

УДК 541.64:542.954

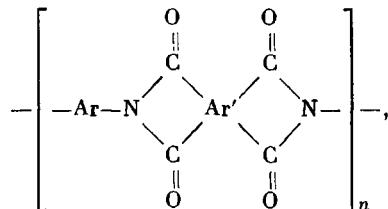
**НОВОЕ В ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ МЕТОДАХ СИНТЕЗА
ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Русанов А. Л.

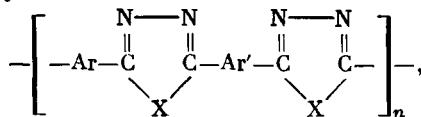
ОБЗОР

Рассмотрены современные тенденции развития поликонденсационных методов синтеза термостойких гетероциклических полимеров, в частности полибензазолов и ПИ. Значительное внимание уделено катализитическим методам синтеза полибензазолов и их разновидностям — осадительной, восстановительной и «прямой» полигетероциклизации. Рассмотрены усложненные реакции синтеза полибензазолов, приводящие к получению «лестничных» полигетероариленов полиазолохиназолинового ряда. Показано, что одним из перспективных направлений развития химии ПИ является разработка полинафтилимидов и их производных — полинафтоиленбензимидазолов, причем последние рассматриваются как наиболее вероятные представители полигетероариленов следующего поколения.

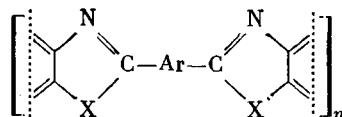
Последнюю четверть века интенсивно развиваются исследования, связанные с разработкой термостойких полимеров и материалов на их основе [1, 2]. Проведение подобных исследований стимулирует растущий спрос на подобные материалы со стороны быстро развивающихся областей техники, в частности авиационной промышленности, специального машиностроения, электроники и т. д. Из возможных путей создания термостойких полимеров наибольшее развитие получил поликонденсационный метод синтеза ароматических гетероциклических полимеров — полигетероариленов. Развитие химии полигетероариленов привело к разработке большого количества термостойких гетероциклических полимеров, подавляющее большинство которых может быть отнесено к нескольким основным классам, а именно к ПИ, отвечающим общей формуле



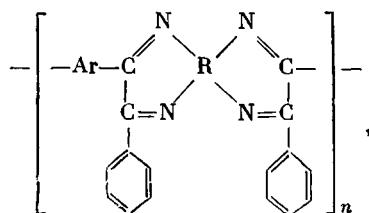
полиазолам общей формулы



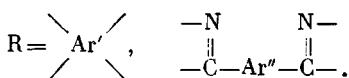
полибензазолам



и полибензазинам

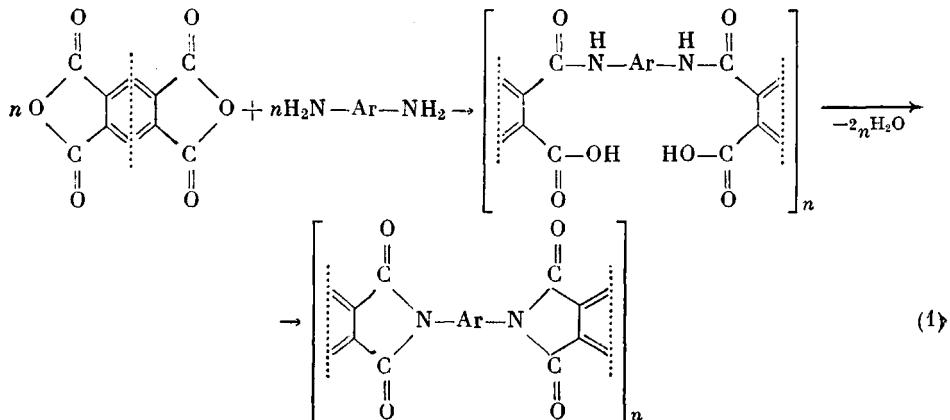


где



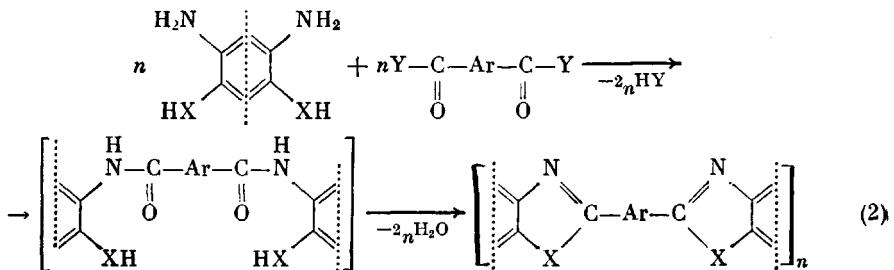
В ряду этих полимеров особенно детально и тщательно исследованы ПИ [3, 4] и полибензазолы [5–7].

Ароматические полифталымиды [2, 4], являющиеся продуктами взаимодействия ароматических диаминов с бис-фталевыми ангидридами, протекающего в соответствии со следующей общей схемой:



получили наибольшее распространение в ряду полигетероариленов и вышли за рамки лабораторных исследований.

В ряду ароматических полибензазолов, получаемых взаимодействием *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов с дикарбоновыми кислотами или их производными [5–7]



(X=–O–, –S–, –NR–; R=–H, –Alk, –C6H5, Y=–OH, –OC6H5, –Cl), наибольшее распространение получили полибензоксазолы с X=–O– и полибензимидазолы X=NH в уравнении (2). Некоторые из полигетероариленов, относящихся к вышеупомянутым классам, производятся или готовятся к производству в промышленном или опытно-промышленном масштабах [8]. Материалы на основе этих полигетероариленов могут стablyльно эксплуатироваться при 250–300° и обладают ценным комплексом свойств.

