

УДК 541.64:542.954

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПОЛИПЕРИЛЕНИМИДОВ И ПОЛИНАФТИЛИМИДОВ

© 1999 г. А. Л. Русанов*, Л. Б. Ёлшина*, Е. Г. Булычева*,
К. Müllen**

* Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

** Max-Plank-Institut für Polymerforschung
55128 Mainz, Ackermannweg 10, Deutschland

Поступила в редакцию 21.04.98 г.
Принята в печать 13.07.98 г.

Рассмотрены последние достижения в области синтеза полинафтилимидов и полипериленимидов, содержащих в основных цепях макромолекул шестичленные имидные циклы. Показано, что ряд синтетических подходов, разработанных в последние годы, позволяет получать эти соединения, обладающие высокими термо- и хемостойкостью, оптической проводимостью и электрографическими свойствами, в виде высокомолекулярных растворимых продуктов, легко перерабатываемых в изделия с применением традиционных методов.

Возрастающая потребность высокотехнологических отраслей промышленности в материалах с термо- и фотохимической стабильностью, оптической проводимостью, электрографическими и другими специальными свойствами обеспечивает повышенный интерес к полимерам, содержащим конденсированные гетероциклы, поскольку имеются сообщения об интересных электрофизических свойствах последних [1–3]. Вместе с тем весьма желательно было бы создание полимерных материалов, сочетающих указанные свойства с растворимостью в органических растворителях и способностью к пленкообразованию. Наибольший успех в этой области достигнут в области полимида. Настоящий обзор посвящен рассмотрению достигнутых результатов в области создания растворимых полимеров на основе ряда соединений, содержащих перилен- или нафтилимидные циклы, и систематизации имеющейся информации о взаимосвязи их структуры и свойств.

ПОЛИПЕРИЛЕНИМИДЫ

Как показывает анализ литературы, исследования в области создания растворимых полипериленимидов (**ППИ**) ведутся в следующих направлениях: синтез полимида непосредственно на основе диангидрида перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (**ДПТК**) [4, 5] при использовании в качестве нуклеофильных сомономеров диаминов, структура которых определяет улучшенную

растворимость целевых полимеров; получение на основе ДПТК новых имидсодержащих мономеров с аминными или хлорангидридными функциональными группами, реагирующих с соответствующими соединениями [6–8]; модификация ДПТК путем введения в периленовый фрагмент объемных заместителей, способствующих улучшению растворимости полимеров на его основе [9, 10].

В литературе имеется немного сообщений о синтезе периленимидсодержащих полимеров, поскольку ДПТК является малореакционноспособным мономером; это, в частности обусловлено ненапряженностью шестичленного ангидридного цикла [11].

Помимо этого ДПТК плохо растворим в органических растворителях, и введение жестких периленовых фрагментов в полимида затрудняет образование высокомолекулярных продуктов. Так, при попытке получить полимида из ДПТК и модифицированных олигомеров капролактама образовывался нежелательный гель [12]. Тем не менее некоторые диимида на основе ДПТК нашли интересное применение в качестве фоточувствительных материалов, красителей, наполнителей в фотоактивных пленках, в покрытиях, генерирующих заряды в ксерографии и электрографии [13].

Упоминание о синтезе ППИ непосредственно на основе ДПТК появилось в недавней работе [4]. Авторы синтезировали ППИ на основе ДПТК и 1,12-диаминододекана в среде *m*-крезола при

200°C в присутствии катализатора – изохинолина в соответствии со схемой

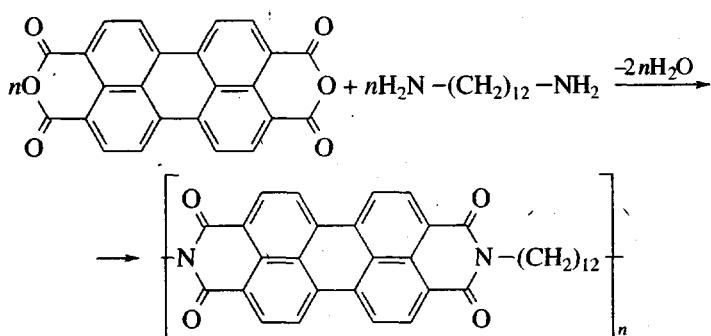


Схема 1

Продукты реакции представляли собой смесь димера (2 мас. % от теоретического количества), растворимого в хлороформе, и полимера (94 мас. %) с $M = (2.4-2.6) \times 10^4$. Синтезированный ППИ образовывал растворы с концентрацией $10^{-3}-10^{-5}$ моль/л в амидных растворителях (ДМАА, ДМФА), а также в хлороформе, пиридине, ДМСО и ацетонитриле. По данным ТГА, несмотря на наличие длинных алифатических фрагментов в цепи полимера, полученный ППИ проявлял термостойкость до 475°C и размягчался при 325°C.

Как показали исследования [5], растворимые ППИ оказалось возможным получать непосредственно при взаимодействии ДПТК и ряда ароматических диаминов, содержащих гибкие фрагменты – 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропан и 2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]гексафторметан, – успешно использованные ранее для синтеза растворимых полиимидов на основе диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты [14]

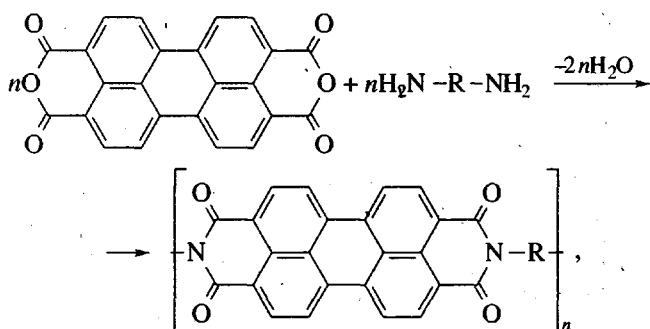
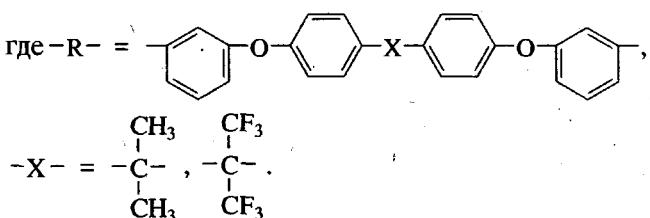
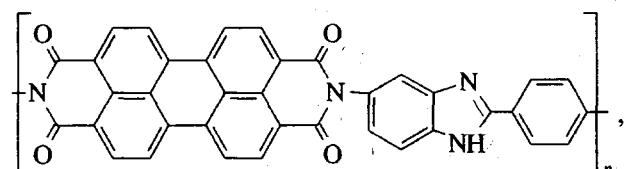


Схема 2



Благодаря проведению реакции в *n*- или *m*-хлорфенолах, а также применению эффективных катализаторов (бензойной кислоты и бензимидазола), удалось получить высокомолекулярные ППИ, растворимые в серной кислоте и фенольных растворителях. Свойства полученных ППИ приведены в табл. 1.

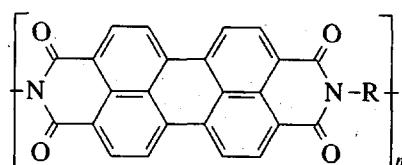
В ходе дальнейшей работы по получению растворимых ППИ выяснилось, что растворимость в органических растворителях, в частности в *n*-хлорфеноле, может быть присуща также и жесткоцепным ППИ. В продолжение работ [14, 15] по созданию растворимых жестких полинафтилимидов в условиях, аналогичных упомянутым выше, был синтезирован ППИ на основе 5-амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазола [5]



который растворялся не только в H_2SO_4 , но и в *n*-хлорфеноле (табл. 1).

По данным термомеханических исследований, синтезированные ППИ имеют высокую теплостойкость, особенно полимер с бензимидазольным фрагментом в цепи, не размягчающийся вплоть до температуры интенсивной деструкции. Тем не менее подобные полимеры могут быть переработаны непосредственно из реакционных растворов или растворов в фенольных растворителях. Пленки, полученные из реакционного раствора, обладали после испарения растворителя характерным металлическим (бронзовым) блеском и хорошей адгезией к стеклу. При их термообработке в течение 2 ч в вакууме при 300°C полимеры теряли растворимость в фенольных растворителях, но сохраняли ее в концентрированной серной кислоте.

Таблица 1. Некоторые свойства ППИ общей формулы [5]



ППИ	-R-	$\eta_{\text{пр}}$ (H ₂ SO ₄), дл/г	T_c , °C	$T_{5\%}^*$, °C	Растворимость		
					H ₂ SO ₄	n(m)-хлорфенол	тетрахлорэтан : фенол
I		0.68**	350(326)**	400(483)	+	+	+
II		0.55	300(287)	(466)450	+	+	+
III		3.50	>480	500	+	+	+

Примечание. Данные в скобках получены расчетным методом; + полностью растворяется.

* Температура 5%-ной потери массы.

** Измерена в смеси тетрахлорэтан : фенол = 3 : 1.

Согласно данным динамического ТГА, синтезированные ППИ обладают высокой термостойкостью: 5%-ное уменьшение массы образцов полимеров наблюдается при 400–500°C, при этом все они характеризуются высокими значениями кислородных индексов (40–55%).

Среди синтезированных ППИ наиболее высокими вязкостными показателями обладает полимер с бензимидазольным циклом, на основе которого удалось получить весьма прочные и высокомодульные пленки с $\sigma_p = 315$ МПа, $\epsilon = 8\%$ и $E = 7500$ МПа. Столь высокие значения разрывной прочности и модуля упругости полимера вызваны, по-видимому, повышенной жесткостью его цепей. Так, расчетное значение сегмента Куна

для этого полимера составляет 350 Å, а температура стеклования, согласно данным динамического механического анализа, лежит выше 480°C [5].

Анализ литературы, посвященной получению ППИ, показал, что в настоящее время имеется тенденция к замене доступного ДПТК (вследствие его низкой реакционной способности и плохой растворимости в органических растворителях) на другие периленсодержащие мономеры.

В работе [6] авторы получали на основе ДПТК дихлорангидрид, при взаимодействии которого с различными α , ω -алканодиолами, содержащими от 4 до 12 метиленовых групп, образовывались полиэфиропериленимиды ($\eta_{\text{лог}} = 0.25$ –0.52 дл/г).

