120ccc(C=C120)c121)C(=O)c122ccc(Oc123ccc(C(=O)N(c124ccc(C=C124)c125)C(=O)c126ccc(Oc127ccc(C(=O)N(c128ccc(C=C128)c129)C(=O)c130ccc(Oc131ccc(C(=O)N(c132ccc(C=C132)c133)C(=O)c134ccc(Oc135ccc(C(=O)N(c136ccc(C=C136)c137)C(=O)c138ccc(Oc139ccc(C(=O)N(c140ccc(C=C140)c141)C(=O)c142ccc(Oc143ccc(C(=O)N(c144ccc(C=C144)c145)C(=O)c146ccc(Oc147ccc(C(=O)N(c148ccc(C=C148)c149)C(=O)c150ccc(Oc151ccc(C(=O)N(c152ccc(C=C152)c153)C(=O)c154ccc(Oc155ccc(C(=O)N(c156ccc(C=C156)c157)C(=O)c158ccc(Oc159ccc(C(=O)N(c160ccc(C=C160)c161)C(=O)c162ccc(Oc163ccc(C(=O)N(c164ccc(C=C164)c165)C(=O)c166ccc(Oc167ccc(C(=O)N(c168ccc(C=C168)c169)C(=O)c170ccc(Oc171ccc(C(=O)N(c172ccc(C=C172)c173)C(=O)c174ccc(Oc175ccc(C(=O)N(c176ccc(C=C176)c177)C(=O)c178ccc(Oc179ccc(C(=O)N(c180ccc(C=C180)c181)C(=O)c182ccc(Oc183ccc(C(=O)N(c184ccc(C=C184)c185)C(=O)c186ccc(Oc187ccc(C(=O)N(c188ccc(C=C188)c189)C(=O)c190ccc(Oc191ccc(C(=O)N(c192ccc(C=C192)c193)C(=O)c194ccc(Oc195ccc(C(=O)N(c196ccc(C=C196)c197)C(=O)c198ccc(Oc199ccc(C(=O)N(c200ccc(C=C200)c201)C(=O)c202ccc(Oc203ccc(C(=O)N(c204ccc(C=C204)c205)C(=O)c206ccc(Oc207ccc(C(=O)N(c208ccc(C=C208)c209)C(=O)c210ccc(Oc211ccc(C(=O)N(c212ccc(C=C212)c213)C(=O)c214ccc(Oc215ccc(C(=O)N(c216ccc(C=C216)c217)C(=O)c218ccc(Oc219ccc(C(=O)N(c220ccc(C=C220)c221)C(=O)c222ccc(Oc223ccc(C(=O)N(c224ccc(C=C224)c225)C(=O)c226ccc(Oc227ccc(C(=O)N(c228ccc(C=C228)c229)C(=O)c230ccc(Oc231ccc(C(=O)N(c232ccc(C=C232)c233)C(=O)c234ccc(Oc235ccc(C(=O)N(c236ccc(C=C236)c237)C(=O)c238ccc(Oc239ccc(C(=O)N(c240ccc(C=C240)c241)C(=O)c242ccc(Oc243ccc(C(=O)N(c244ccc(C=C244)c245)C(=O)c246ccc(Oc247ccc(C(=O)N(c248ccc(C=C248)c249)C(=O)c250ccc(Oc251ccc(C(=O)N(c252ccc(C=C252)c253)C(=O)c254ccc(Oc255ccc(C(=O)N(c256ccc(C=C256)c257)C(=O)c258ccc(Oc259ccc(C(=O)N(c260ccc(C=C260)c261)C(=O)c262ccc(Oc263ccc(C(=O)N(c264ccc(C=C264)c265)C(=O)c266ccc(Oc267ccc(C(=O)N(c268ccc(C=C268)c269)C(=O)c270ccc(Oc271ccc(C(=O)N(c272ccc(C=C272)c273)C(=O)c274ccc(Oc275ccc(C(=O)N(c276ccc(C=C276)c277)C(=O)c278ccc(Oc279ccc(C(=O)N(c280ccc(C=C280)c281)C(=O)c282ccc(Oc283ccc(C(=O)N(c284ccc(C=C284)c285)C(=O)c286ccc(Oc287ccc(C(=O)N(c288ccc(C=C288)c289)C(=O)c290ccc(Oc291ccc(C(=O)N(c292ccc(C=C292)c293)C(=O)c294ccc(Oc295ccc(C(=O)N(c296ccc(C=C296)c297)C(=O)c298ccc(Oc299ccc(C(=O)N(c300