

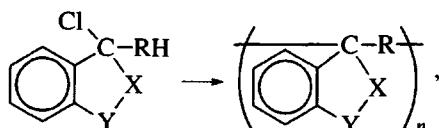
## АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПСЕВДОХЛОРАНГИДРИДОВ

© 2004 г. С. Н. Салазкин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Институт органической химии Уфимского научного центра  
Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Рассмотрены результаты исследований поликонденсации мономеров, способных к циклоцепной изомерии или таутомерии, на примере реакций "псевдо"-хлорангидридов по механизму реакций нуклеофильного и электрофильного замещения. В основном рассмотрен синтез полиариленов по схеме



в которой RH – остаток ароматического полиядерного углеводорода; X = O, N-R'; Y = CO, SO<sub>2</sub>. Поликонденсация по этой схеме открывает возможности синтеза новых ароматических полимеров: полиариленфталидов (X = O, Y = CO), полиариленсульфофталидов (X = O, Y = SO<sub>2</sub>) и полиариленфталиминидов (X = N-R', Y = CO, R'-арил). Подробней проанализирован синтез полиариленфталидов, осуществленный по механизму реакции электрофильного замещения поликонденсацией по следующим основным вариантам: гомоконденсация псевдомонахлорангидридов (по приведенной выше схеме), конденсация полиядерных ароматических углеводородов с *o*-фталоилдихлоридом или дихлорангидридами *bis*-(*o*-кетокарбоновых кислот). Наиболее эффективен вариант гомополиконденсации, для которого установлены основные закономерности и показаны возможности влияния на селективность синтеза и ММ образующихся полимеров. Получены высокомолекулярные ( $M_w \geq (50-60) \times 10^3$ ) линейные аморфные термо- и хемостойкие полимеры, обладающие прекрасной растворимостью во многих органических растворителях,  $T_g$  до 400°C и выше. Полидифениленфталид отличается сочетанием высокой термостойкости с исключительно высокой химической устойчивостью. Химические превращения полидифениленфталида без разрушения полимерной цепи приводят к образованию новых интересных полимерных структур.

### ВВЕДЕНИЕ

В развитии химии видное место занимают исследования и практическое использование изомерии, таутомерии и двойственной реакционной способности. С нашей точки зрения оправдано рассмотрение возможностей использования мономеров, способных к циклоцепной изомерии и(или) таутомерии, в поликонденсации при синтезе ароматических полимеров. Такой нетрадиционный подход к синтезу полимеров привел в последние годы к интересным результатам; был разработан новый путь синтеза ароматических термостойких полимеров и синтезированы полимеры новых типов. В настоящем обзоре впервые предпринята попытка обобщить результаты ис-

следований в этом направлении (ранее обобщение таких исследований было выполнено только в устных докладах [1, 2]). Представлены результаты поликонденсации и свойства полимеров, синтезированных на основе псевдохлорангидридов *o*-кетокарбоновых кислот, проявляющих склонность к циклоцепной изомерии и(или) таутомерии и, вероятно, способных к двойственной реакционной способности. Рассмотрен синтез полимеров как реакцией по механизму нуклеофильного замещения, так и реакцией электрофильного замещения.

Важно учитывать исследования циклоцепной изомерии и таутомерии производных *o*-фталевых и *o*-кетокарбоновых кислот, а также самих *o*-кетокарбоновых кислот, поскольку это позволяет лучше понять проблему селективности синтеза в столь сложной ситуации. Подлинно фундамен-

E-mail: snsal@ineos.ac.ru (Салазкин Сергей Николаевич).

тальные результаты в этой области получены великим химиком Бауер [3], который впервые устранил ряд заблуждений о строении некоторых продуктов реакции фталевого ангидрида и *o*-фталоилхлорида. Благодаря этой работе было привлечено внимание многих химиков к проблеме циклоцепной изомерии в указанной области и к другим проблемам, например, к химии фталеинов и фталидов. Развитие ряда экспериментальных открытий упомянутой работы можно проследить в исследованиях многих химиков XIX и XX веков и это может стать темой самостоятельного обзора о влиянии результатов работы Бауер [3] на развитие исследований и достижения в области химии фталеинов.

Можно отметить обстоятельные обзоры [4–6] и монографию [7], в которых циклоцепная изомерия рассмотрена всесторонне, но в этих публикациях не затронуты проблемы циклоцепной изомерии *o*-бензоилбензойной кислоты, ее аналогов и производных применительно к задаче селективности синтеза полимеров на основе псевдохлорангидридов.