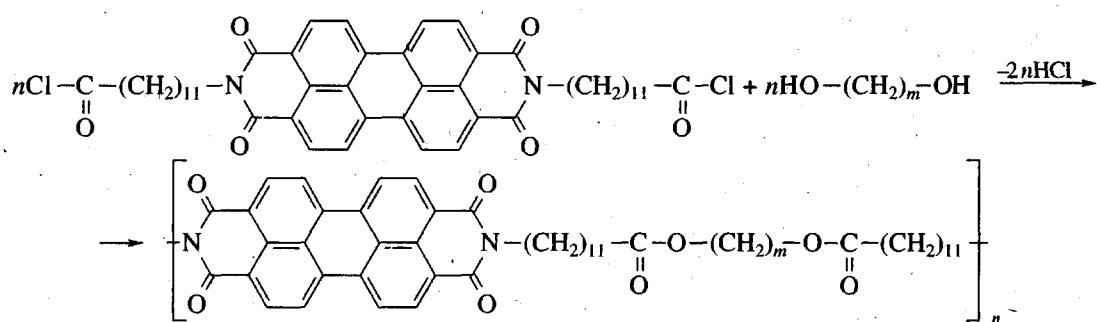


Схема 3

Растворимость полученных полимеров подробно не обсуждается; отмечается только, что они растворимы в смеси тетрахлорэтана с фенолом. Данные ДСК не подтвердили ожидаемое наличие ЖК-фазы, но засвидетельствовали кристаллическую структуру ППИ. Плавление синтезированных структур происходило в диапазоне 300–330°C; при этом наблюдалось понижение температур плавления с увеличением количества метиленовых групп в звене полимера. Следует отметить, что наличие длинных алкиленовых фрагментов обусловливала низкую термостойкость

таких ППИ, деструктирующих сразу после плавления и теряющих до 50% массы в диапазоне 350–500°C.

Растворимые в *m*-крезоле чередующиеся сополимииды с высокими вязкостными характеристиками ($[\eta] = 0.50\text{--}0.88 \text{ дL/g}$) синтезированы на основе периленимидсодержащего диамина и различных ароматических диангидридов [7]. Процесс поликонденсации протекал в *m*-крезоле в гомогенных условиях при 200°C в присутствии катализатора (изохинолина) по схеме

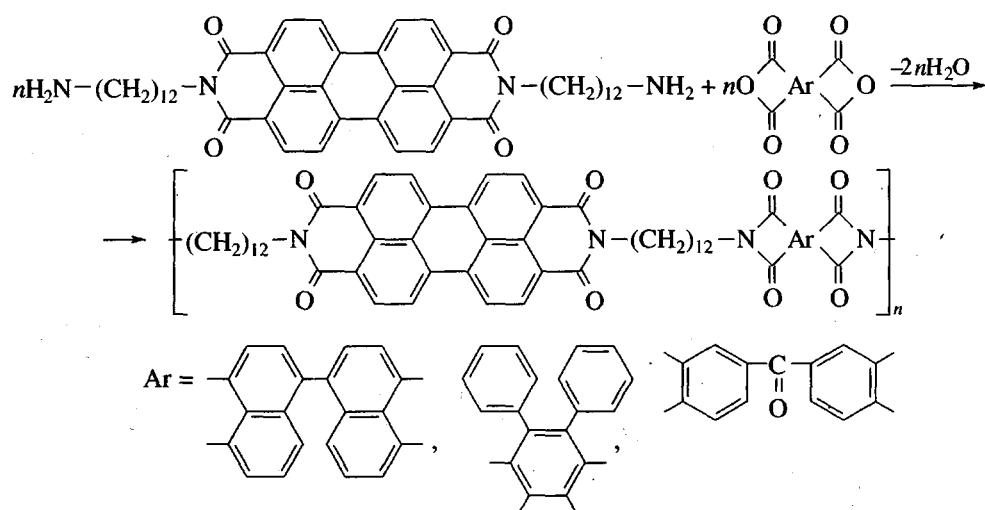


Схема 4

Синтезированные ППИ обладают невысокой теплостойкостью ($T_c = 170\text{--}210^\circ\text{C}$), хотя и проявляют термическую устойчивость до 410–486°C.

Авторы работы [8] направляли свои усилия на

синтез новых бис-*N*-аминоимидов, способных реагировать с ароматическими диангидридами. При реакции моногидрата гидразина с ДПТК получали бис-*N*-аминоимид

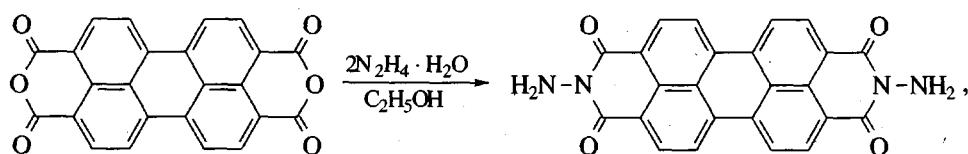


Схема 5

который затем реагировал в среде *m*-крезола и *o*-дихлорбензола с диангидридом 2,2-бис-[4-(3,4-

дикарбоксифенокси)фенил]пропана (диангидридом А) с образованием кристаллического гомо-

полимера, растворимого только в *m*-крезоле и не плавящегося без разложения

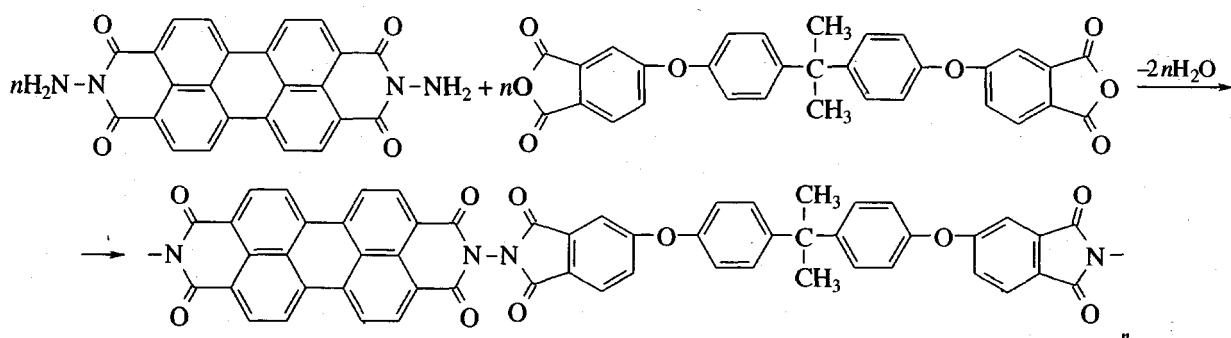


Схема 6

При синтезе сополимеров дополнительно вводили *m*-фенилендиамин или 4,4'-диаминодифенилоксид

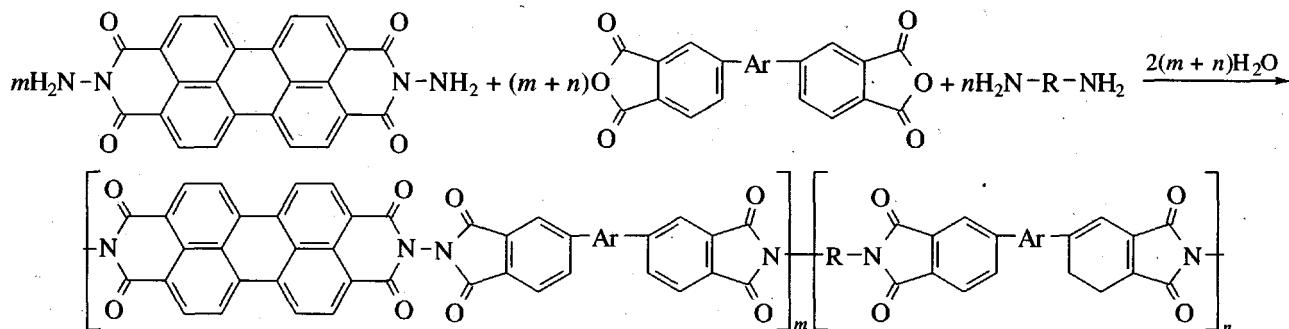


Схема 7

где $\text{Ar} = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-$; $\text{R} = \text{--C}_6\text{H}_4-$,
 $\text{--C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$.

Отмечено, что при замене применяющихся растворителей на более кислый и высококипящий *n*-хлорфенол продолжительность реакции (3–9 дней) можно существенно сократить.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что растворимость в ряду сополимеров улучшалась с уменьшением содержания периленимидных фрагментов: сополимер с 20 мол. % периленимидных циклов хорошо растворялся в хлороформе, в то время как сополимер с их содержанием 80 мол. % ограниченно растворялся в тетрахлорэтане и полностью в *m*-крезоле, а гомополимер полностью растворялся только в *m*-крезоле.

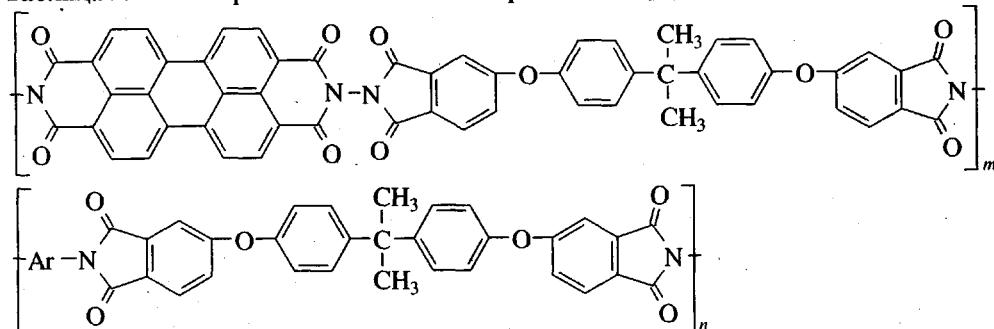
Определенные методом ДСК температуры стеклования сополимеров, синтезированных с использованием *m*-фенилендиамина, несколько выше (359–250°C), чем у сополимеров на основе 4,4'-диаминодифенилоксида (353–247°C). Авторы объяс-

няют этот факт большей гибкостью эфирной связи. РСА показал, что гомополимер и сополимеры с 80 мол. % периленимидных циклов являются кристаллическими, и по мере увеличения замещения периленовых циклов *m*-фенилендиамином или 4,4'-диаминодифенилоксидом степень кристалличности резко понижается. Хотя ДСК не выявила каких-либо переходов у кристаллического гомополимера, разлагающегося выше 450°C без размягчения, термомеханический анализ определил $T_c = 405^\circ\text{C}$. Все полимеры демонстрировали высокую термостабильность в диапазоне 453–507°C.

Наиболее успешными из известных попыток получения ППИ при поликонденсации ДПТК и диаминов представляются работы [9, 10]. Проведение реакции в гомогенных условиях достигали модификацией ДПТК путем введения в периленовый цикл объемных заместителей: фенокси-, 4-*трет*-бутилфенокси- и сульфофеноксигрупп.