Следует, однако, отметить, что как ПИ, так и полибензазолам присущ ряд недостатков. Во-первых, большинство этих полигетероариленов получают постадийным методом, предполагающим осуществление взаимодействия исходных соединений в мягких условиях, получение и выделение формполимеров, переработку их в изделия и циклизацию в виде готовых изделий. Поскольку процессы циклизации связаны с выделением низкомолекулярных побочных продуктов, в частности воды, целевые материалы получаются пористыми, что, естественно, отрицательно отражается на их свойствах. Во-вторых, процессы твердофазной циклизации формполимеров зачастую не доходят до 100%-ной конверсии [9], определяя повышенную разновенность полигетероариленов [10] и соответственно понижение их эксплуатационных характеристик. В-третьих, многие формполимеры, например поли(*o*-карбокси)амиды, образующиеся при мягком взаимодействии бис-фталевых ангидридов с ароматическими диаминами по уравнению (1), нестабильны и неудобны при хранении и транспортировке. Далее, большинство ПИ и полибензазолов нерастворимы в конечном виде в органических растворителях, что затрудняет их переработку в изделия и повторную утилизацию. Кроме того, отдельным классам полигетероариленов присущи специфические недостатки: ПИ легко подвергаются щелочному гидролизу [3, 4], а полибензимидазолы не устойчивы к термоокислительной деструкции [5, 7].

Наконец, в большинстве случаев для синтеза ПИ и полибензазолов используют труднодоступные, весьма дорогие и зачастую не очень устойчивые к окислению и

гидролизу мономеры [11], что создает дополнительные трудности в развитии химии и технологии этих полимеров.

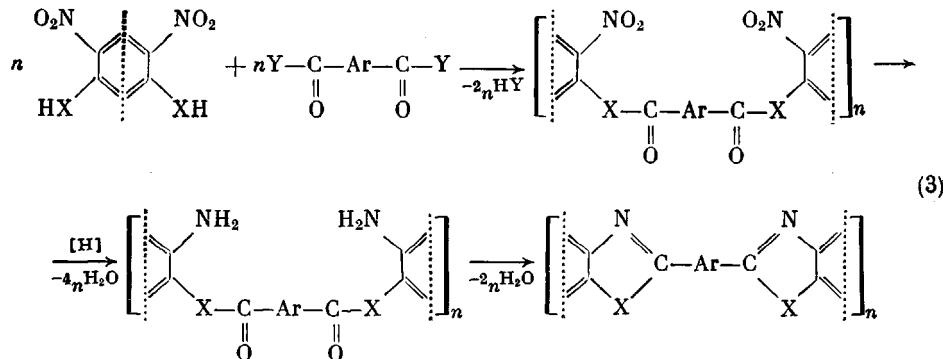
В последнее десятилетие различными исследователями были предприняты попытки устранения тех или иных недостатков методов синтеза и свойств целевых полигетероариленов; в ряде случаев эти попытки увенчались успехом. Анализу достижений химии ПИ и полибензазолов и современных тенденций ее развития посвящен настоящий обзор.

Наибольшие успехи в развитии химии полибензазолов связаны с разработкой катализитических методов полициклоконденсационных процессов [12]. Наиболее распространенными процессами синтеза полибензазолов, представленными уравнением (2), являются реакции, протекающие с применением дихлорангидридов дикарбоновых кислот. Традиционная реализация этого подхода связана с выделением форполимеров — поли(*o*-замещенных) амидов, тщательной отмыкой полимеров от HCl, являющейся побочным продуктом поликонденсации, и термической полициклогидратацией чистых форполимеров.

Развитие катализитических методов проведения полициклоконденсационных процессов [12] позволило разработать более технологичный подход к этим системам, связанный с катализитической циклизацией форполимеров непосредственно в реакционных растворах с применением хлористого водорода — побочного продукта первой стадии процесса в качестве катализатора. Подобный подход был использован применительно к получению поли(*N*-фенил)бензимидазолов [13, 14] и полибензоксазолов [15]. Несмотря на некоторую проблематичность достижения оптимального соотношения высоких ММ и высоких степеней циклизации целевых полибензазолов, он представляется весьма многообещающим. В отличие от высокотемпературных ($T \geq 300^\circ$) процессов твердофазной полициклизации катализитические реакции протекают в мягких условиях ($160\text{--}180^\circ$), что позволяет избегать побочных процессов и получать полибензазолы, характеризующиеся лучшей растворимостью в органических растворителях и перерабатываемостью в изделия.

В ряде случаев процессы катализитической полициклоконденсации сопровождаются выделением образующихся полимеров из реакционных растворов, т. е. протекают в условиях осадительной полигетероциклизации [15, 16], характеризующейся дальнейшим повышением ММ и степени циклизации полимеров после их осаждения из растворов. Этот процесс снижает ряд экономических и экологических проблем, поскольку резко сокращает объемы используемых растворителей и осадителей, а в ряде случаев позволяет получать целевые полигетероарилены в виде тонкодисперсных порошков, хорошо перерабатывающихся в изделия [15, 16].

Развитием катализитического метода синтеза полибензазолов представляется новый общий метод синтеза этих систем, так называемая восстановительная полигетероциклизация [17, 18], осуществляемая в соответствии со следующей общей схемой:



и успешно использованная для синтеза полибензимидазолов [19, 20] и полибензоксазолов [21, 22]. Этот процесс, характеризующийся протеканием реакций циклогидратации в полимерных цепях сразу после восстановления нитрогрупп в аминогруппы, имеет ряд существенных пре-

имущество по сравнению с традиционным методом синтеза полибензазолов — взаимодействием *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов с дикарбоновыми кислотами или их производными (схема (2)).