ccc(C=C300)c301)C(=O)c302ccc(Oc303ccc(C(=O)N(c304ccc(C=C304)c305)C(=O)c306ccc(Oc307ccc(C(=O)N(c308ccc(C=C308)c309)C(=O)c310ccc(Oc311ccc(C(=O)N(c312ccc(C=C312)c313)C(=O)c314ccc(Oc315ccc(C(=O)N(c316ccc(C=C316)c317)C(=O)c318ccc(Oc319ccc(C(=O)N(c320ccc(C=C320)c321)C(=O)c322ccc(Oc323ccc(C(=O)N(c324ccc(C=C324)c325)C(=O)c326ccc(Oc327ccc(C(=O)N(c328ccc(C=C328)c329)C(=O)c330ccc(Oc331ccc(C(=O)N(c332ccc(C=C332)c333)C(=O)c334ccc(Oc335ccc(C(=O)N(c336ccc(C=C336)c337)C(=O)c338ccc(Oc339ccc(C(=O)N(c340ccc(C=C340)c341)C(=O)c342ccc(Oc343ccc(C(=O)N(c344ccc(C=C344)c345)C(=O)c346ccc(Oc347ccc(C(=O)N(c348ccc(C=C348)c349)C(=O)c350ccc(Oc351ccc(C(=O)N(c352ccc(C=C352)c353)C(=O)c354ccc(Oc355ccc(C(=O)N(c356ccc(C=C356)c357)C(=O)c358ccc(Oc359ccc(C(=O)N(c360ccc(C=C360)c361)C(=O)c362ccc(Oc363ccc(C(=O)N(c364ccc(C=C364)c365)C(=O)c366ccc(Oc367ccc(C(=O)N(c368ccc(C=C368)c369)C(=O)c370ccc(Oc371ccc(C(=O)N(c372ccc(C=C372)c373)C(=O)c374ccc(Oc375ccc(C(=O)N(c376ccc(C=C376)c377)C(=O)c378ccc(Oc379ccc(C(=O)N(c380ccc(C=C380)c381)C(=O)c382ccc(Oc383ccc(C(=O)N(c384ccc(C=C384)c385)C(=O)c386ccc(Oc387ccc(C(=O)N(c388ccc(C=C388)c389)C(=O)c390ccc(Oc391ccc(C(=O)N(c392ccc(C=C392)c393)C(=O)c394ccc(Oc395ccc(C(=O)N(c396ccc(C=C396)c397)C(=O)c398ccc(Oc399ccc(C(=O)N(c400ccc(C=C400)c401)C(=O)c402ccc(Oc403ccc(C(=O)N(c404ccc(C=C404)c405)C(=O)c406ccc(Oc407ccc(C(=O)N(c408ccc(C=C408)c409)C(=O)c410ccc(Oc411ccc(C(=O)N(c412ccc(C=C412)c413)C(=O)c414ccc(Oc415ccc(C(=O)N(c416ccc(C=C416)c417)C(=O)c418ccc(Oc419ccc(C(=O)N(c420ccc(C=C420)c421)C(=O)c422ccc(Oc423ccc(C(=O)N(c424ccc(C=C424)c425)C(=O)c426ccc(Oc427ccc(C(=O)N(c428ccc(C=C428)c429)C(=O)c430ccc(Oc431ccc(C(=O)N(c432ccc(C=C432)c433)C(=O)c434ccc(Oc435ccc(C(=O)N(c436ccc(C=C436)c437)C(=O)c438ccc(Oc439ccc(C(=O)N(c440ccc(C=C440)c441)C(=O)c442ccc(Oc443ccc(C(=O)N(c444ccc(C=C444)c445)C(=O)c446ccc(Oc447ccc(C(=O)N(c448ccc(C=C448)c449)C(=O)c450ccc(Oc451ccc(C(=O)N(c452ccc(C=C452)c453)C(=O)c454ccc(Oc455ccc(C(=O)N(c456ccc(C=C456)c457)C(=O)c458ccc(Oc459ccc(C(=O)N(c460ccc(C=C460)c461)C(=O)c462ccc(Oc463ccc(C(=O)N(c464ccc(C=C464)c465)C(=O)c466ccc(Oc467ccc(C(=O)N(c468ccc(C=C468)c469)C(=O)c470ccc(Oc471ccc(C(=O)N(c472ccc(C=C472)c473)C(=O)c474ccc(Oc475ccc(C(=O)N(c476ccc(C=C476)c477)C(=O)c478ccc(Oc479ccc(C(=O)N(c480