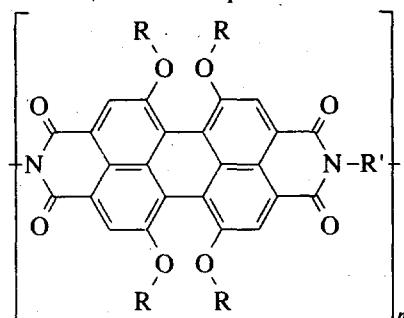
ППИ XI–XIV и ППИ XVI (табл. 3) получены методом поликонденсации в среде *m*-крезола с

Таблица 2. Некоторые свойства сополимерных ППИ [8]



ППИ	$m : n$, мол. %	$-Ar-$	Растворимость	η_{sp} , дL/г	T_c , °C	$T_{5\%}$, °C
IV	100 : 0	—	<i>m</i> -Крезол	0.48	—	470
V	80 : 20	—	<i>m</i> -Крезол, тетрахлорэтан	0.43	360	470
VI	50 : 50		Тетрахлорэтан	0.53	317	475
VII	20 : 80	—	Хлороформ	0.34	250	505
VIII	80 : 20		<i>m</i> -Крезол, тетрахлорэтан	0.47	350	475
IX	50 : 50		Тетрахлорэтан	0.36	305	490
X	20 : 80		Хлороформ	0.50	245	505

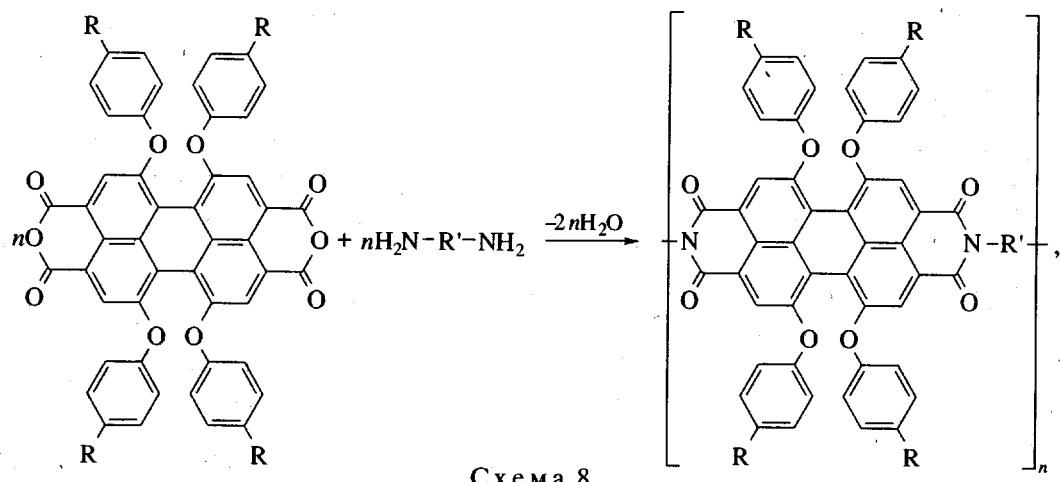
Таблица 3. Растворимость и молекулярно-массовые характеристики ППИ [9, 10]



ППИ	$-R-$	$-R'-$	Растворимость*				$M_w \times 10^{-3}$	Литера- тура
			N-метил- пирроли- дон	CHCl ₃	TГФ	толуол		
XI		$-(CH_2)_9-$	+	+	+	+	22.6	[9]
XII			+	+	±	±	46.9	[9]
XIII			+	+	±	±	64.1	[9]
XIV			+	±	±	—	34.8	[9]
XV			+	±	±	±	29.0	[10]
XVI		$-(CH_2)_8-$	+	+	±	±	57.7	[10]
XVII		$-(CH_2)_8-$	Водорастворимый полимер				—	[10]

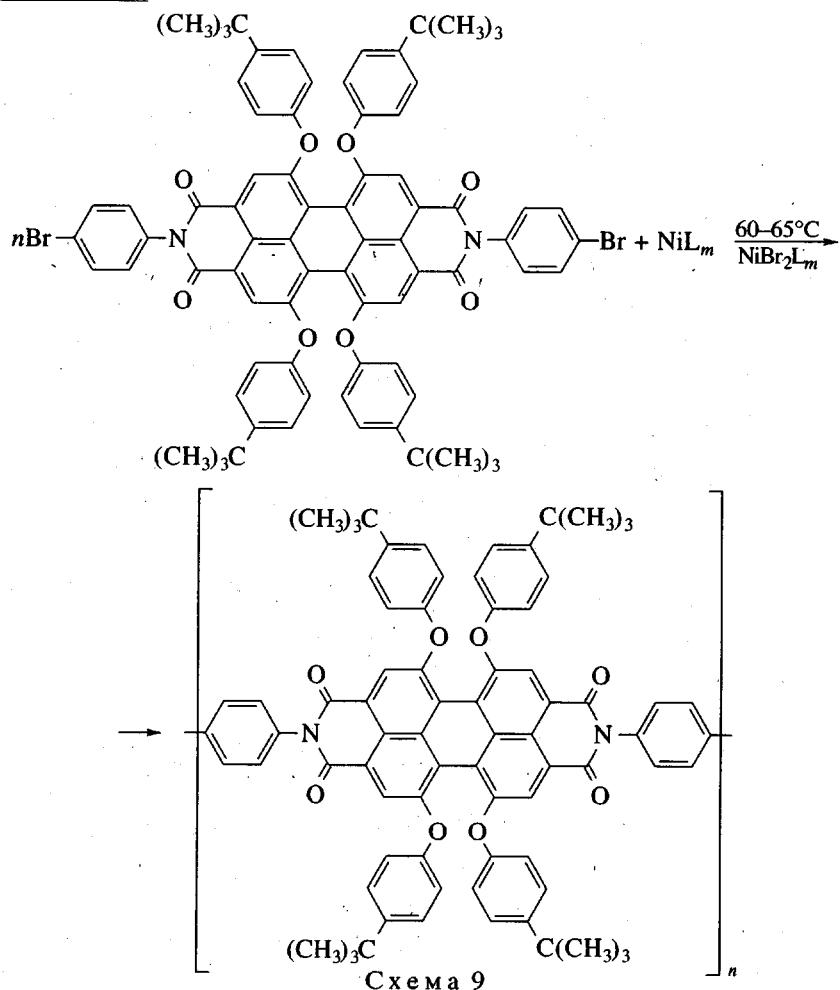
*Не растворяется, ± – частично растворяется.

применением катализаторов (бензойной кислоты и изохинолина)



где $R = -H, -C(CH_3)_2-$; $R' = -(CH_2)_8-, -(CH_2)_9-, -C_6H_4-O-C_6H_4-, C_6H_4-CH_2-C_6H_4-, C_6H_4-C_6H_4-$.

Полимер XV получали по реакции Yamamoto [16, 17] в среде ДМФА при 60–65°C с использованием в качестве катализатора никель-бис-циклооктадиена ($NiBr_2L_m$)



Благодаря наличию объемных заместителей в периленовом фрагменте все синтезированные ППИ растворялись в органических растворителях (*m*-крезол, N-метилпирролидон), а из их растворов образовывались прозрачные темно-красные пленки. Как видно из данных табл. 3, с увеличением объема боковых заместителей растворимость ППИ повышается.

Анализ растворимости полимеров в хлороформе показал, что растворы полимера XV имели тенденцию к образованию осадка, в то время как полимер XIV с более гибким диаминным компонентом образовывал растворы до концентрации 0.2%, а полииимида XI–XIII растворимы до 5%-ного содержания. При селективном сульфировании растворимого в органических растворителях ППИ XVI образовывался водорастворимый полимер XVII.

По данным ТГА полииимиды проявляли термо- и термоокислительную устойчивость до 350°C.

ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА НАФТАЛИН-1,4,5,8-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Другой класс полииimidов, характеризующийся большей гибкостью цепей, чем ППИ, и представляющий значительный интерес вследствие высокой тепло- и термостойкости, а также доступности исходных мономеров, базируется на диангидриде нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (ДНТК) – доступном и распространенным диангидриде, обладающем наибольшей электрофильной реакционной способностью среди бис-нафтальевых ангидридов [18, 19].

Несмотря на отдельные сообщения [20], утверждающие возможность получения поли(нафтилимидов) (ПНИ) классическим двустадийным методом, этот подход представляется малоэффективным применительно к синтезу таких полимеров.

В ранних исследованиях в области одностадийного синтеза ПНИ показано [21–29], что при взаимодействии ДНТК с *m*- и *n*-фенилендиаминалами,ベンзидином, 4,4'-диаминодифенилосидом и т.п. получались лишь продукты с низкой вязкостью ($\eta_{\text{ног}} = 0.05\text{--}0.15 \text{ дL/g}$), выпадавшие на начальных стадиях процесса из реакционного раствора вследствие их нерастворимости.

В направлении создания ПНИ, перерабатываемых в изделия на конечной стадии, в последние два десятилетия ведутся активные исследования. В частности, в работах [21, 30–40] рассматривается синтез ПНИ на основе ДНТК и различных ароматических диаминов, содержащих группировки, сообщающие целевым полимерам растворимость в органических растворителях.

Проведение поликонденсации в среде органических растворителей (нитробензол, N-метилпирролидон, *m*-крезол) при 180–210°C в сочетании с применением эффективного катализатора (бензойной кислоты) позволило синтезировать ПНИ с высокими вязкостными и пленкообразующими свойствами [30, 31, 34–38].