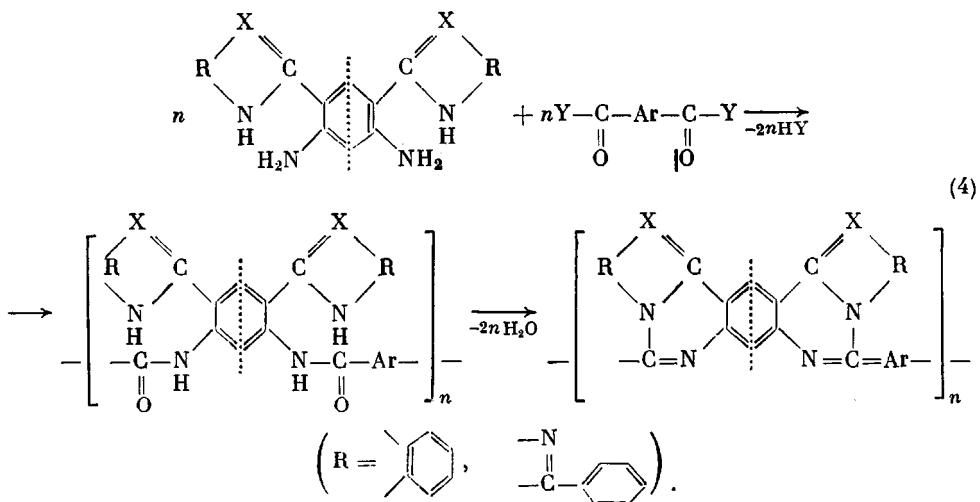
1. Использование *o,o'*-динитрозамещенных бифункциональных соединений вместо *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов. Являясь промежуточными продуктами при получении последних, *o,o'*-динитрозамещенные бифункциональные соединения доступнее, дешевле и устойчивее дизамещенных ароматических диаминов.

2. Возможность осуществления первой стадии процесса — синтеза *o*-нитрозамещенных ПА и полиэфиров — без протекания конкурирующих реакций ацилирования по двум соседним группам, приводящих к гелеобразованию, что позволяет использовать в качестве ацилирующих агентов наиболее реакционноспособные производные дикарбоновых кислот, в частности их дихлорангидриды.

3. Возможность использования хлористого водорода, выделяющегося на первых стадиях процессов, для восстановления нитрогрупп в аминогруппы (в сочетании с различными металлами), а также для катализа реакций образования бензазольных циклов [17, 18], что в соответствии с упомянутым выше позволяет получать полибензазолы, характеризующиеся лучшей растворимостью в органических растворителях и перерабатываемостью в изделия.

Весьма перспективным направлением в области каталитической поликлоконденсации представляется так называемая прямая поликонденсация [23] — процесс мягкого взаимодействия нуклеофильных соединений с дикарбоновыми кислотами в присутствии различных фосфорсодержащих соединений. Этот подход, получивший в последнее десятилетие исключительно широкое распространение применительно к синтезу полиэфиров [24–28], ПА [24–27, 29, 30] и полигидразидов [31], был успешно использован для получения не только полибензазолов [23], но и других полигетероариленов [32].

Еще одно направление в развитии химии полибензазолов связано с повышением термо- и теплостойкости этих систем путем формирования в них «лестничной» структуры. Процесс получения лестничных полимеров этого типа в принципе идентичен общему методу синтеза полибензазолов (схема (2)). При использовании в качестве мономеров диаминов, содержащих в *o*-положениях ароматические гетероциклы с лабильными атомами водорода, реакции протекают совершенно аналогичным образом, с той разницей, что в результате процесса циклодегидратации образуются высококонденсированные ароматические гетероциклы, обусловливающие частично лестничное строение полученных полигетероариленов [33, 34].



В ряду гетероциклов, которые потенциально могут быть использованы в качестве *o*-заместителей ароматических диаминов, наибольшее распрост-

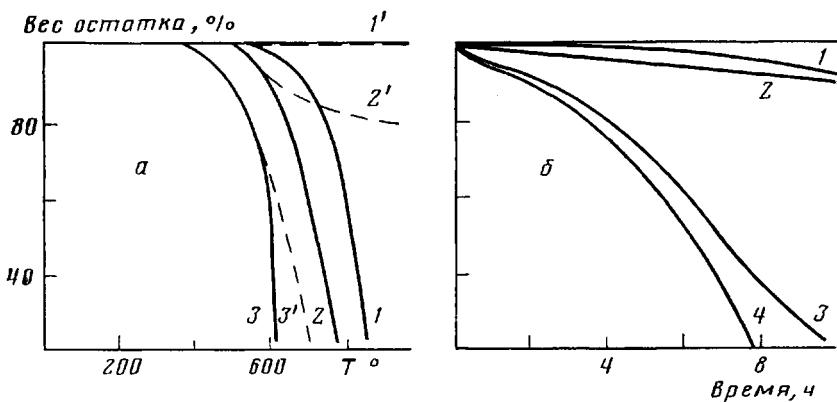
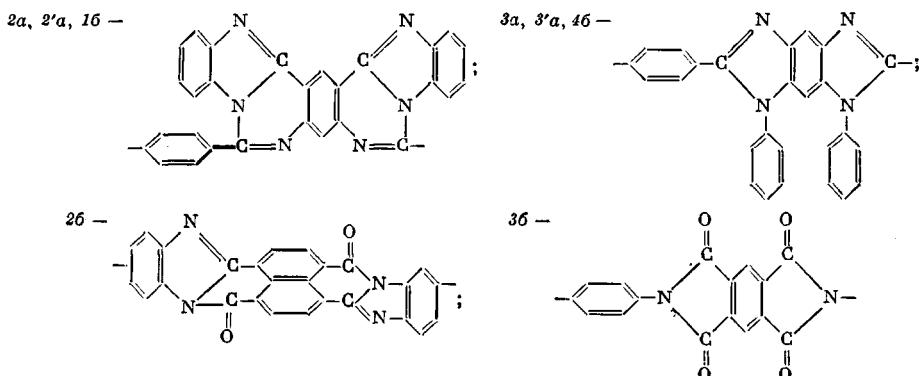


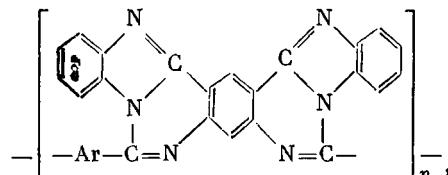
Рис. 1. Кривые динамического (а) и изотермического ТГА (б) полигетероариленов и графита. Нагревание в аргоне ($1'-3'$) и на воздухе ($1-4$): а – $\Delta T = 4,5$ град/мин, б – 425° . 1а, 1'а – графит;



ранение получили бензимидазольный и симм-триазольный циклы. При использовании в качестве исходных диаминов соединений, содержащих бензимидазольные и симм-триазольные *o*-заместители, были получены поли(симм-триазолохиназолины) [35, 36] и полибензди(симм-триазолохиназолины) [37], полибензимидазолохиназолины [38, 39] и полибензди(пиридинобензимидазолы) [37–40].