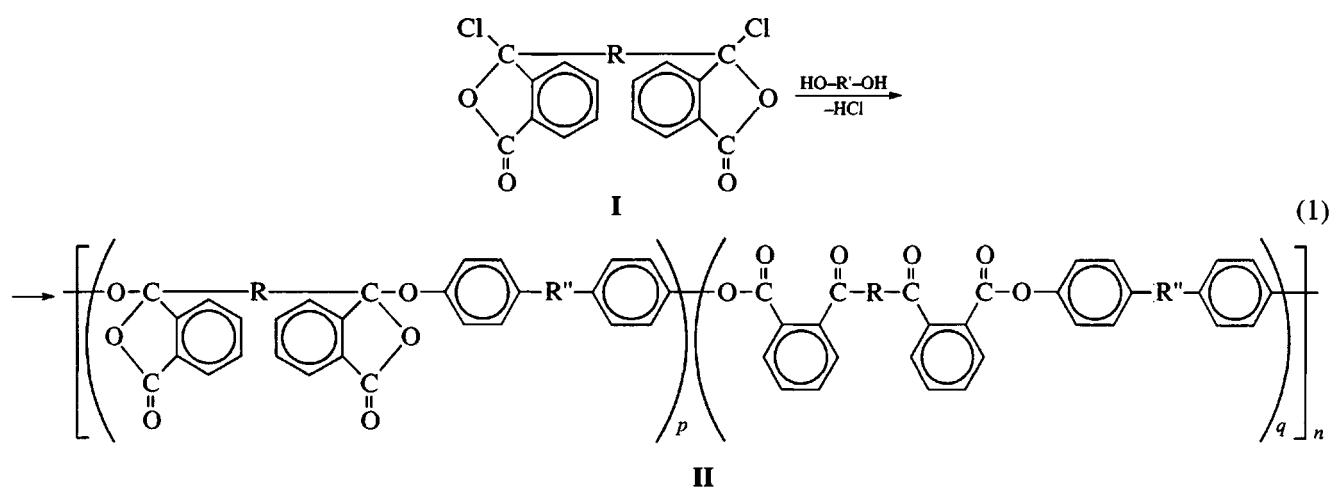
В отличие от реакции по механизму нуклеофильного замещения для селективного синтеза полимеров электрофильным замещением недостаточно понимания проблем циклоцепной изомерии и двойственной реакционной способности мономеров. В последнем случае следует учитывать, что наряду с реакцией образования диарилфталидов протекает ряд других реакций, приводящих к формированию иных (для наших задач нежелательных побочных) структур.

Необходимо обратить внимание на следующее. Использование для поликонденсации таких способных к циклоцепной изомерии и(или) таутомерии мономеров, как псевдохлорангидриды *o*-фталевой и *o*-кетокарбоновых кислот, обеспечило создание нетрадиционного нового подхода к синтезу ароматических полимеров и получение полимеров нового типа. Среди них наиболее ценными свойствами обладают полимеры, синтезированные селективной конденсацией по механизму электрофильного замещения. Комплекс свойств, присущих этим полимерам, позволил выделить их в отдельный класс полимеров – полиариленфталиды, их аналоги и производные [1, 2]. Это не совсем строгое название присвоено указанному классу полимеров скорее исходя из нетрадиционного пути синтеза структур, которые другими путями до настоящего времени не получены. При строгом следовании названию полиариленфталиды к ним следовало бы отнести и ряд классов карбовых полиариленов (полиарилаты, полiamиды, поликетоны, полисульфоньи, полиантрахиноны, полиимиды и другие гетероциклические полимеры), синтезированных ранее традиционными реакциями конденсации и содержащих фталидные и родственные им группировки [8–11].

### ПОЛИАРИЛЕНЭФИРФТАЛИДЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ РЕАКЦИЕЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

#### Синтез

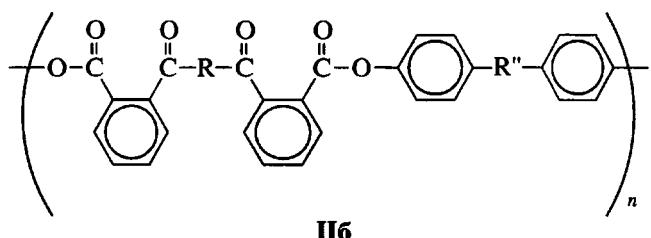
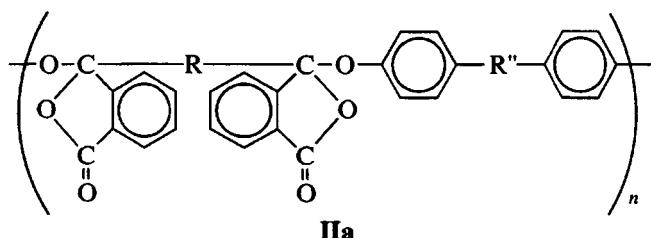
В обобщенной форме синтез можно представить следующей схемой:



Селективность синтеза выражают отношением  $p:q$ .