ccc(C=C480)c481)C(=O)c482ccc(Oc483ccc(C(=O)N(c484ccc(C=C484)c485)C(=O)c486ccc(Oc487ccc(C(=O)N(c488ccc(C=C488)c489)C(=O)c490ccc(Oc491ccc(C(=O)N(c492ccc(C=C492)c493)C(=O)c494ccc(Oc495ccc(C(=O)N(c496ccc(C=C496)c497)C(=O)c498ccc(Oc499ccc(C(=O)N(c500ccc(C=C500)c501)C(=O)c502ccc(Oc503ccc(C(=O)N(c504ccc(C=C504)c505)C(=O)c506ccc(Oc507ccc(C(=O)N(c508ccc(C=C508)c509)C(=O)c510ccc(Oc511ccc(C(=O)N(c512ccc(C=C512)c513)C(=O)c514ccc(Oc515ccc(C(=O)N(c516ccc(C=C516)c517)C(=O)c518ccc(Oc519ccc(C(=O)N(c520ccc(C=C520)c521)C(=O)c522ccc(Oc523ccc(C(=O)N(c524ccc(C=C524)c525)C(=O)c526ccc(Oc527ccc(C(=O)N(c528ccc(C=C528)c529)C(=O)c530ccc(Oc531ccc(C(=O)N(c532ccc(C=C532)c533)C(=O)c534ccc(Oc535ccc(C(=O)N(c536ccc(C=C536)c537)C(=O)c538ccc(Oc539ccc(C(=O)N(c540ccc(C=C540)c541)C(=O)c542ccc(Oc543ccc(C(=O)N(c544ccc(C=C544)c545)C(=O)c546ccc(Oc547ccc(C(=O)N(c548ccc(C=C548)c549)C(=O)c550ccc(Oc551ccc(C(=O)N(c552ccc(C=C552)c553)C(=O)c554ccc(Oc555ccc(C(=O)N(c556ccc(C=C556)c557)C(=O)c558ccc(Oc559ccc(C(=O)N(c560ccc(C=C560)c561)C(=O)c562ccc(Oc563ccc(C(=O)N(c564ccc(C=C564)c565)C(=O)c566ccc(Oc567ccc(C(=O)N(c568ccc(C=C568)c569)C(=O)c570ccc(Oc571ccc(C(=O)N(c572ccc(C=C572)c573)C(=O)c574ccc(Oc575ccc(C(=O)N(c576ccc(C=C576)c577)C(=O)c578ccc(Oc579ccc(C(=O)N(c580ccc(C=C580)c581)C(=O)c582ccc(Oc583ccc(C(=O)N(c584ccc(C=C584)c585)C(=O)c586ccc(Oc587ccc(C(=O)N(c588ccc(C=C588)c589)C(=O)c590ccc(Oc591ccc(C(=O)N(c592ccc(C=C592)c593)C(=O)c594ccc(Oc595ccc(C(=O)N(c596ccc(C=C596)c597)C(=O)c598ccc(Oc599ccc(C(=O)N(c600ccc(C=C600)c601)C(=O)c602ccc(Oc603ccc(C(=O)N(c604ccc(C=C604)c605)C(=O)c606ccc(Oc607ccc(C(=O)N(c608ccc(C=C608)c609)C(=O)c610ccc(Oc611ccc(C(=O)N(c612ccc(C=C612)c613)C(=O)c614ccc(Oc615ccc(C(=O)N(c616ccc(C=C616)c617)C(=O)c618ccc(Oc619ccc(C(=O)N(c620ccc(C=C620)c621)C(=O)c622ccc(Oc623ccc(C(=O)N(c624ccc(C=C624)c625)C(=O)c626ccc(Oc627ccc(C(=O)N(c628ccc(C=C628)c629)C(=O)c630ccc(Oc631ccc(C(=O)N(c632ccc(C=C632)c633)C(=O)c634ccc(Oc635ccc(C(=O)N(c636ccc(C=C636)c637)C(=O)c638ccc(Oc639ccc(C(=O)N(c640ccc(C=C640)c641)C(=O)c642ccc(Oc643ccc(C(=O)N(c644ccc(C=C644)c645)C(=O)c646ccc(Oc647ccc(C(=O)N(c648ccc(C=C648)c649)C(=O)c650ccc(Oc651ccc(C(=O)N(c652ccc(C=C652)c653)C(=O)c654ccc(Oc655ccc(C(=O)N(c656ccc(C=C656)c657)C(=O)c658ccc(Oc659ccc(C(=O)N(c660