Все полигетероарилены, синтезируемые рассматриваемым методом, близки по свойствам как на стадии форполимеров, так и на конечных стадиях. Лестничные полигетероарилены этих типов обычно растворимы только в сильных кислотах — серной, трифторуксусной, полифосфорной (ПФК) и т. д. Для этих полимеров характерны исключительно высокие термо- и теплостойкость.

Высокая термостойкость этих систем наиболее полно реализуется в полибензди(пиридинобензимидазолах) — полимерах общей формулы



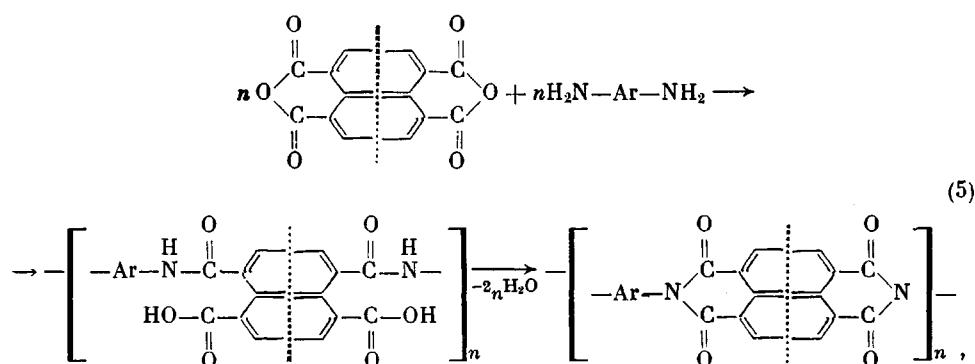
являющихся продуктами взаимодействия 4,6-диамино-1,3-бис-(бензимидазол-2-ил)бензола и дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот [37–40]. Эти полимеры занимают по термостойкости промежуточное положение между обычными полигетероариленами и графитом (рис. 1, а). Их высокие термические характеристики показывают, что, несмотря на формализм концепции Тесслера [41, 42], утверждающей повышенную устойчивость всех лестничных систем, полимеры этого типа, не содержащие слабых связей и обладающие высокими степенями циклизации, дей-

ствительно, существенно превосходят обычные полигетероарилены по термо- и теплостойкости.

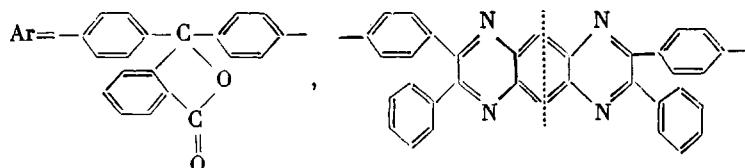
Значительные успехи в последние годы были достигнуты и в области ПИ.

Исходя из того что основным недостатком традиционных полиимидов [3, 4] является их низкая устойчивость к гидролизу (особенно щелочному), основное внимание исследователей было уделено устранению именно этого недостатка.

Одно из наиболее существенных достижений последних лет в области ПИ с повышенной устойчивостью к гидролизу — создание высокомолекулярных полинафтилимидов, перерабатываемых в изделия [43]. Синтез этих полимеров осуществлен в соответствии со схемой



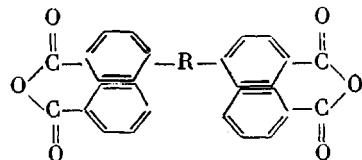
совершенно идентичной схеме синтеза полифталимидов, приведенной в уравнении (1), однако характеризуется рядом специфических особенностей. *Бис*-нафталевые ангидриды, используемые в качестве кислотных сополимеров, характеризуются меньшей электрофильной реакционной способностью по сравнению с *бис*-фталевыми ангидридами [33]; в то же время нафтилимидные циклы образуются в весьма мягких условиях, что обусловлено термодинамической выгодностью образования шестичленных имидных циклов. Как следствие промежуточная пери-карбоксинафтиламидная структура практически не выделяется, быстро претерпевая циклодегидратацию в целевую нафтилимидную систему. Для сообщения плавким полинафтилимидам на основе наиболее распространенного *бис*-нафталевого ангидрида — производного нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты — растворимости в органических растворителях в качестве аминных компонентов реакции используют ароматические диамины, содержащие «кардовые» [44, 45] или фенилзамещенные гетероциклические [46] группировки



Синтез полинафтилимидов на основе этих сополимеров осуществлен в условиях высокотемпературной (160 – 200°) полициклоконденсации в нитробензоле или фенольных растворителях с использованием карбоновых кислот в качестве катализаторов; при этом образуются высокомолекулярные продукты, растворимые в ряде амидных, фенольных и кислотных растворителей [44, 45].

Альтернативный подход к выбору мономеров для синтеза растворимых полинафтилимидов основан на использовании в качестве кислотных компонентов реакций различных *бис*-нафталевых ангидридов, содержащих

«шарнирные» группировки [47]

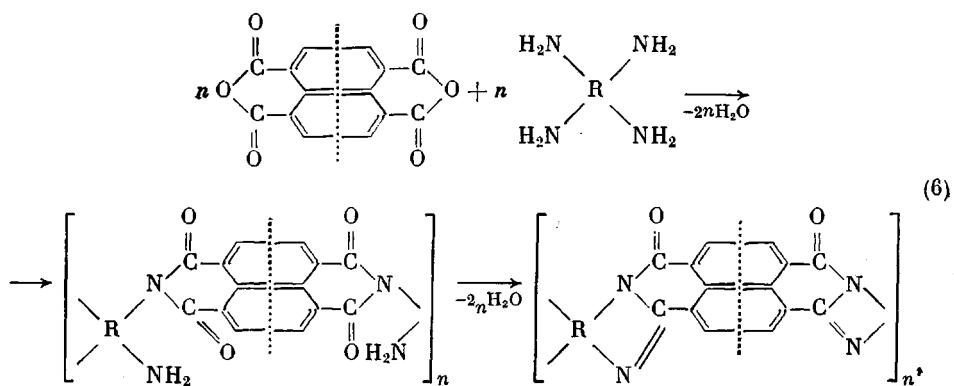


Подобные *бис*-нафталевые ангидриды получаются из весьма доступного аценафтилена [48] или его простейших производных.