Среди возможных полимерных структур наибольший интерес представляют полимеры, со-

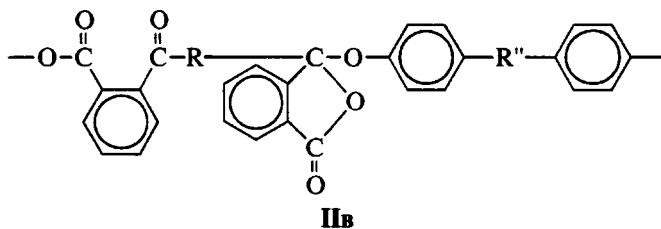
держащие в макромолекуле фталидную группировку ( $p:q = 1:0$ , П<sub>a</sub>); однако естественно представить возможность селективного синтеза полимера при  $p:q = 0:1$ , (П<sub>b</sub>):



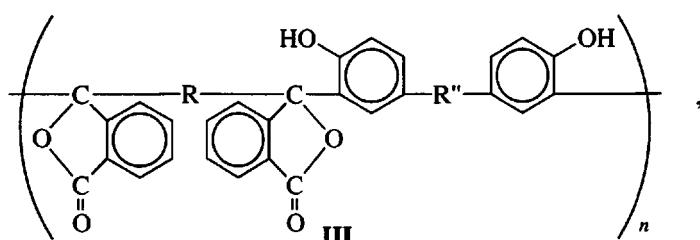
В дальнейшем структуры типа IIa и IIb мы будем для краткости называть исходя из изомерии этих

структур, образующихся при росте макромолекул, т.е. "циклическая" (IIa) и "нормальная" изомерная структура (IIb).

Синтез, представленный схемой (1), при  $1 : 0 > p : q > 0 : 1$  может приводить не только к сополимеру с изображенной структурой, но и к сополимеру с фрагментами типа



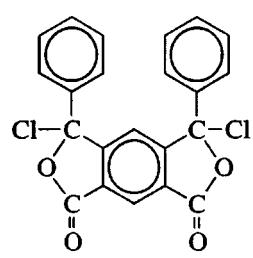
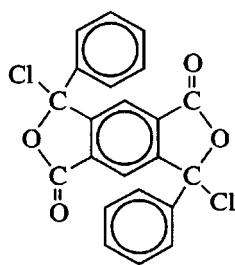
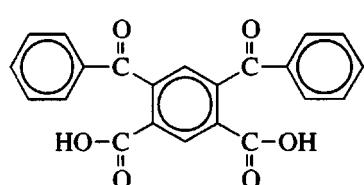
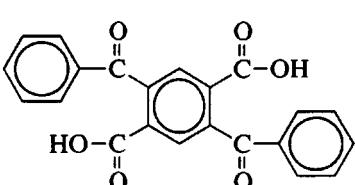
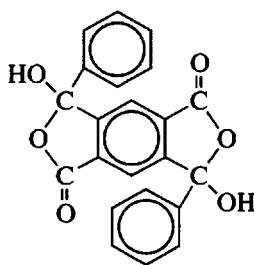
Следует отметить вариант селективного синтеза еще одной структуры



образование которой возможно по механизму реакции электрофильного замещения.

Исследование синтеза полимеров было выполнено в основном для реакции бисфенолов с псевдодихлорангидридами 2,5-дibenzoилтерефталевой (IV) и 2,4-дibenzoилизофталевой кислот (V) [12–15]. Наряду с этим было уделено большое

внимание исследованию химического строения дibenzoилфталевых кислот IV и V [16, 17], поскольку относительно их строения существовала противоречивая информация [18–20]. Были также впервые синтезированы псевдодихлорангидриды 2,5-дibenzoилтерефталевой (VI) и 2,4-дibenzoилизофталевой (VII) кислот [12].