ccc(C=C660)c661)C(=O)c662ccc(Oc663ccc(C(=O)N(c664ccc(C=C664)c665)C(=O)c666ccc(Oc667ccc(C(=O)N(c668ccc(C=C668)c669)C(=O)c670ccc(Oc671ccc(C(=O)N(c672ccc(C=C672)c673)C(=O)c674ccc(Oc675ccc(C(=O)N(c676ccc(C=C676)c677)C(=O)c678ccc(Oc679ccc(C(=O)N(c680ccc(C=C680)c681)C(=O)c682ccc(Oc683ccc(C(=O)N(c684ccc(C=C684)c685)C(=O)c686ccc(Oc687ccc(C(=O)N(c688ccc(C=C688)c689)C(=O)c690ccc(Oc691ccc(C(=O)N(c692ccc(C=C692)c693)C(=O)c694ccc(Oc695ccc(C(=O)N(c696ccc(C=C696)c697)C(=O)c698ccc(Oc699ccc(C(=O)N(c700ccc(C=C700)c701)C(=O)c702ccc(Oc703ccc(C(=O)N(c704ccc(C=C704)c705)C(=O)c706ccc(Oc707ccc(C(=O)N(c708ccc(C=C708)c709)C(=O)c710ccc(Oc711ccc(C(=O)N(c712ccc(C=C712)c713)C(=O)c714ccc(Oc715ccc(C(=O)N(c716ccc(C=C716)c717)C(=O)c718ccc(Oc719ccc(C(=O)N(c720ccc(C=C720)c721)C(=O)c722ccc(Oc723ccc(C(=O)N(c724ccc(C=C724)c725)C(=O)c726ccc(Oc727ccc(C(=O)N(c728ccc(C=C728)c729)C(=O)c730ccc(Oc731ccc(C(=O)N(c732ccc(C=C732)c733)C(=O)c734ccc(Oc735ccc(C(=O)N(c736ccc(C=C736)c737)C(=O)c738ccc(Oc739ccc(C(=O)N(c740ccc(C=C740)c741)C(=O)c742ccc(Oc743ccc(C(=O)N(c744ccc(C=C744)c745)C(=O)c746ccc(Oc747ccc(C(=O)N(c748ccc(C=C748)c749)C(=O)c750ccc(Oc751ccc(C(=O)N(c752ccc(C=C752)c753)C(=O)c754ccc(Oc755ccc(C(=O)N(c756ccc(C=C756)c757)C(=O)c758ccc(Oc759ccc(C(=O)N(c760ccc(C=C760)c761)C(=O)c762ccc(Oc763ccc(C(=O)N(c764ccc(C=C764)c765)C(=O)c766ccc(Oc767ccc(C(=O)N(c768ccc(C=C768)c769)C(=O)c770ccc(Oc771ccc(C(=O)N(c772ccc(C=C772)c773)C(=O)c774ccc(Oc775ccc(C(=O)N(c776ccc(C=C776)c777)C(=O)c778ccc(Oc779ccc(C(=O)N(c780ccc(C=C780)c781)C(=O)c782ccc(Oc783ccc(C(=O)N(c784ccc(C=C784)c785)C(=O)c786ccc(Oc787ccc(C(=O)N(c788ccc(C=C788)c789)C(=O)c790ccc(Oc791ccc(C(=O)N(c792ccc(C=C792)c793)C(=O)c794ccc(Oc795ccc(C(=O)N(c796ccc(C=C796)c797)C(=O)c798ccc(Oc799ccc(C(=O)N(c800ccc(C=C800)c801)C(=O)c802ccc(Oc803ccc(C(=O)N(c804ccc(C=C804)c805)C(=O)c806ccc(Oc807ccc(C(=O)N(c808ccc(C=C808)c809)C(=O)c810ccc(Oc811ccc(C(=O)N(c812ccc(C=C812)c813)C(=O)c814ccc(Oc815ccc(C(=O)N(c816ccc(C=C816)c817)C(=O)c818ccc(Oc819ccc(C(=O)N(c820ccc(C=C820)c821)C(=O)c822ccc(Oc823ccc(C(=O)N(c824ccc(C=C824)c825)C(=O)c826ccc(Oc827ccc(C(=O)N(c828ccc(C=C828)c829)C(=O)c830ccc(Oc831ccc(C(=O)N(c832ccc(C=C832)c833)C(=O)c834ccc(Oc835ccc(C(=O)N(c836ccc(C=C836)c837)C(=O)c838ccc(Oc839ccc(C(=O)N(c840