Взаимодействие подобных *бис*-нафталевых ангидридов с широко распространенными ароматическими диаминами – 4,4'-диаминодифенилоксидом, 4,4'-диаминодифенилметаном и другими – приводит к образованию высокомолекулярных полинафтилимидов, растворимых в фенольных и кислотных растворителях.

Полинафтилимиды характеризуются большей термостойкостью по сравнению с полифталимидами соответствующего строения [43]. Еще более отчетливо проявляется преимущество полинафтилимидов перед полифталимидами в плане устойчивости этих систем к щелочному гидролизу. Рассмотренные выше различия обусловлены не только большей устойчивостью нафтилимидного цикла перед фталимидным к различным деструктивным процессам, но и меньшей разнозвенностью полинафтилимидов [10].

Эти же факторы определяют и повышенную устойчивость к термической и гидролитической деструкции полифтоиленазолов, которые являются продуктами внутримолекулярной полициклогидратации *o*-замещенных полинафтилимидов. Эти полимеры, синтезируемые в соответствии со схемой



принято рассматривать как лестничные полигетероарилены, получаемые трехстадийным способом [33, 49]. Большинство таких полимеров, полученных высокотемпературной полициклоцендесацией в ПФК [49, 50], характеризуется высокими ММ и степенями циклизации, хорошо растворимо в кислотах. Исследования последних лет показали, что высокомолекулярные [51] полифтоиленбензимидазолы с высокими степенями циклизации можно получать в сравнительно мягких условиях, например полициклоцендесацией в фенольных растворителях при 160–180° [52], часто осуществляющей в условиях осадительной полигетероциклизации [16]. Более того, при использовании в качестве нуклеофильного мономера *бис*-(*o*-фенилендиамина), содержащего дифенилгексафтормонопропиленовую группу, образуются растворимые в фенольных растворителях полимеры [53], что открывает дополнительные возможности их переработки в изделия.

Альтернативный подход к синтезу растворимых полифтоиленазолов заключается в использовании в качестве кислотных компонентов реакций *бис*-нафталевых ангидридов, содержащих «шарнирные» группы, подобных использованным в работе [54].

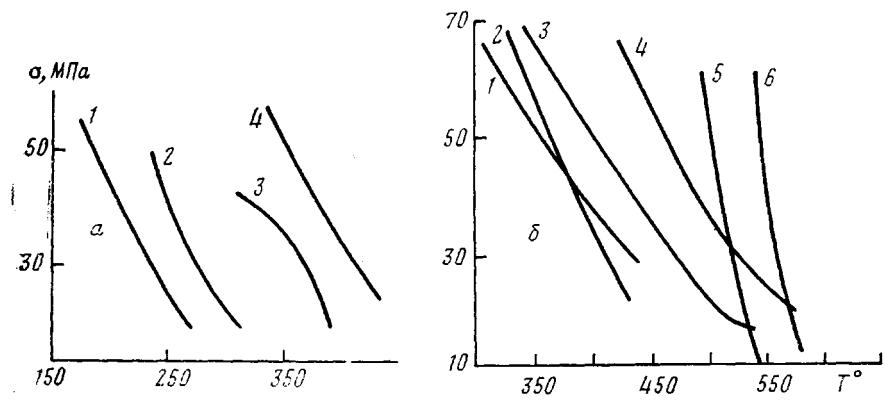
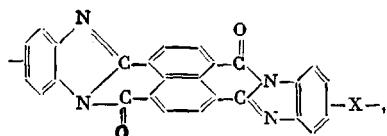
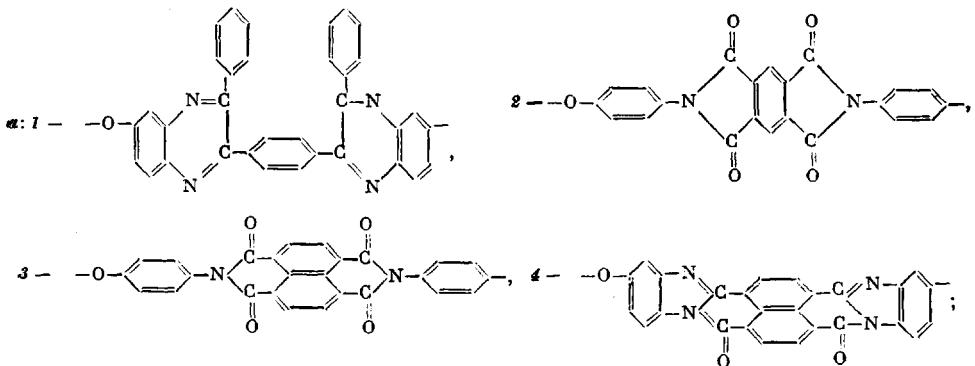


Рис. 2. Кривые областей работоспособности некоторых полигетероариленов и силикатных стекол.