На основе "кардовых" диаминов – 3',3"-бис-(4-аминофенил)фталида, 9',9"-бис-(4-аминофенил)флуорена [30, 32–34] удалось получить растворимые в *m*-крезоле и смеси тетрахлорэтан : фенол (3 : 1) гомополииимида

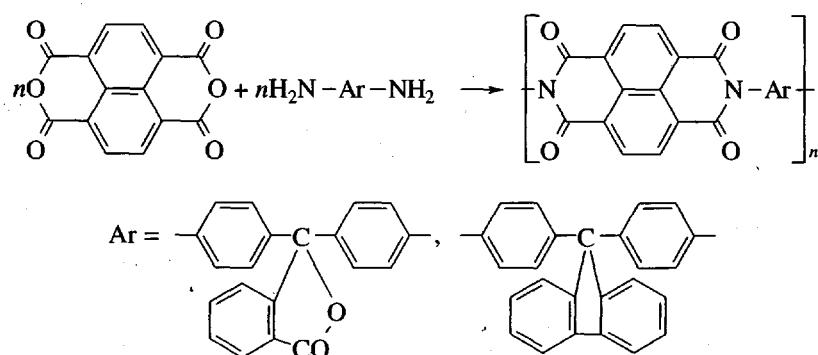
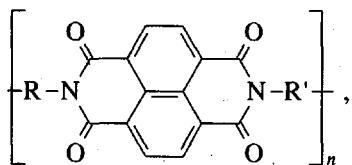


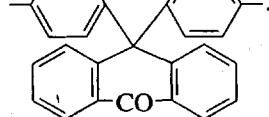
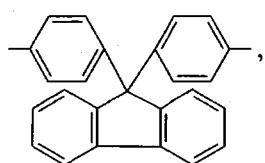
Схема 10

Сополиимиды блок- и статистической микроструктуры синтезировали на основе ДНТК и диаминов, имеющих ароматическую или алифатическую природу [39],



где $R = -(CH_2)_n-$, $n = 6, 8, 9, 12$;

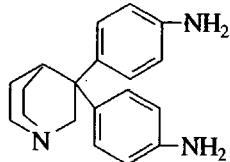
$R' = -C_6H_4-C(X_3)_2-C_6H_4-$, ($X = H, F$);



Пленки, политые из растворов в смеси тетрахлорэтан : фенол, обладали прочностью при разрыве порядка 60–80 Н/м² и при нагревании до 200°C сохраняли до 50% исходной прочности.

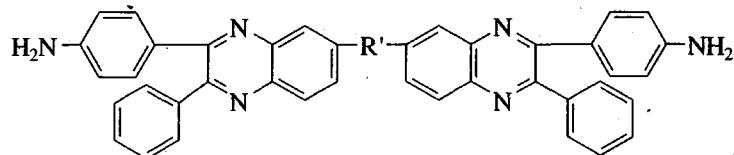
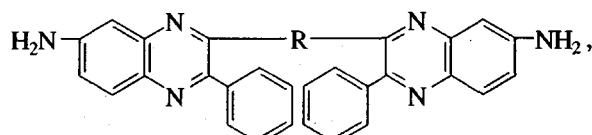
Благодаря высокой теплостойкости и несимметричности строения ПНИ ориентация пленок затруднена. Однако, как показано в работе [41], даже лишь одноосная ориентация ПНИ на основе додекаметилендиамина ($\eta_{\text{дл}} = 0.81$ дL/g) при 260°C приводит к повышению прочности от $\sigma = 60$ до 160–200 Н/м², а удлинение при разрыве увеличилось от 7 до 30%.

Использование другого "кардового" мономера – 3,3-бис-(4-аминофенил)-хинуклидина [41]

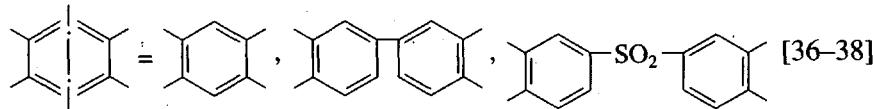
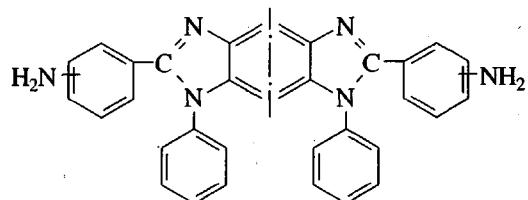


позволило синтезировать высокомолекулярные полимеры на основе ДНТК без использования дополнительного катализатора, что, возможно, связано с катализитическим действием хинуклидинового фрагмента в мономере. Проведение синтеза в условиях, описанных в работах [30, 32–34], с использованием катализатора (бензойной кислоты) или в его отсутствие привело к образованию ПНИ, растворимых в *m*-крезоле и гексафторпропаноле и характеризующихся $\eta_{\text{дл}} = 0.73$ и 0.53 дL/g соответственно.

Использование в качестве нуклеофильных мономеров ароматических диаминов с хиноксалиновыми [34, 35] и N-бензимидазольными циклами [36–38] позволило получить растворимые в фенольных растворителях ПНИ



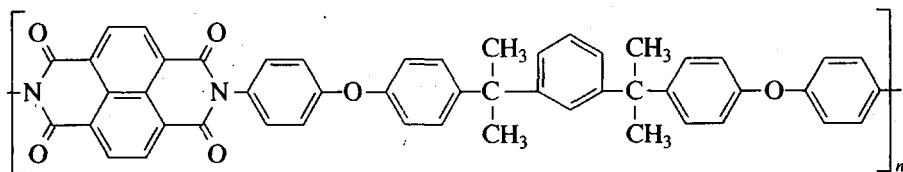
($R = -C_6H_4-$, $-C_6H_4-C_6H_4-$, $-C_6H_4-O-C_6H_4-$; $R' = -O-$ [34,35]).



Синтезированные полимеры не размягчались до начала разложения, за исключением ПНИ на основе *бис*-[1-фенил-2(3-аминофенил)бензимидазол-5-ила] и *бис*-[1-фенил-2(3-аминофенил)бензимидазол-5-ила]сульфона, содержащих *m*-фениленовые группы и размягчавшегося в области 400°C. Согласно данным динамического ТГА,

рассматриваемые ПНИ теряли 5% массы в интервале 520–545°C.

При поликонденсации в среде *m*-крезола ДНТК и 1,3-*бис*-[4'-(4"-аминофенокси)кумил]бензола авторами работы [42] получен ПНИ следующей формулы:



Несмотря на наличие эфирных связей и изопропилиденовых группировок в диаминном компоненте, такой полимер оказался не растворимым в органических растворителях низкой кислотности (хлороформ или 1,2-дихлорэтан в комбинации с трифтормукусной кислотой, гексафторпропаном или дихлорукусной кислотой), вследствие этого вязкостные характеристики полимера не удалось определить. Величина сегмента Куна такого гибкоцепного полимера составила 28.4 Å. Согласно данным РСА, синтезированный полимер не образовывал ЖК-фазы и не проявлял никаких признаков кристаллической структуры после прогревания в вакууме в течение 48 ч при 250°C. По данным ДСК, его температура стеклования равна 205°C.

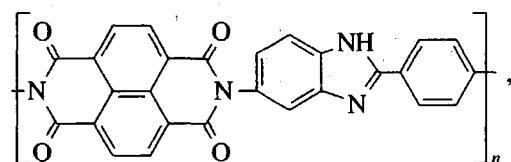
Растворимые в фенольных растворителях, а также в ряде других органических растворителей ПНИ на основе ДНТК были получены в рамках работы [14]. С целью определения оптимальных структур ПНИ был проведен компьютерный расчет, в результате которого в качестве сомономеров для ДНТК были отобраны ароматические диамины: 4,4'-диамино(дифениловый эфир резорцина), 2,2-*бис*-[4-(4-аминофенокси)фенил]пропан (диамин А), 2,2-*бис*-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропан и 2,2-*бис*-[4-(3-аминофенокси)фенил]гексафторпропан.

Синтез ПНИ осуществляли в гетерогенных (табл. 4, полимер XVIII) и гомогенных условиях в среде фенола с использованием в качестве катализаторов бензойной кислоты и бензимидазола. Полимер XVIII (табл. 4), в диаминном компоненте которого содержатся две эфирные связи и *m*-фениленовый фрагмент, растворим только в фенольных растворителях и серной кислоте. Плохая растворимость ПНИ XVIII может быть обусловлена также и его кристаллической структурой, подтвержденной методом РСА. Полимеры

XX и XXI на основе четырехъядерных феноксаминов с *m*-фениленовыми фрагментами дополнительно растворялись в ряде органических растворителей (N-метилпирролидон, DMAA, DMFA, хлороформ), что обусловлено не только их химической структурой, но и фазовым состоянием – полимеры аморфны.

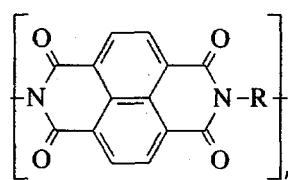
Образование высокомолекулярного ПНИ XX ($\eta_{\text{пп}} = 4.26 \text{ дL/g}$), растворимого в хлороформе, позволило получить на его основе пленки, которые, как показано в работе [43], характеризуются удовлетворительными газоразделительными свойствами.

Вопреки существующим представлениям о нерастворимости жесткоцепных ПНИ в органических растворителях и невозможности в связи с этим получения высокомолекулярных продуктов, в работе [15] в условиях каталитической поликонденсации с применением новых катализаторов (карбоновых кислот и азотистых гетероциклов) синтезирован высокомолекулярный полинафтилимидацол (ПНИБ) на основе 5(6)-амино-2-(*n*-аминофенил)бензимидазола



который растворялся в фенольных растворителях и образовывал высокопрочные пленки ИПЛОН ($\sigma = 470 \text{ МПа}$, $\epsilon = 35\%$, $E = 5000 \text{ МПа}$). С целью дополнительного повышения прочности пленочных материалов были получены многообразные высокомолекулярные жесткоцепные гомо- и сопо-

Таблица 4. Некоторые свойства ПНИ общей формулы [14]



ПНИ	-R-	$\eta_{\text{пр}}(\text{N-метилпирролидон}), \text{дл/г}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	Растворимость				
					тетрахлорэтан : фенол	N-метилпирролидон	DMAA	DMFА	хлороформ
XVIII		2.71*	410 (370)	500 (470)	+	-	-	-	-
XIX		3.94*	350 (350)	450 (470)	+	-	-	-	-
XX		4.26	290 (300)	450 (470)	+	+	+	+	+
XXI		0.41	270 (260)	440 (466)	+	+	+	+	+

Примечание. Данные в скобках получены расчетным методом.

* Измерена в смеси тетрахлорэтан : фенол = 3 : 1.