ccc(C=C840)c841)C(=O)c842ccc(Oc843ccc(C(=O)N(c844ccc(C=C844)c845)C(=O)c846ccc(Oc847ccc(C(=O)N(c848ccc(C=C848)c849)C(=O)c850ccc(Oc851ccc(C(=O)N(c852ccc(C=C852)c853)C(=O)c854ccc(Oc855ccc(C(=O)N(c856ccc(C=C856)c857)C(=O)c858ccc(Oc859ccc(C(=O)N(c860ccc(C=C860)c861)C(=O)c862ccc(Oc863ccc(C(=O)N(c864ccc(C=C864)c865)C(=O)c866ccc(Oc867ccc(C(=O)N(c868ccc(C=C868)c869)C(=O)c870ccc(Oc871ccc(C(=O)N(c872ccc(C=C872)c873)C(=O)c874ccc(Oc875ccc(C(=O)N(c876ccc(C=C876)c877)C(=O)c878ccc(Oc879ccc(C(=O)N(c880ccc(C=C880)c881)C(=O)c882ccc(Oc883ccc(C(=O)N(c884ccc(C=C884)c885)C(=O)c886ccc(Oc887ccc(C(=O)N(c888ccc(C=C888)c889)C(=O)c890ccc(Oc891ccc(C(=O)N(c892ccc(C=C892)c893)C(=O)c894ccc(Oc895ccc(C(=O)N(c896ccc(C=C896)c897)C(=O)c898ccc(Oc899ccc(C(=O)N(c900ccc(C=C900)c901)C(=O)c902ccc(Oc903ccc(C(=O)N(c904ccc(C=C904)c905)C(=O)c906ccc(Oc907ccc(C(=O)N(c908ccc(C=C908)c909)C(=O)c910ccc(Oc911ccc(C(=O)N(c912ccc(C=C912)c913)C(=O)c914ccc(Oc915ccc(C(=O)N(c916ccc(C=C916)c917)C(=O)c918ccc(Oc919ccc(C(=O)N(c920ccc(C=C920)c921)C(=O)c922ccc(Oc923ccc(C(=O)N(c924ccc(C=C924)c925)C(=O)c926ccc(Oc927ccc(C(=O)N(c928ccc(C=C928)c929)C(=O)c930ccc(Oc931ccc(C(=O)N(c932ccc(C=C932)c933)C(=O)c934ccc(Oc935ccc(C(=O)N(c936ccc(C=C936)c937)C(=O)c938ccc(Oc939ccc(C(=O)N(c940ccc(C=C940)c941)C(=O)c942ccc(Oc943ccc(C(=O)N(c944ccc(C=C944)c945)C(=O)c946ccc(Oc947ccc(C(=O)N(c948ccc(C=C948)c949)C(=O)c950ccc(Oc951ccc(C(=O)N(c952ccc(C=C952)c953)C(=O)c954ccc(Oc955ccc(C(=O)N(c956ccc(C=C956)c957)C(=O)c958ccc(Oc959ccc(C(=O)N(c960ccc(C=C960)c961)C(=O)c962ccc(Oc963ccc(C(=O)N(c964ccc(C=C964)c965)C(=O)c966ccc(Oc967ccc(C(=O)N(c968ccc(C=C968)c969)C(=O)c970ccc(Oc971ccc(C(=O)N(c972ccc(C=C972)c973)C(=O)c974ccc(Oc975ccc(C(=O)N(c976ccc(C=C976)c977)C(=O)c978ccc(Oc979ccc(C(=O)N(c980ccc(C=C980)c981)C(=O)c982ccc(Oc983ccc(C(=O)N(c984ccc(C=C984)c985)C(=O)c986ccc(Oc987ccc(C(=O)N(c988ccc(C=C988)c989)C(=O)c990ccc(Oc991ccc(C(=O)N(c992ccc(C=C992)c993)C(=O)c994ccc(Oc995ccc(C(=O)N(c996ccc(C=C996)c997)C(=O)c998ccc(Oc999ccc(C(=O)N(c1000ccc(C=C1000)c1001)C(=O)c1002ccc(Oc1003ccc(C(=O)N(c1004ccc(C=C1004)c1005)C(=O)c1006ccc(Oc1007ccc(C(=O)N(c1008ccc(C=C1008)c1009)C(=O)c1010ccc(Oc1011ccc(C(=O)N(c1012ccc(C=C1012)c1013)C(=O)c1014ccc(Oc1015ccc(C(=O)N(c1016ccc(C=C1016)c1017)C(=O)c1018ccc(Oc1019ccc(C(=O)N(c1020ccc(C=C1020)c1021)C(=O)c1022ccc(Oc1023ccc(C(=O)N(c1024ccc(C=C1024)c1025)C(=O)c1026ccc(Oc1027ccc(C(=O)N(c1028ccc(C=C1028)c1029)C(=O)c1030ccc(Oc1031ccc(C(=O)N(c1032ccc(C=C1032)c1033)C(=O)c1034ccc(Oc1035ccc(C(=O)N(c1036ccc(C=C1036)c1037)C(=O)c1038ccc(Oc1039ccc(C(=O)N(c1040ccc(C=C1040)c1041)C(=O)c1042ccc(Oc1043ccc(C(=O)N(c1044ccc(C=C1044)c1045)C(=O)c1046ccc(Oc1047ccc(C(=O)N(c1048ccc(C=C1048)c1049)C(=O)c1050ccc(Oc1051ccc(C(=O)N(c1052ccc(C=C1052)c1053)C(=O)c1054ccc(Oc1055ccc(C(=O)N(c1056ccc(C=C1056)c1057)C(=O)c1058ccc(Oc1059ccc(C(=O)N(c1060ccc(C=C1060)c1061)C(=O)c1062ccc(Oc1063ccc(C(=O)N(c1064ccc(C=C1064)c1065)C(=O)c1066ccc(Oc1067ccc(C(=O)N(c1068ccc(C=C1068)c1069)C(=O)c1070ccc(Oc1071ccc(C(=O)N(c1072ccc(C=C1072)c1073)C(=O)c1074ccc(Oc1075ccc(C(=O)N(c1076ccc(C=C1076)c1077)C(=O)c1078ccc(Oc1079ccc(C(=O)N(c1080ccc(C=C1080)c1081)C(=O)c1082ccc(Oc1083ccc(C(=O)N(c1084ccc(C=C1084)c1085)C(=O)c1086ccc(Oc1087ccc(C(=O)N(c1088ccc(C=C1088)c1089)C(=O)c1090ccc(Oc1091ccc(C(=O)N(c1092ccc(C=C1092)c1093)C(=O)c1094ccc(Oc1095ccc(C(=O)N(c1096ccc(C=C1096)c1097)C(=O)c1098ccc(Oc1099ccc(C(=O)N(c1100ccc(C=C1100)c1101)C(=O)c1102ccc(Oc1103ccc(C(=O)N(c1104ccc(C=C1104)c1105)C(=O)c1106ccc(Oc1107ccc(C(=O)N(c1108ccc(C=C1108)c1109)C(=O)c1110ccc(Oc1111ccc(C(=O)N(c1112ccc(C=C1112)c1113)C(=O)c1114ccc(Oc1115ccc(C(=O)N(c1116ccc(C=C1116)c1117)C(=O)c1118ccc(Oc1119ccc(C(=O)N(c1120ccc(C=C1120)c1121)C(=O)c1122ccc(Oc1123ccc(C(=O)N(c1124ccc(C=C1124)c1125)C(=O)c1126ccc(Oc1127ccc(C(=O)N(c1128ccc(C=C1128)c1129)C(=O)c1130ccc(Oc1131ccc(C(=O)N(c1132ccc(C=C1132)c1133)C(=O)c1134ccc(Oc1135ccc(C(=O)N(c1136ccc(C=C1136)c1137)C(=O)c1138ccc(Oc1139ccc(C(=O)N(c1140ccc(C=C1140)c1141)C(=O)c1142ccc(Oc1143ccc(C(=O)N(c1144ccc(C=C1144)c1145)C(=O)c1146ccc(Oc1147ccc(C(=O)N(c1148ccc(C=C1148)c1149)C(=O)c1150ccc(Oc1151ccc(C(=O)N(c1152ccc(C=C1152)c1153)C(=O)c1154ccc(Oc1155ccc(C(=O)N(c1156ccc(C=C1156)c1157)C(=O)c1158ccc(Oc1159ccc(C(=O)N(c1160ccc(C=C1160)c1161)C(=O)c1162ccc(Oc1163ccc(C(=O)N(c1164ccc(C=C1164)c1165)C(=O)c1166ccc(Oc1167ccc(C(=O)N(c1168ccc(C=C1168)c1169)C(=O)c1170ccc(Oc1171ccc(C(=O)N(c1172ccc(C=C1172)c1173)C(=O)c1174ccc(Oc1175ccc(C(=O)N(c1176ccc(C=C1176)c1177)C(=O)c1178ccc(Oc1179ccc(C(=O)N(c1180ccc(C=C1180)c1181)C(=