где X=CH₂ (1), O (2), SO₂ (3) и -(4). 5 - натрийсиликатное стекло, 6 - калийсиликатное стекло

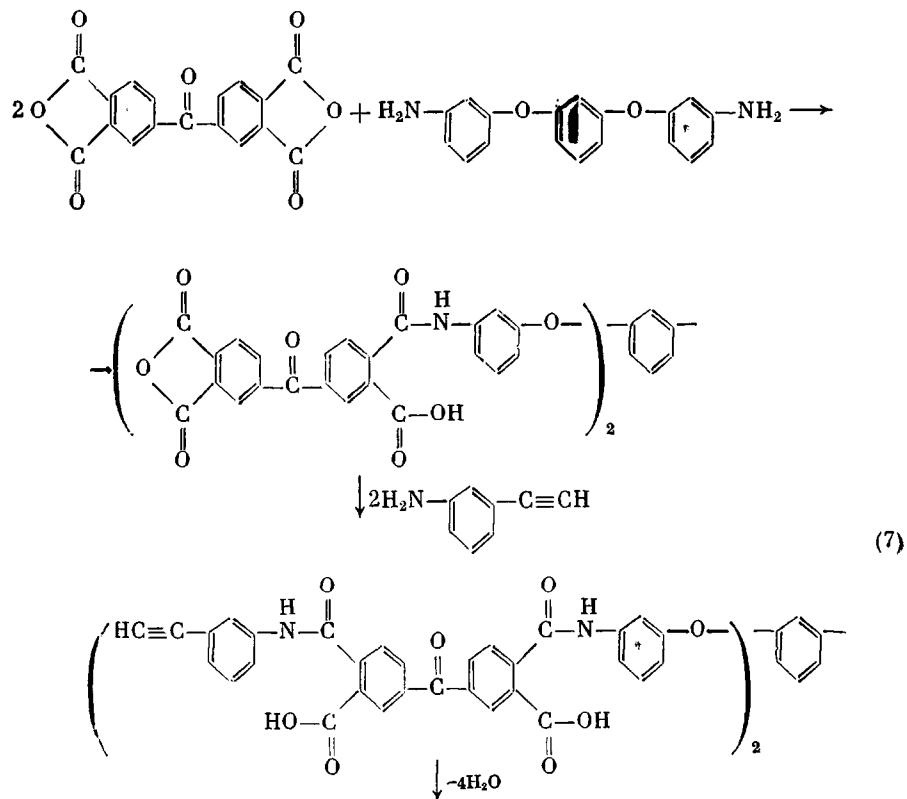
Наиболее жесткоцепные полинафтоиленбензимидазолы, несколько уступая по термостойкости вышеупомянутым полибензди(пирамидобензимидазолам) [55] (рис. 1, б), существенно превосходят традиционные полигетероарилены. Весьма существенным представляется и преимущество этих систем в теплостойкости, иллюстрируемое сравнительными кривыми областей работоспособности различных полигетероариленов [56] (рис. 2). Некоторые полинафтоиленбензимидазолы превосходят по теплостойкости даже натрий- и калийсиликатные стекла [56]. С учетом относительной доступности исходных соединений, возможности достижения высоких ММ и термических характеристик полинафтоиленбензимидазолы являются на сегодняшний день наиболее перспективными полимерами, превосходящими промышленные полигетероарилены по температурам эксплуатации на 50–100°. На их основе получены термостойкие полигетероариленовые волокна [57, 58], в значительной мере сохраняющие исходные прочностные характеристики при многочасовой высокотемпературной эксплуатации и превосходящие в этом аспекте известные термостойкие волокна (рис. 3), а также ряд других термостойких полимерных материалов, представляющих значительный практический интерес. Несмотря на то что термические характеристики и температурные области эксплуатации этих систем находятся в области, рассматриваемой как предельная для органических

полимеров [59], представляется вполне возможным дальнейшее увеличение их тепло- и термостойкости путем создания новых структур или, что представляется более заманчивым, путем регулирования изомерного состава этих систем [60].

Другим направлением, получившим в последнее десятилетие значительное развитие, стало создание термореактивных олиго- и полиимидов. Переработка высокомолекулярных ароматических ПИ методом прессования связана со значительными трудностями, а ее улучшение путем создания более гибких полимерных цепей связано с ограничением температур эксплуатации этих полимеров. В поисках «золотой середины» между хорошей перерабатываемостью ПИ и высокими температурами эксплуатации материалов на их основе многочисленные исследовательские группы обратились к разработке термореактивных олиго- и полиимидов [61, 62], отверждающихся без выделения побочных летучих продуктов. Реакции отверждения олиго- и полиимидов связаны с процессами циклотримеризации [63] этинильных [61, 64], нитрильных [65], циануратных, цианамидных [66] и прочих группировок в тризамещенные бензольные и симметриазиновые циклы, обладающие высокой термостойкостью, а также с процессами раскрытия бифениленовых [67] и расщепления гексаарилбензольных [67] фрагментов.

Фрагменты, определяющие протекание реакций отверждения олиго- и полиимидов, можно вводить в виде концевых групп в олигомерах, концевых групп в полимерах боковых групп в полимерах, групп в основных цепях макромолекул, реакционноспособных добавок и реакционноспособных растворителей.

В ряду различных реакций отверждения олиго- и полиимидов наибольшее распространение получили процессы с участием олигоимидов, содержащих концевые этинильные группировки [61, 64, 68]; среди них следует отметить олигомеры HR-600, выпускаемые компанией «Gulf Oil Company» под маркой «Therimid-600» [61]. Эти олигомеры получают в соответствии со схемой





Они являются эффективными связующими для армированных пластиков, способных эксплуатироваться при повышенных температурах.

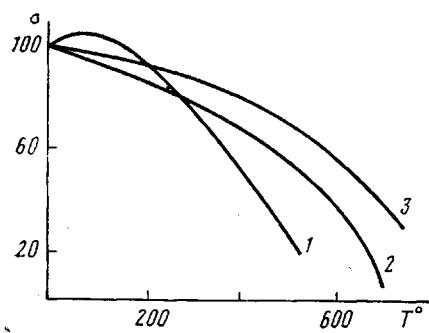
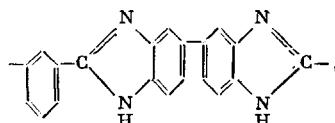
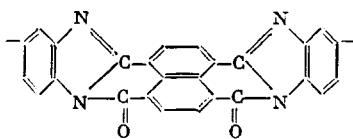