линафтилимиды, содержащие бензимидазольные циклы [44, 45]

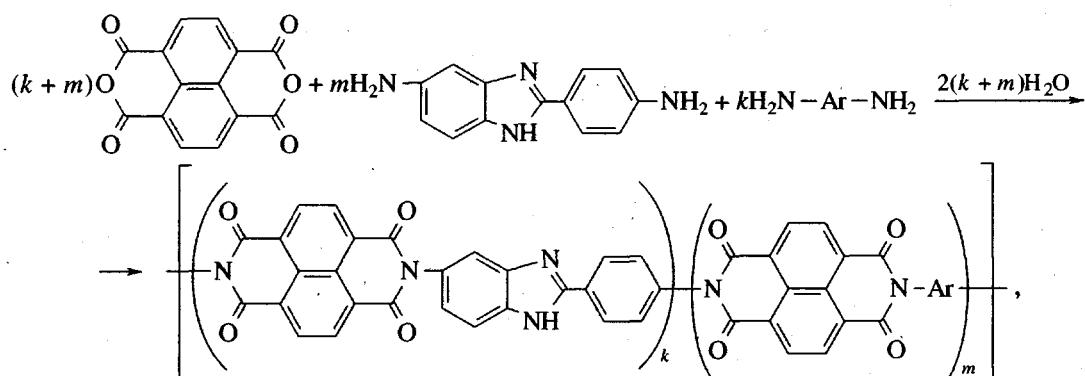
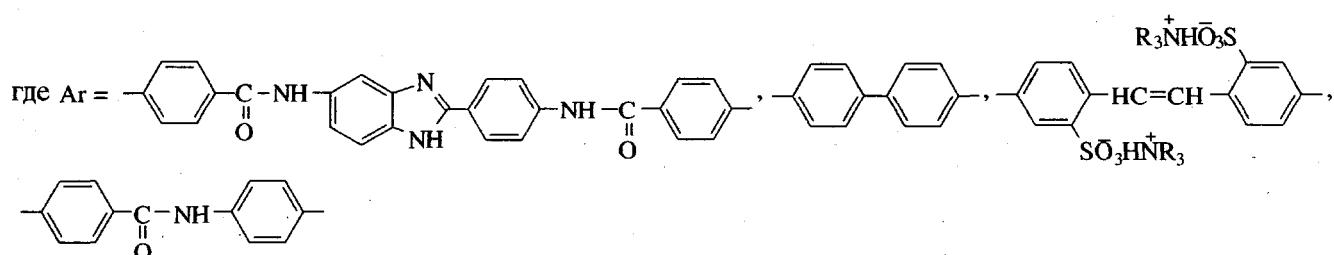
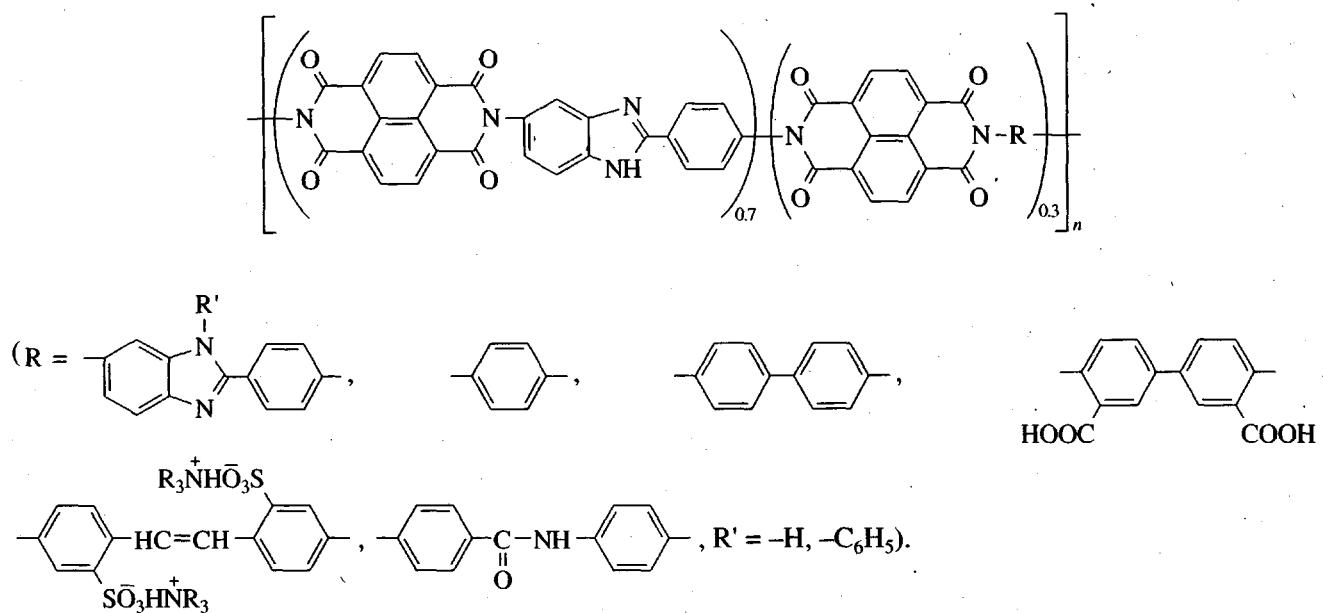


Схема 11



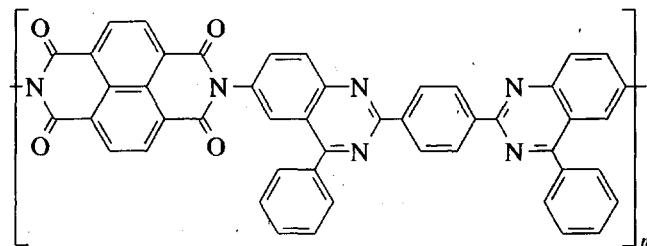
Синтезированные полимеры растворялись в серной кислоте и характеризовались высокой вязкостью ($\eta_{sp} = 2.8\text{--}18.1 \text{ дL/g}$ в 0.1%-ном растворе в H_2SO_4) и термостойкостью ($T_{5\%} = 550\text{--}610^\circ\text{C}$).

В последующей работе [45] было показано, что наилучшими прочностными свойствами обладали сополимеры на основе ПНИБ, в составе которых содержалось не менее 20–30 мол. % стержнеобразных фрагментов



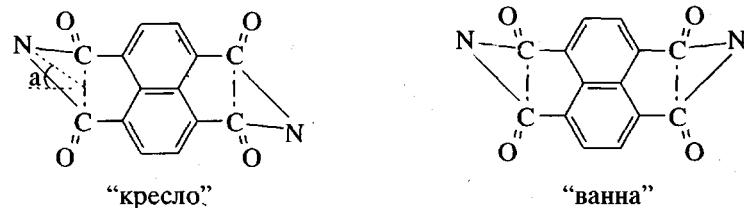
Неплоскостное строение нафтилимидного цикла установлено в работе [46]. Основываясь на данных о длине сегмента Куна, полученных экспери-

ментально методами диффузии ($1200 \pm 300 \text{ \AA}$) и двойного лучепреломления в потоке ($1600 \pm 400 \text{ \AA}$) для полимера с жесткой структурой



авторами показано, что полимерную цепь составляют конформационные фрагменты в виде “ван-

ны” (10–15% с $a = 20^\circ$ или 15–20% с $a = 15^\circ$) и “кресла”



ПНИ с объемистыми N-нафтилимидными o-заместителями были синтезированы на основе

бис-[3-амино-4-(n-аминофенокси]ариленов [47], последовательно вступавших в реакцию с

ДНТК, а затем с двукратным мольным количеством нафталевого ангидрида в условиях высо-

котемпературной поликонденсации (схема 12, метод А).

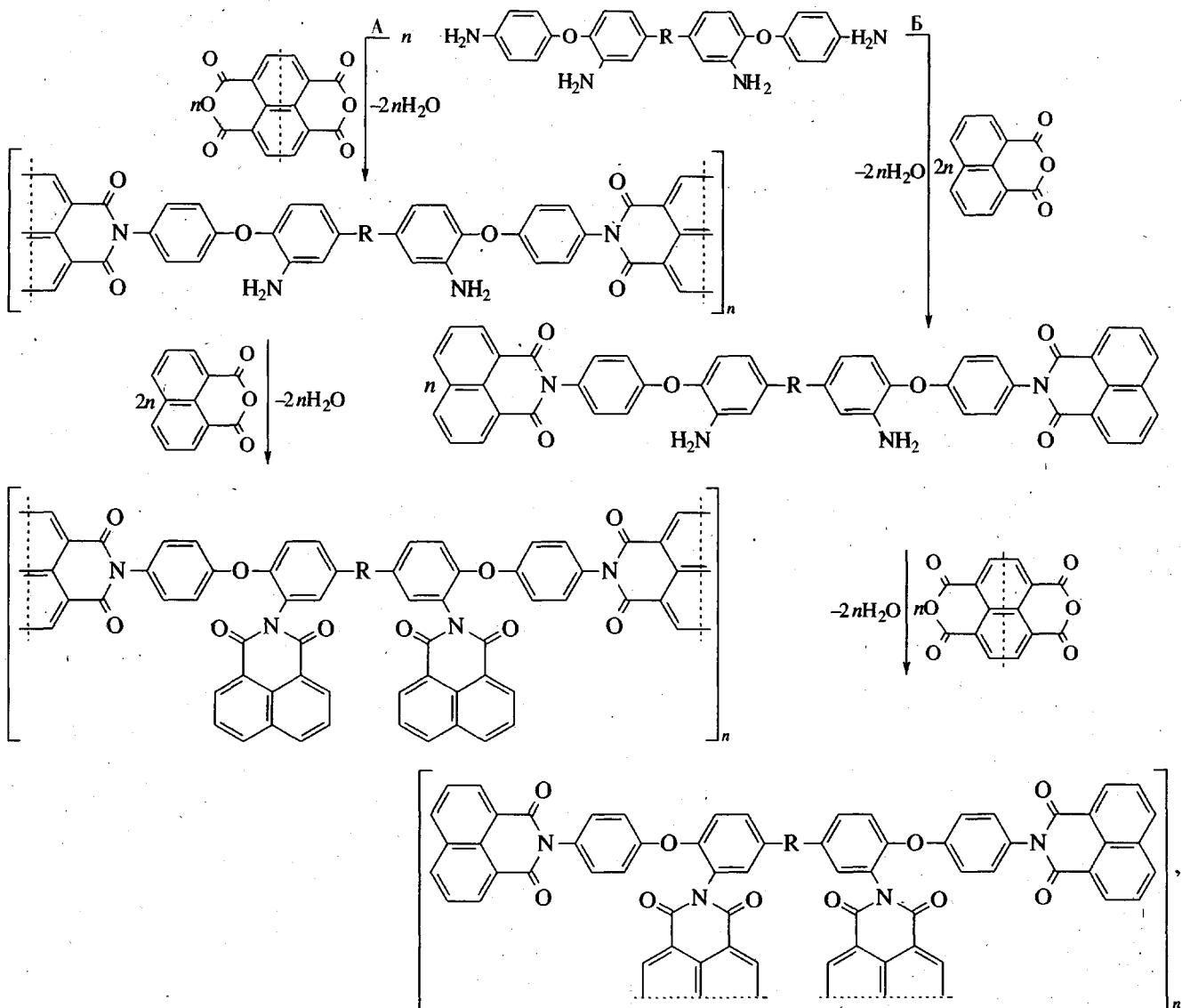
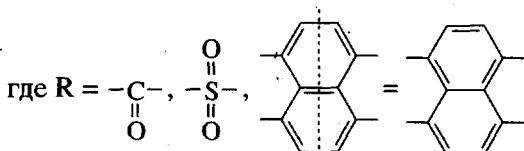


Схема 12



Синтезированные полимеры обладали высокими вязкостными характеристиками ($\eta_{sp} = 0.9\text{--}1.35 \text{ дL/g}$), соответствующими $M_w = (5.0\text{--}6.4) \times 10^4$, и растворялись в фенольных растворителях, N-метилпирролидоне и тетрахлорэтане. Температуры стеклования полимеров находились в области 350–360°C, а температуры 10%-ной потери массы на воздухе – при 510–530°C.