O)c1182ccc(Oc1183ccc(C(=O)N(c1184ccc(C=C1184)c1185)C(=O)c1186ccc(Oc1187ccc(C(=O)N(c1188ccc(C=C1188)c1189)C(=O)c1190ccc(Oc1191ccc(C(=O)N(c1192ccc(C=C1192)c1193)C(=O)c1194ccc(Oc1195ccc(C(=O)N(c1196ccc(C=C1196)c1197)C(=O)c1198ccc(Oc1199ccc(C(=O)N(c1200ccc(C=C1200)c1201)C(=O)c1202ccc(Oc1203ccc(C(=O)N(c1204ccc(C=C1204)c1205)C(=O)c1206ccc(Oc1207ccc(C(=O)N(c1208ccc(C=C1208)c1209)C(=O)c1210ccc(Oc1211ccc(C(=O)N(c1212ccc(C=C1212)c1213)C(=O)c1214ccc(Oc1215ccc(C(=O)N(c1216ccc(C=C1216)c1217)C(=O)c1218ccc(Oc1219ccc(C(=O)N(c1220ccc(C=C1220)c1221)C(=O)c1222ccc(Oc1223ccc(C(=O)N(c1224ccc(C=C1224)c1225)C(=O)c1226ccc(Oc1227ccc(C(=O)N(c1228ccc(C=C1228)c1229)C(=O)c1230ccc(Oc1231ccc(C(=O)N(c1232ccc(C=C1232)c1233)C(=O)c1234ccc(Oc1235ccc(C(=O)N(c1236ccc(C=C1236)c1237)C(=O)c1238ccc(Oc1239ccc(C(=O)N(c1240ccc(C=C1240)c1241)C(=O)c1242ccc(Oc1243ccc(C(=O)N(c1244ccc(C=C1244)c1245)C(=O)c1246ccc(Oc1247ccc(C(=O)N(c1248ccc(C=C1248)c1249)C(=O)c1250ccc(Oc1251ccc(C(=O)N(c1252ccc(C=C1252)c1253)C(=O)c1254ccc(Oc1255ccc(C(=O)N(c1256ccc(C=C1256)c1257)C(=O)c1258ccc(Oc1259ccc(C(=O)N(c1260ccc(C=C1260)c1261)C(=O)c1262ccc(Oc1263ccc(C(=O)N(c1264ccc(C=C1264)c1265)C(=O)c1266ccc(Oc1267ccc(C(=O)N(c1268ccc(C=C1268)c1269)C(=O)c1270ccc(Oc1271ccc(C(=O)N(c1272ccc(C=C1272)c1273)C(=O)c1274ccc(Oc1275ccc(C(=O)N(c1276ccc(C=C1276)c1277)C(=O)c1278ccc(Oc1279ccc(C(=O)N(c1280ccc(C=C1280)c12			

видных вытянутых конформаций, во всех исследованных случаях обеспечивает наилучший комплекс деформационно-прочностных свойств ориентированных ПИ [26].

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A13, 1348, 1971.
2. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A16, 1199, 1974.
3. Я. С. Выгодский, Т. Н. Спиринова, П. П. Нечаев, Л. И. Чудина, Г. Е. Заиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A19, 1516, 1977.
4. D. Kranbuchl, K. Takushi, D. Gibbs, G. Tsahaki, Polym Preprints, 18, 435, 1977.
5. Б. А. Жубанов, В. А. Соломин, П. Е. Мессерле, Н. Г. Авегисян, В. Д. Моисеев, Высокомолек. соед., A19, 2500, 1977.
6. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 1826, 1973.
7. М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адррова, К. К. Калнишь, А. М. Дубнова, В. М. Светличный, Высокомолек. соед., A16, 2081, 1974.