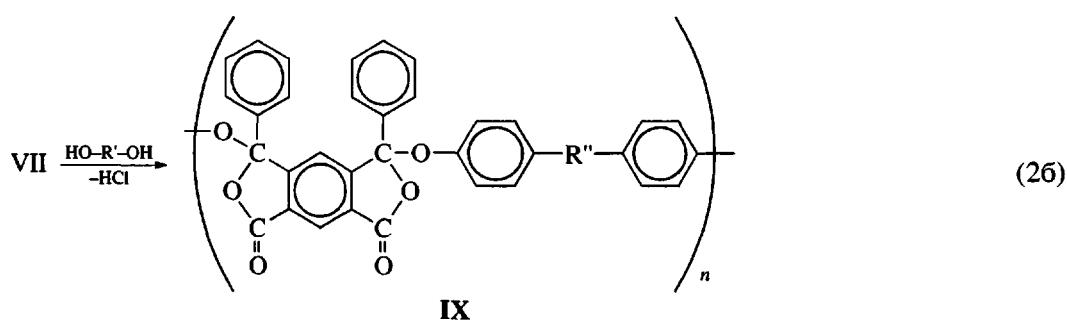
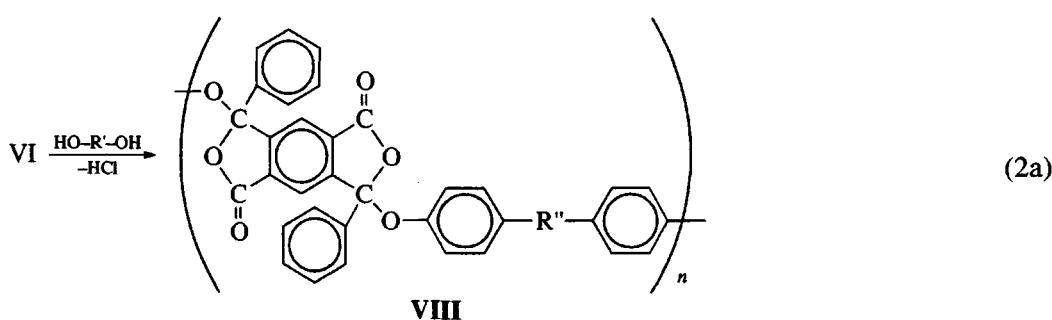


При исследовании строения кислот IV и V на примере кислоты IV показано существование в кристаллическом состоянии двух индивидуальных изомеров [14–17]: “циклического” (IV<sub>a</sub>) и “нормального” (IV<sub>b</sub>), в то время как *o*-бензоилбензойная и *o*-ацетилбензойная кислоты существуют в кристаллическом состоянии только в нормальной или циклической формах соответственно. Для кислоты IV было также исследовано взаимное полное превращение обоих изомеров (IV<sub>a</sub> == IV<sub>b</sub>) различными способами [14–16].

Первое исследование процесса получения полимеров [12] на основе псевдодихлорангидрида VI и бисфенолов показало принципиальную возможность селективного синтеза полиэфира, содержащего только фталидные группы, т.е. “циклические” изомерные структуры VIII. Это был первый пример нетрадиционного синтеза поли-

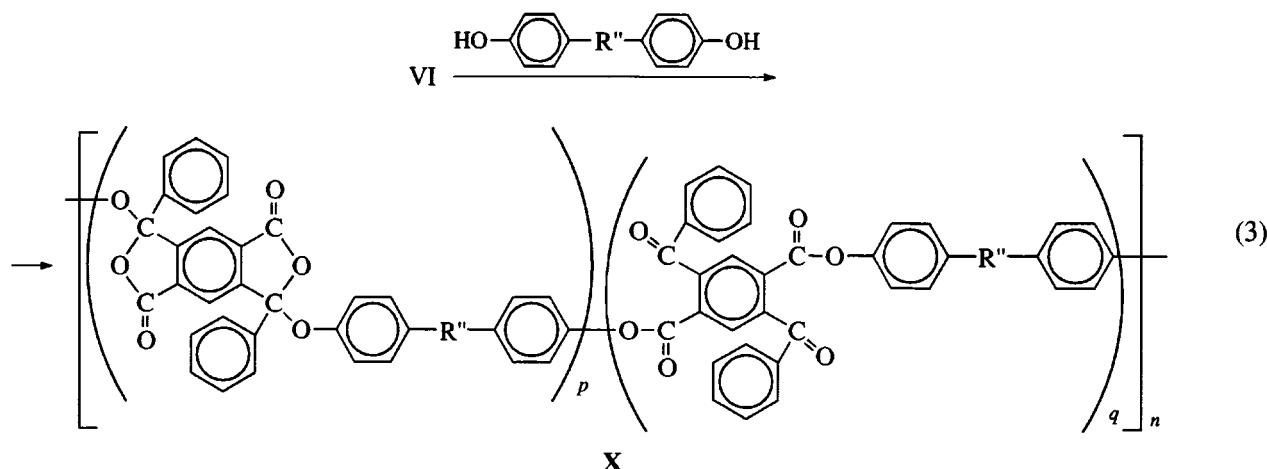
конденсацией полиэфира необычного типа – рост макромолекулы за счет формирования при поликонденсации связей непосредственно с углеродным атомом карбовой (фталидной) группировки при использовании мономера с функциональной группой, присоединенной непосредственно к карбовой группе. Однако полученный полимер имел невысокую ММ ( $\eta_{\text{пр}} = 0.15 \text{ дL/g}$ ). Наряду с этим были синтезированы полимеры с преобладанием “нормальных” изомерных звеньев (до 90–95%).