В случае альтернативной последовательности прибавления моно- и диангидрида в сферу реакции образовывались ПНИ с еще более объемистыми N-(n-фенокси)нафтилимидными орто-заместителями.

Полученные таким способом (схема 12, метод Б) ПНИ характеризовались $M_w = (2.2\text{--}2.6) \times 10^4$ и в отличие от ПНИ с N-нафтилимидными орто-

заместителями частично растворялись в хлороформе. Такие полимеры размягчались при 330–350°C и теряли 10% массы при 500–515°C.

В опубликованной недавно работе [48] авторы предлагают способ получения ПНИ на основе мономера, уже содержащего имидные циклы. При взаимодействии гидразина с ДНТК по

схеме, аналогичной схеме 4, образуется бис-аминоимид, на основе которого в условиях одностадийной поликонденсации с 2,2-бис-[4-(3,4-дикарбоксифенокси)фенил]пропаном (диангидрид А) в смеси *m*-крезола с *o*-дихлорбензолом были синтезированы полиэфирионафтилимид (ПЭНИ)

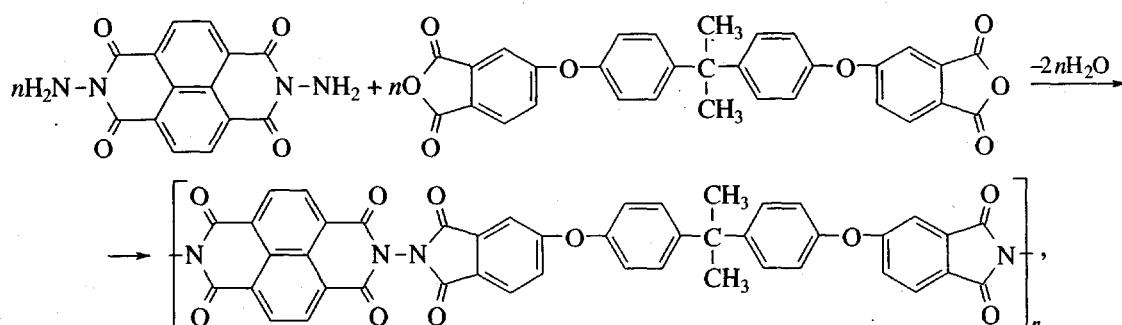
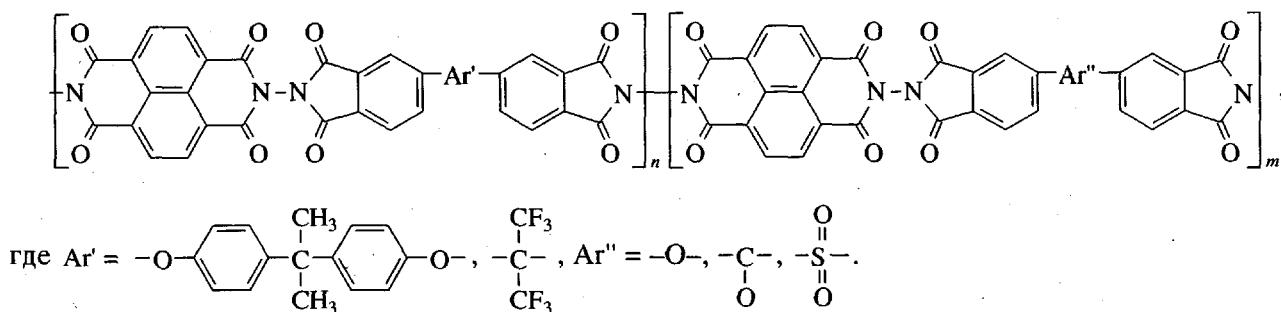


Схема 13

а также сополиэфириоимиды следующего строения:



При этом получить высокомолекулярные гомополимеры удалось только при взаимодействии синтезированного мономера с диангидрилом А, а сополиимиды – при сополиконденсации бис-аминоимида с диангидрилом А и остальными диангидридами при мольном соотношении двух последних реагентов 2 : 1. Во всех остальных случаях образовывались низкомолекулярные нерастворимые олигомеры, выпадавшие из реакционных растворов на ранних стадиях процесса.

Гомополимер на основе диангидрида А растворим в хлороформе, а его сополимеры – в смеси *m*-крезола и *o*-дихлорбензола. Сополимеры на основе 2,2'-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана растворялись только в смеси *n*-хлорфенола с *o*-дихлорбензолом.

Все ПЭНИ, по данным ДСК, характеризуются температурами стеклования выше 340°C; наиболее теплостойкими являются сополимеры на основе 2,2'-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропана.

По данным ТГА, наибольшей термостойкостью обладают фторсодержащие полиэфирионафтилимиды, теряющие 5% массы как в атмосфере азота, так и на воздухе в области 495–526°C, в отличие от полимеров на основе диангидрида А (445–465°C).

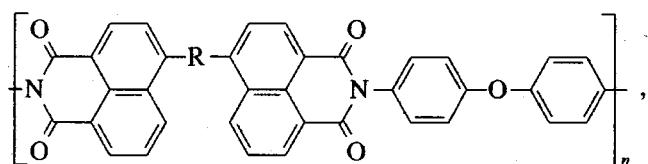
По мнению авторов, наличие жестких нафтнимидных фрагментов в цепи полимеров и ограниченное вращение вокруг связи N-N способствует повышению температур стеклования, тогда как остатки диангидрида А и эфирные связи способствуют повышению гибкости цепи и, следовательно, растворимости полимеров.

Как известно, один из лучших современных промышленных полиэфириоимидов Ultem, получаемый из диангидрида А и *m*-фенилендиамина, имеет $T_c = 215^\circ\text{C}$ [49]. Заменив 50% *m*-фенилендиамина на бис-аминоимид, исследователи синтезировали новый сополиэфириоимид, имеющий $T_c = 288^\circ\text{C}$ (температура начала деструкции 453°C) и аналогичную Ultem растворимость [48].

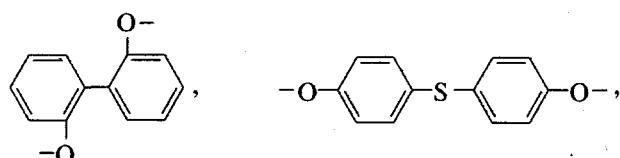
**ПОЛИМИДЫ НА ОСНОВЕ
бис-НАФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ШАРНИРНЫЕ
ГРУППИРОВКИ**

Следующий способ сообщения ПНИ растворимости состоит в замене ДНТК на различные

бис-нафталевые ангидриды, содержащие шарнирные группировки [19, 21, 27, 50–59]. В работах [21, 50] сообщено о получении на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и различных диангидридов оксиарилен- и тиоарилен-бис-нафталевых кислот ПНИ общей формулы



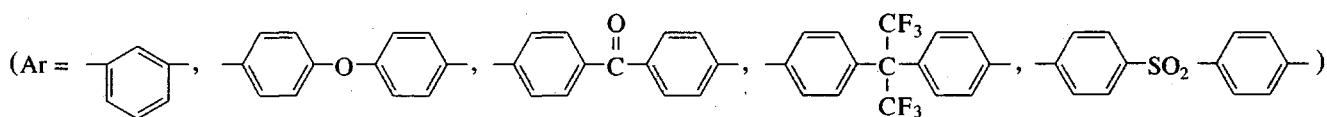
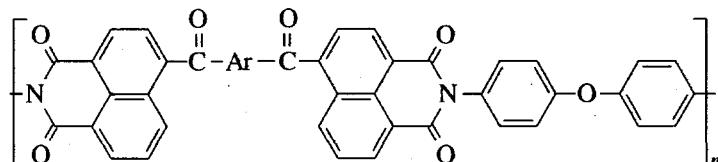
где $\text{R} = -\text{O---C}_6\text{H}_3\text{---O---}, -\text{S---C}_6\text{H}_3\text{---S---}, -\text{C}_6\text{H}_3\text{---O---C}_6\text{H}_3\text{---O---},$
 $-\text{O---C}_6\text{H}_3\text{---SO}_2\text{---C}_6\text{H}_3\text{---O---}.$



Поликонденсация протекала в гомогенных условиях в среде *m*-крезола с использованием хинолина или изохинолина в качестве катализаторов. ПНИ образовывали растворы в *m*-крезоле до концентрации 15%, но имели низкие вязкостные характеристики ($\eta_{\text{дл}} = 0.15\text{--}0.30 \text{ дL/g}$), возможно, из-за присутствия электронодонорных "шарнирных" группировок в диангидридном компоненте.

Температуры стеклования полученных полимеров варьировали в диапазоне 253–317°C.

Повысить молекулярные массы ПНИ удалось при использовании бис-нафталевых ангидридов, содержащих электроноакцепторные "шарнирные" карбонильные группировки [50–53]. Синтез осуществляли в *m*-крезоле в присутствии катализатора – бензойной кислоты. Полимеры общей формулы



растворялись в фенольных растворителях, а полимеры с центральными эфирной и гексафтотиопропилиденовой группировками дополнитель но растворялись в тетрахлорэтане. Полученные ПНИ характеризовались температурами размягчения в интервале 275–335°C.

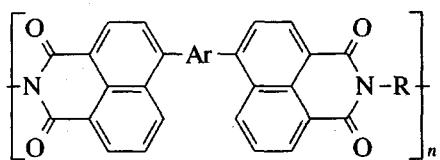
Поскольку шестичленные ангидридные циклы обладают меньшей электрофильтральной реакционной способностью, чем их пятичленные аналоги, в работе [54] подробно исследовали раз-

личные катализитические системы с целью нахождения наиболее эффективных.