8. П. П. Нефедов, М. А. Лазарева, Б. Г. Беленький, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 220, 389, 1975.
9. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Гоглиб, В. Д. Паутов, М. Е. Светлов, Ф. С. Флоринский, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., A17, 2803, 1975.
10. К. К. Калнишь, Г. И. Соловьевна, Б. Г. Беленький, В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 204, 876, 1972.
11. Т. А. Гордина, Б. В. Котов, О. В. Калников, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B15, 378, 1973.
12. В. М. Светличный, К. К. Калнишь, В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 237, 612, 1977.
13. G. W. Bowes, L. W. Frost, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3135, 1968.
14. С. Н. Харьков, Е. П. Краснов, З. Н. Лаврова, С. А. Барапова, В. П. Аксенова, А. С. Чеголя, Высокомолек. соед., A13, 833, 1971.
15. В. Е. Эскин, И. А. Бараповская, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, В. П. Склизкова, Высокомолек. соед., A18, 2362, 1976.
16. L. W. Frost, J. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
17. С. А. Закошников, Высокомолек. соед., B11, 106, 1969.
18. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. N. Abramo, C. E. Berr, W. E. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
19. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A13, 2006, 1971.
20. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A19, 1419, 1977.
21. С. В. Лавров, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 2374, 1977.
22. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 22.
23. Е. Ф. Федорова, Н. А. Адррова, В. В. Кудрявцев, Е. И. Покровский, М. М. Котон, Высокомолек. соед., B10, 273, 1968.
24. В. В. Кудрявцев, М. М. Котон, Т. К. Мелешко, В. П. Склизкова, Высокомолек. соед., A17, 1764, 1975.
25. В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев, Н. А. Адррова, М. М. Котон, Ж. органич. химии, 10, 1896, 1974.
26. Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, И. С. Милевская, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 236, 127, 1977.
27. S. E. Sroog, Macromolec. Rev., 11, 161, 1976.
28. Н. А. Адррова, М. М. Котон, А. М. Дубнова, Высокомолек. соед., B10, 354, 1968.
29. Е. Н. Явич, М. И. Бессонов, Т. И. Жукова, М. М. Котон, Л. А. Лайус, Ф. С. Флоринский, Ж. прикл. химии, 48, 237, 1975.
30. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, В. А. Зубков, А. В. Сидорович, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 231, 1354, 1976.
31. Г. С. Миронов, Г. Н. Тимошенко, М. М. Котон, Н. А. Глухов, Ю. Н. Сазанов, Л. М. Щербакова, Ф. С. Флоринский, Т. И. Жукова, Высокомолек. соед., B19, 615, 1977.
32. М. М. Котон, Т. И. Жукова, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецова, Л. А. Лайус, Ж. прикл. химии, 50, 2354, 1977.
33. Н. А. Адррова, В. Н. Багал, А. М. Дубнова, И. Я. Квитко, М. М. Котон, Н. П. Кузнецова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., B15, 509, 1973.
34. Н. П. Кузнецова, М. И. Бессонов, Т. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A14, 2034, 1972.
35. М. М. Котон, Т. М. Киселева, Н. П. Кузнецова, С. Н. Николаева, Ю. Н. Сазанов, Высокомолек. соед., B18, 456, 1976.
36. М. С. Волкова, Т. М. Киселева, М. М. Котон, Высокомолек. соед., B19, 743, 1977.

## SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF AROMATIC POLYIMIDES

**Koton M. M.**

### S u m m a r y

The study of aromatic polyimides has been carried out. The influence of the chemical structure on the properties of these polymers has been studied. A large number of various aromatic polyimides of the different nature and with the different number of rigid, thermally stable aromatics and heterocycles has been synthesized. Among them polymers that consist of the condensed rings linked together with the single bonds or with the three aid of the various «bridging» atoms or groups of atoms have been prepared. The mechanical properties of films and fibers prepared from these polymers were studied and it was found that they are dependent on the chemical structure of aromatic polyimides. The behavior of the ether-type oxygen as a «bridge» atom in diamine and dianhydride components of polyimides macromolecules has been considered. For the highly oriented fibers from polypyromelliteimides having different structure of the «diamine» component of the monomeric unit the relationship between chemical structure and properties of polymers has been established. By means of X-ray study of the structure and of the conformation of macromolecules the dianhydride fragments were shown to be responsible for intermolecular shrinkage of fibers during crystallisation in the course of thermal imidization.

---