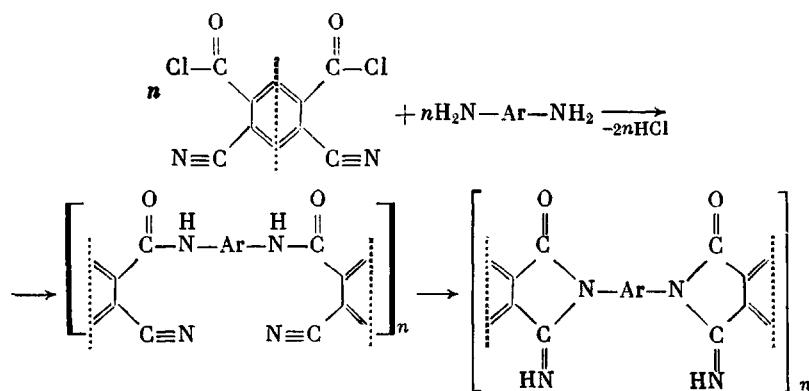
Рис. 3. Зависимость прочности (σ , % от исходной) полигетероариленовых волокон от температуры испытания: 1 — волокно из полибензимидазола формулы



2, 3 – нетермообработанное и термообработанное волокно из долинафтоиленбензимидазола формулы



Процессы, приводящие к увеличению теплостойкости полиимидных материалов и не сопровождающиеся выделением побочных низкомолекулярных продуктов, могут протекать не только межмолекулярно, но и внутримолекулярно. Наиболее яркой иллюстрацией последних являются процессы изомеризационной полимеризации, получившие значительное распространение в последние 10 лет [69, 70]. Наибольшее распространение получили реакции изомеризационной циклизации циансодержащих фортополимеров. Так, при взаимодействии диаминов с дихлорангидридами динитрилдикарбоновых кислот образуются иминоаналоги ПИ – полииминоимиды [69].



По комплексу термических и физико-химических свойств полииминоимиды сравнимы с ПИ, но выгодно отличаются от последних отсутствием летучих продуктов в процессе циклизации [69, 70].

С учетом того обстоятельства, что промышленные ПИ выпускаются на базе сравнительно дефицитного и дорогостоящего сырья, в последние годы проведен комплекс работ по использованию для получения этих полимеров дешевых и доступных мономеров, выпускаемых промышленностью, либо базирующихся на доступном сырье. В этом плане привлекают внимание попытки синтеза ПИ из 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана [71, 72] – доступного и дешевого соединения, используемого в промышленности для отверждения эпоксидных смол, – и, особенно на базе различных производных ДДТ [73, 74], – широко распространенного инсектицида, потерявшего в последнее время практическую значимость. Полимеры, полученные на основе этих соединений, сочетают хорошую растворимость в органических растворителях с повышенной огнестойкостью и, таким образом, представляют значительный практический интерес.

Приведенные результаты не охватывают всех достижений поликонденсационных методов синтеза термостойких полимеров, однако убедительно свидетельствуют о том, что за последнее десятилетие достигнуты значительные успехи в следующих областях: разработке новых технологичных и экономичных методов синтеза полигетероариленов; усовершенствовании известных методов синтеза этих полимеров; получении полигетероариленов с повышенными термическими характеристиками; синтезе олиго- и полигетероариленов с улучшенной перерабатываемостью в изделия; расширении сырьевой базы полигетероариленов за счет продуктов, освоенных промышленностью.

Успехи в области синтеза полигетероариленов способны сообщить этому направлению химии и технологии высокомолекулярных соединений новый импульс в его развитии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Химия, 1969.
2. Бюллэр К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984.
3. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
4. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
5. Korshak V. V., Teplyakov M. M. J. Macromolec. Sci. Revs, 1971, v. 5, № 2, p. 409.
6. Изыннеев А. А., Телляков М. М., Самсонова В. Г., Максимов А. Д. Успехи химии, 1967, т. 36, № 12, с. 2090.
7. Коршак В. В., Телляков М. М. В кн.: Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1969, с. 198.
8. Чернихов А. Я., Соловьев Д. А., Яковлев М. Н., Исаева В. А., Леонтьев Н. В., Маркина Р. В., Попова В. С., Восторгов Б. Е. Пласт. массы, 1977, № 7, с. 40.
9. Праведников А. Н., Кардаш И. Е., Глухоедов Н. П., Ардашников А. Я. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 349.
10. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М.: Наука, 1977.
11. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Стилла Дж. К., Кэмпбела Т. В. М.: Мир, 1976.
12. Коршак В. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 12, с. 2096.
13. Lorenz G., Gallus M., Giessler W., Bodesheim F., Wieden H., Nischk G. Makromolek. Chem., 1969, B, 130, S. 65.
14. Вознесенская Н. Н., Берендеев В. И., Котов Е. В., Вощев В. С., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 2, с. 11.
15. Казакова Г. В., Селиверстова Е. А., Качевский С. В., Исаева В. А., Чернихов А. Я., Русанов А. Л., Коршак В. В. В кн.: Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Катализитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, 1983, с. 160.
16. Коршак В. В., Русанов А. Л., Черников А. Я., Казакова Т. В., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лекае Т. В. Докл. АН СССР, 1985, т. 282, № 2, с. 375.
17. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 12, с. 2250.
18. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S. Polymet, 1984, v. 25, p. 1539.
19. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Берлин А. М., Тугуши Д. С., Лекае Т. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 6, с. 1370.
20. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Кипиани Л. Г., Тугуши Д. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 122.
21. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Цейтлин Г. М., Чернихов А. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 4, с. 873.

22. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Джапаридзе З. Ш., Гвердцители И. М., Чернихов А. Я., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1855.
23. Mathias L. J., Ahmed S. U., Livant R. D. Macromolecules, 1985, v. 18, № 4, p. 616.
24. Yamazaki N. Kobunshi, 1977, v. 26, p. 485.
25. Imai Y. Kobunshi, 1983, v. 30, p. 279.
26. Higashi F. Kobunshi, 1983, v. 32, p. 438.
27. Fukui A. Kobunshi Kako, 1984, v. 33, № 4, p. 171.
28. Yasuda S., Wu G.-C., Tanaka H., Sanui K., Ogata N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1963, v. 21, № 9, p. 2609.
29. Krigbaum W. R., Kotek R., Preston J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1984, v. 22, № 3, p. 873.
30. Aharoni S. M., Hammond W. B., Szobota J. S., Masilamani D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1984, v. 22, № 10, p. 2579.
31. Higashi F., Kokuba N. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1639.
32. Носова Г. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н., Денисов В. М., Нефедов П. П., Лазарева М. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 25, № 4, с. 812.
33. Korshak V. V., Rusanov A. L. J. Macromolec. Sci. Revs, 1982, v. 21, № 2, p. 275.
34. Русанов А. Л. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 115.
35. Korshak V. V., Rusanov A. L., Iremashvili Ts. G., Zhuravleva I. V., Baranov E. L. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 483.
36. Коршак В. В., Русанов А. Л., Иремашвили Ц. Г., Журавлева И. В., Баранов Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1516.
37. Korshak V. V., Rusanov A. L., Plieva L. Kh., Kereselidze M. K., Lekae T. V. Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 626.
38. Коршак В. В., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Микадзе Л. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1399.
39. Korshak V. V., Rusanov A. L., Iremashvili Ts. G., Plieva L. Kh., Lekae T. V. Makromolek. Chem., 1976, B. 176, S. 1233.
40. Коршак В. В., Русанов А. Л., Плиева Л. Х., Вулах Е. Л. Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 5, с. 1058.
41. Tessler M. M. J. Polymer Sci. A, 1966, v. 44, № 10, p. 2521.
42. Tessler M. M. Polymer Preprints, 1967, v. 8, p. 152.
43. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И. Пласт. массы, 1982, № 8, с. 14.
44. Koršak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskiy Ja. S. Faserforsch. Textiltechn., 1977, B. 28, № 9, S. 439.
45. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1225.
46. Коршак В. В., Русанов А. Л. Успехи химии, 1983, т. 52, № 5, с. 812.
47. Loughran L. A., Arnold F. E. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 831.
48. Дашевский М. М. Аценафтэн. М.: Химия, 1966.
49. Русанов А. Л., Леонтьева С. Н., Иремашвили Ц. Г. Успехи химии, 1977, т. 46, № 1, с. 151.
50. Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Ренард Т. Л. Успехи химии, 1970, т. 39, № 9, с. 1591.
51. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 1, с. 86.
52. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырхаева Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 68.
53. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Дымшиц Т. Х., Силютина Л. Н., Блинов В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 657.
54. Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Миронов Г. С., Московичев Ю. А., Колобов Г. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1586.
55. Коршак В. В., Павловская С. А., Грибова П. Н., Микадзе Л. А., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 96.
56. Тодадзе Т. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лека Т. В., Грибова И. А., Тодадзе М. В., Виноградова О. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 558.
57. Gloor W. H. Polymer Preprints, 1966, v. 7, p. 819.
58. Термо-жаростойкие и негорючие волокна/Под ред. Конкина А. А. М.: Химия, 1978.
59. Imai Y. J. Mater. Sci. Soc. Japan, 1984, v. 21, № 2, p. 78.
60. Казанцева Е. А., Алексеева С. Г., Западинский Б. И., Урман Я. Г., Лиогонький Б. И., Слоним И. Я. Докл. АН СССР, 1985, т. 282, № 2, с. 259.
61. Hergenrother P. M. J. Macromolec. Sci. Revs, 1980, v. 19, № 1, p. 1.
62. Саморядов А. В., Дорошенко Ю. Е., Коршак В. В. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1982, т. 17, с. 3.
63. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Панкратов В. А. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 148.
64. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Курапов А. С. Успехи химии, 1984, т. 53, № 3, с. 518.
65. Hsu Li Chen. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 86.
66. Коршак В. В., Кутепов Д. Ф., Виноградова С. В., Панкратов В. А., Шукров Г. Л., Выгодский Я. С. В кн.: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: Изд-во МХТИ, 1980. вып. 110, с. 26.
67. Стилле Дж. К. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2545.
68. Hergenrother P. M. Polymer Preprints, 1984, v. 25, № 1, p. 97.

69. Телешов Э. Н., Гитина Р. М., Флерова А. Н., Зайцева Е. Л., Ботвинник Е. С., Иванова Н. Н., Гефтер Е. Л., Васильева И. В., Вознесенская Н. Н., Ярош В. Н., Праведников А. Н. В кн.: Тез. докл. на XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. Алма-Ата: Наука, 1975, т. 2, с. 148.
70. Чернихов А. Я., Яковлев М. Н. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1981, т. 15, с. 73.
71. Котон М. М., Романова М. С., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н. Журн. прикл. химии, 1980, т. 53, № 7, с. 1591.
72. Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалигадзе Ю. Н., Фидлер С. Х., Казакова Г. В., Махаришили Н. З., Тугуши Д. С. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1985, т. 11, № 3, с. 227.
73. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Тугуши Д. С., Огинашвили Г. Г., Маргалигадзе Ю. Н., Какауридзе Р. П. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 3, с. 220.
74. Коршак В. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Тугуши Д. С., Какауридзе Р. Г., Маргалигадзе Ю. Н., Зиновьев С. Н. Пласт. массы, 1984, № 10, с. 28.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейнова АН СССР

NEW DIRECTIONS IN POLYCONDENSATIONAL METHODS OF SYNTHESIS OF THERMORESISTANT POLYMERS

Rusanov A. L.

Summary

The modern directions in development of polycondensational methods of synthesis of thermoresistant heterocyclic polymers, in particular – polybenzazoles and polyimides – are reviewed. The catalytic methods of synthesis of polybenzazoles and their variants – precipitative, reductive and «direct» polyheterocyclization are described. The complicated reactions of synthesis of polybenzazoles are discussed resulting in formation of ladder polyheteroarylenes of the polyazoquinazoline range. One of the perspective directions of development of chemistry of polyimides is the synthesis of polynaphthylimides and their derivatives which are the most probable representatives of polyheteroarylenes of the next generation.