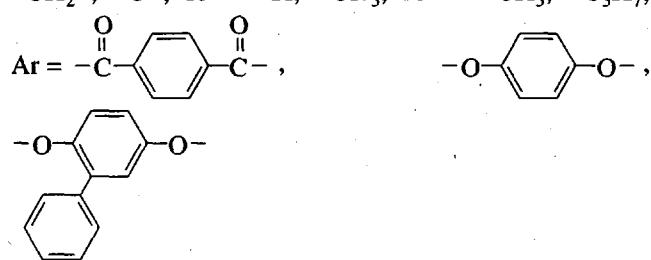
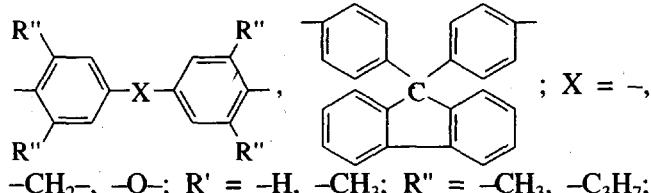
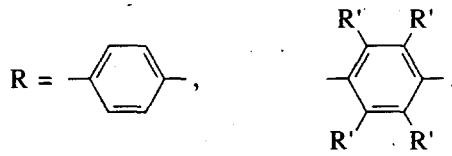
На примере реакции диангидрида 1,4-бис-(1,8-дикарбоксинафтоил-4)-бензола с 4,4'-диаминодифенилоксидом было установлено, что в зависимости от величины вязкости получаемых полимеров катализитические системы можно расположить в ряд бензойная кислота + изохинолин > бензойная кислота + хинолин > бензойная кислота + имидазол > бензойная кислота.

Авторы отмечают, что полиимид с наибольшей вязкостью ($\eta_{sp} = 1.96$ дL/г) получен при использовании в качестве катализаторов бензойной кислоты (2 моля), добавленной к диангидриду (1 моль) в начале реакции, и изохинолина (2 моля), вводимого в реакционную смесь спустя несколько часов.

В последующей работе [55], применяя выбранную катализитическую систему (бензойная кислота + изохинолин), авторам удалось синтезировать более высокомолекулярные, чем в работах [21, 50–53], ПНИ ($\eta_{sp} = 0.39$ – 2.10 дL/г) на основе диангидридов как с кетоарилен-, так и с оксиариленовыми центральными фрагментами



Здесь

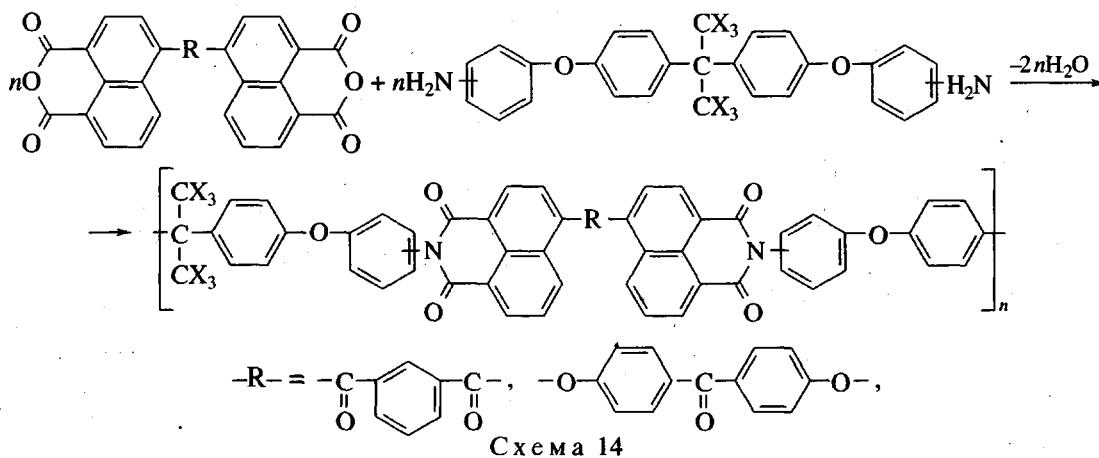


Отмечено, что полимеры на основе диангидрида с эфирными связями и незамещенным центральным фениленовым ядром имели вязкости немного выше, чем у замещенных структур. Все синтезированные полимеры растворялись в *m*-крезоле, а структуры, имеющие по два заместителя в *ортоположениях*, дополнительно растворялись в N-метилпирролидоне, DMAA и DMSO.

Поскольку полимеры на основе 4,4'-диамино-дифенилоксида и 4,4'-диаминодифенилметана образовывали хрупкие пленки в отличие от полимера на основе 3,3'-диметилбензидина, авторы делают спорный вывод о большем влиянии на гибкость полимеров *ортопозаместителей*, чем мостиковых связей между фениленовыми ядрами.

Представляется сомнительным вопрос относительно практического применения полученных полимеров, так как для большинства из них температуры стеклования не обнаружены или, как в случае ПНИ на основе диаминов с алкильными заместителями в *ортоположениях*, они обладают низкой теплостойкостью ($T_c = 113$ – 192°C). Синтезированные полимеры проявляют сходную термостойкость: температуры 10%-ной потери массы варьируются в диапазоне 420–460°C, причем наименьшая величина получена для полимеров на основе 4,4'-диаминодифенилметана.

В продолжение работ [5, 14] по улучшению растворимости ПНИ на основе ДНТК и ДПТК путем использования четырехъядерных феноксиаминов аналогичный подход был распространен и на ПНИ на основе диангидридов как с кетоариленовыми, так и оксикитоариленовыми фрагментами [56]



где $X = \text{H}; \text{F}$.

Реакции синтеза ПНИ протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, отдельные характеристики которых, полученные как экспериментальными, так и расчетными методами, приведены в табл. 5.

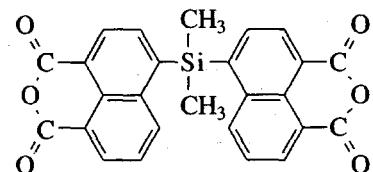
Растворимость ПНИ на основе диангидрида 1,3-бис-(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензола практически совпадает с растворимостью ПНИ на основе диангидрида 4,4'-бис-(1,8-дикарбоксинафтоокси-4)бензофенона. В отличие от ПНИ на основе ДНТК [14], *пара*-изомерные структуры с шарнирными группировками в диангидридном компоненте растворимы в N-метилпирролидоне и в хлороформе. Однако среди *мета*-изомерных структур растворимость в DMAA и DMFA наблюдается только у фторсодержащих ПНИ. На основе высокомолекулярных ПНИ XXII и XXV, растворимых в хлороформе, были получены гибкие прозрачные пленки, использованные для приготовления газоразделительных мембран [43].

Влияние изомерного строения звена полимеров на их теплостойкость просматривается при сравнении данных табл. 5. При идентичном химическом составе соответствующих пар полимеров (XXII и XXV, XXIII и XXVI, XXIV и XXVII) более низкими температурами стеклования характеризуются ПНИ, содержащие *мета*-изомерные фрагменты цепи (XXV, XXVI, XXIV и XXVII – табл. 5).

Изменение химического состава полимера путем замены изопропилиденовой группировки на гексафтторизопропилиденовую позволило повысить термостойкость синтезированных ПНИ, но и одновременно несколько снизить температуры

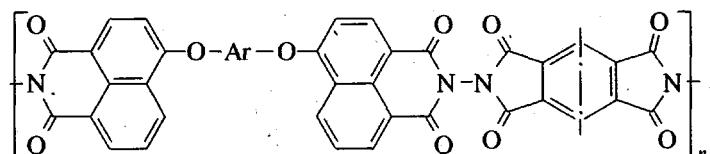
размягчения полимеров, тем самым удалось дополнительно расширить интервал между температурами размягчения и деструкции. Кроме того, полимеры с гексафтторизопропилиденовой группировкой отличаются пониженными в 2–4 раза значениями приведенной вязкости расплава (табл. 5).

Японские ученые попытались создать растворимые ПНИ на основе кремнийсодержащего биснафталевого ангидрида [57].

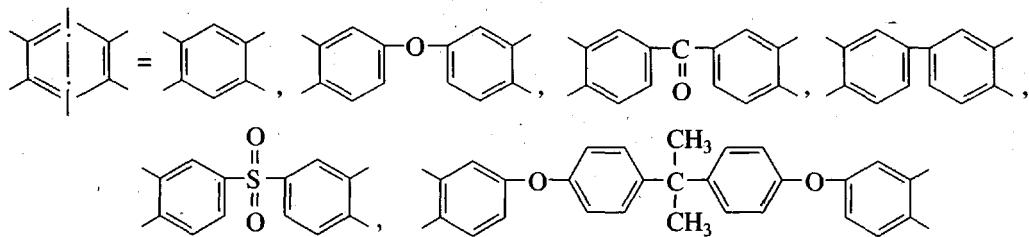
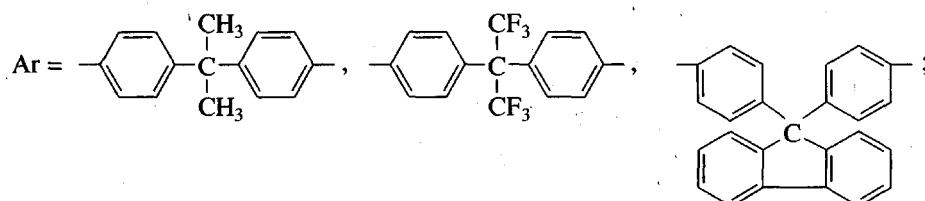


Синтезированные полимеры ($\eta_{sp} = 0.10$ –0.24 дL/g) частично или полностью растворялись в *m*-крезоле и N-метилпирролидоне. Содержание кремния в ПИ менялось в зависимости от структуры диаминов, и с увеличением его содержания растворимость возрастила. В отношении термостойкости наблюдалась обратная картина: при повышении содержания кремния температура деструкции ПНИ понижалась и варьировалась в области 455–475°C.

Исследователи, работающие в области создания полиэфириимидов на основе диаминов, имеющих имидные циклы [48], сообщают о синтезе полимеров общей формулы [58]



где



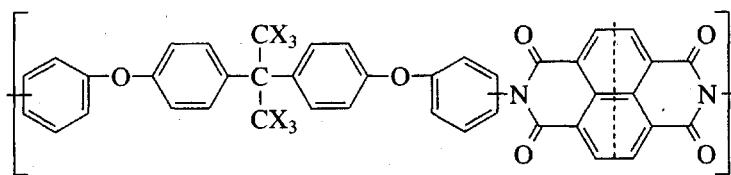


Таблица 5. Свойства ПНИ общей формулы [56]

ПНИ	Х	 <i>Пара-изомерные структуры</i>	Растворимость				η_{sp} (N-метилпирролидон), дл/г	T_c , °C	$T_{5\%}$, °C	Температура литья, °C	$\eta_{sp} \times 10^{-3}$, Пас
			тетрахлорэтан : фенол	N-метилпирролидон	ДМАА	хлороформ					
XXII	H		+	+	-	-	3.54*	270	420	-	-
XXIII	F		+	+	-	-	2.08*	290	500	-	-
XXIV	H		+	+	-	-	0.57*	280	470	-	-
<i>Мета-изомерные структуры</i>											
XXV	H		+	+	-	-	0.52 0.40	260	470	320	8.0 4.0
XXVI	F		+	+	-	-	0.50	250	490	320	2.0
XXVII	H		+	+	-	-	0.30	250	480	320	2.8
XXVIII	F		+	+	+	+	0.28	250	500	300	1.4

* Измерена в смеси тетрахлорэтан : фенол = 3 : 1.

Полученные в гомогенных условиях ПЭНИ растворялись в *m*-крезоле, *o*-дихлорбензоле, N-метилпирролидоне и образовывали пленки. ПЭНИ характеризовались высокими температурами стеклования (307–406°C), причем фторсодержащие полимеры имели значения на 23–54°C выше. Как и предполагалось, по данным ТГА такие полимеры отличались и повышенной термостойкостью (507–521°C).

В соответствии с упоминавшимся ранее способом [47] синтезированы ПНИ с объемистыми N-нафтилимиидными *ортого*-заместителями на основе бис-[3-амино-4-(*n*-аминофенокси)ариленов [47, 59], последовательно вступавших в реакцию с диангидридом бис-[1-фенил-2-(4,5-дикарбокси-нафт-1-ил)бензимидазол-5-ил]сульфона, а затем с двукратным мольным количеством нафталевого ангидрида в условиях высокотемпературной поликонденсации (аналогично схеме 12, метод А).

Синтезированные полимеры имели $\eta_{\text{пп}} = 0.90$ –1.58 дL/g, соответствующие $M_w = (6.0$ –7.2) $\times 10^4$ и растворялись в фенольных растворителях, N-метилпирролидоне и тетрахлорэтане. Температуры стеклования полимеров находились в области 330–340°C, а температуры 10%-ной потери массы на воздухе при 480–505°C.

При альтернативной последовательности прибавления моно- и диангидрида в сферу реакции образовывались ПНИ с N-(*n*-фенокси)нафтилимиидными *ортого*-заместителями. Полученные таким способом (схема 12, метод Б) ПНИ характеризовались $\eta_{\text{пп}} = 0.27$ –0.40 дL/g ($M_w = (2.2$ –3.0) $\times 10^4$) и в отличие от ПНИ с N-нафтилимиидными *ортого*-заместителями частично или полностью (в случае сульфосодержащих полимеров) растворялись в хлороформе. Такие полимеры имели $T_c = 315$ –350°C и теряли 10% массы при 480–515°C.

Анализ приведенных выше материалов свидетельствует о значительных успехах, достигнутых в области синтеза полиимидов, содержащих шестичленные нафтилимиидные циклы. Различные синтетические подходы позволили получить эти полимеры в виде растворимых высокомолекулярных систем, способных к переработке с применением "растворных" и "термических" методов. Можно ожидать, что в ближайшие годы эта быстро развивающаяся область химии полимеров обогатится новыми интересными результатами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seibold G., Wagenblast G. // Dyes Pigm. 1989. V. 11. P. 303.
2. Gvishi R., Reisfeld R., Burstein Z. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 213. P. 338.
3. Sadrai M., Hadel L., Sauers R.R., Husain S., Krogh-Jespersen K., Westbrook J.D., Bird G.R. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7988.
4. Huriye I., Siddik I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 2137.
5. Булычева Е.Г., Ёлшина Л.Б., Русанов А.Л., Пономарев И.И., Синичкин М.К., Дорошенко Ю.Е., Власов В.М., Рогожникова О.Ю., Никольский О.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 744.
6. Karayannidis G., Stamelos D., Bikaris D. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. S. 2789.
7. Wang Z.Y., Qi Y., Gao J.P., Sacripante G.G., Sundararajan P.R., Duff J.D. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 7. P. 2075.
8. Ghassemi H., Hay A.S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4410.
9. Dotcheva D., Klapper M., Müllen K. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. P. 1905.
10. Quante H., Schlichting P., Rohr U., Geerts Y., Müllen K. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. P. 4029.
11. Elberson L., Landstrom L. // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. P. 239.
12. Ананийчук Н.А., Третьяков Ю.П., Кутынина Л.В., Олейник В.Г., Кожура М.Т., Грищенко Л.П. // Хим. волокна. 1979. № 6. С. 8.
13. Lau K.-Y. // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 1. P. 449.
14. Булычева Е.Г., Ёлшина Л.Б., Аскадский А.А., Русанов А.Л., Дорошенко Ю.Е., Беспалова Т.А., Власов В.М., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1598.
15. Никольский О.Г., Пономарев И.И., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 636.
16. Yamamoto T., Etori H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3371.
17. Rusanov A.L., Khotina I.A. // Rus. Chem. Rev. 1996. V. 64. № 9. P. 785.
18. Русанов А.Л. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 4. С. 815.
19. Rusanov A.L. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 111. P. 116.
20. Mirta P., Biswas M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. № 13. P. 3795.
21. Плонка З.Ю., Альбрехт В.М. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 12. С. 2177.
22. Nishizaki S. // J. Chem. Soc. Jpn, Ind. Chem. Sect. 1965. V. 68. № 9. P. 1756.
23. Мисевичюс П.П., Мачюлис А.Н., Лиогонький Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2091.
24. Берлин А.А., Лиогонький Б.И., Шамраев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1936.
25. Dine-Hart R.A., Wright W.W. // Makromol. Chem. 1972. B. 153. S. 237.
26. Hodgkin J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 3. P. 709.
27. Longhran G.A., Arnold F.E. // Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Polym. Prepr. 1977. V. 18. № 1. P. 831.
28. Takatsura R., Unishi T., Honda J., Kakurai // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 8. P. 1785.
29. Kane J.J., Lu S.L., Ghosch S., Bashe I., Conley R.T. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 1. P. 660.

30. Korsak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskij J.S. // Faserforsch. und Textiltechn. 1977. B. 28. № 9. S. 439.
31. Виноградова С.В., Коршак В.В., Выгодский Я.С. А.с. 183383 СССР // Б. И. 1966. № 13. С. 77.
32. Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Чурочкина Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 2. С. 93.
33. Vinogradova S.V., Vygodskij Ja.S. // Faserforsch und Textiltech. 1977. B. 28. № 11/12. S. 581.
34. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Кофман Н.М., Раубах Х., Фроммельт Х., Хайн Д., Фальк Б. // Докл. АН СССР. 1977. С. 236. № 4. С. 890.
35. Raubach H., Frommelt H., Hein D., Korsak V.V., Vinogradova S.V., Krongauz E.S., Vygodskij J.S., Kofman N.M., Travnikova A.P., Falk B., Bekker R. // Faserforsch. und Textiltechn. 1977. B. 28. № 11/12. S. 611.
36. Коршак В.В., Русанов А.Л., Батиров И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 88.
37. Батиров И., Милляев Ю.Ф., Балыгинская Л.Н. // Тез. докл. Междунар. конф. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978. Т. 3. С. 33.
38. Батиров И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1978.
39. Выгодский Я.С., Коршак В.В., Виноградова С.В., Урман Я.Г., Алексеева С.Г., Слоним И.Я., Райнини Г., Бонатц Е., Якаб Э., Тилл Ф., Рафлер Г. // Acta Polymérica. 1984. B. 35. № 11. S. 690.
40. Выгодский Я.С. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1980.
41. Vygodskij Ja.S., Churochkina N.A., Panova T.A., Fedotov Yu.A. // Reactive and Functional Polymers. 1996. V. 30. P. 214.
42. Schwarz G., Sun S.I., Kricheldorf H.R., Ochta M., Oikawa H., Yamaguchi A. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3123.
43. Булычева Е.Г., Ёлишина Л.Б., Русанов А.Л., Алентьев А.Ф., Ишунина Ю.Г., Ямпольский Ю.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1860.
44. Никольский О.Г., Пономарев И.И., Перов Н.С., Мартirosов В.А., Жуков В.П., Оболонкова Е.С., Булкин А.Ф., Захаров А.В., Скуратова Н.А., Русанов А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1473.
45. Пономарев И.И., Никольский О.Г., Волкова Ю.А., Захаров А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1429.
46. Ронова И.А., Пономарев И.И., Шишкин О.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1669.
47. Rusanov A.L., Shifrina Z.B. // High Perform. Polym. 1993. V. 5. P. 107.
48. Ghassemi H., Hay A.S. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 3116.
49. Коршак В.В., Русанов А.Л., Казакова Г.В., Забельников Н.С., Матвелашивили Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1795.
50. Longhran G.A., Arnold F.E. Pat. 3987003 USA.
51. Rusanov A.L., Bulycheva E.G. // Abstrs of Posters. STEPI. Montpellier, France, 1991. P. 1.
52. Sek D., Pijet P., Wanic A. // Abstrs of Posters, STEPI. Montpellier, France, 1991. P. 1.
53. Адырхадеева Ф.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1982.
54. Sek D., Pijet P., Wanic A. // Polymer. 1992. V. 33. № 1. P. 190.
55. Sek D., Pijet P., Scha-Balcerzak E. // J. Polym. Sci. A. 1997. V. 35. P. 539.
56. Русанов А.Л., Краснов А.П., Булычева Е.Г., Ёлишина Л.Б., Светлова Н.А., Дорошенко Ю.Е. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1880.
57. Yamada Y., Furukawa N. // High Perform. Polym. 1997. V. 9. P. 135.
58. Ghassemi H., Hay A.S. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 5824.
59. Русанов А.Л., Шифрина З.Б. // Высокомолек. соед. 1995. А. Т. 37. № 2. С. 206.

Advances in the Synthesis of Poly(perylenimides) and Poly(naphthylimides)

A. L. Rusanov*, L. B. Elshina*, E. G. Bulycheva*, and K. Müllen**

* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

** Max-Plank-Institut für Polymerforschung,
55128 Mainz, Ackermannweg 10, Deutschland

Abstract—The latest advances in the field of synthesis of poly(naphthylimides) and poly(perylenimides) containing six-membered imide rings in the backbones is reviewed. It is shown that recent synthetic approaches provide an opportunity to prepare polymers exhibiting high thermal stability and chemical resistance, optical conductivity, and electrographic properties. The resulting polymers are high-molecular-mass soluble products that are easily processed by traditional methods.