В дальнейшем на базе подробного изучения модельной реакции хлорангидрида *o*-бензоилбензойной кислоты с фенолом [14, 15, 21] исследована поликонденсация псевдодихлорангидридов VI и VII с бисфенолами [13–15] с целью поиска условий селективного синтеза полимеров VIII и IX с высокой ММ.



Основные результаты исследования влияния условий поликонденсации бисфенолов с VI и VII заключаются в следующем. Поликонденсация VI

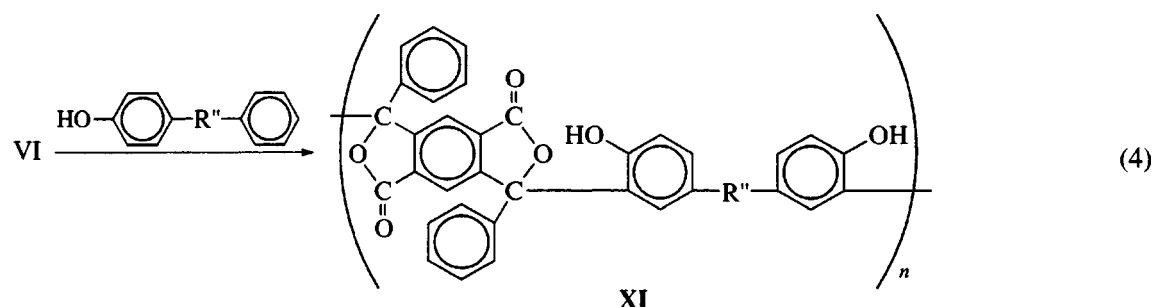
с бисфенолами в присутствии третичных аминов приводит к полимерам, которые в большинстве случаев содержат смесь изомерных структур:



Соотношение изомерных структур в полимере X (соотношение  $p : q$ ) зависит как от условий поликонденсации, так и от химического строения бисфенолов. При этом были найдены условия синтеза полимера с содержанием "нормальных" изомерных структур до 90–95% (и >95%). При поликонденсации в отсутствие третичных аминов и в условиях, обеспечивающих удаление хлористого водорода, наблюдается селективное образование полимера, содержащего только "циклические" изомерные структуры VIII и IX (т.е. в X отношение  $p : q = 100 : 0$ ).

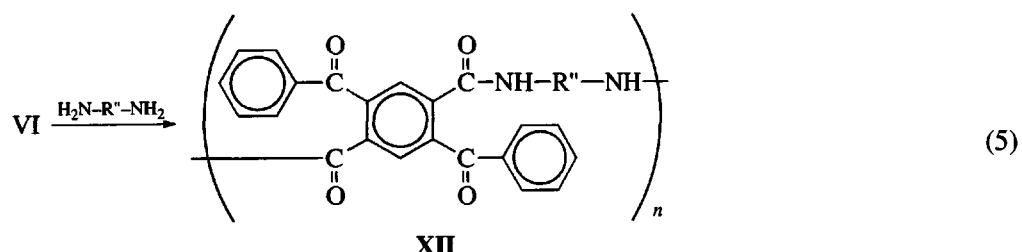
Оптимизация условий поликонденсации VI и VII с бисфенолом А позволила селективно полу-

чить содержащие только "циклические" изомерные структуры полимеры VIII и IX ( $R' -$  изопропилиден) с высокой ММ (например, при  $\eta_{sp} = 0.85 \text{ дL/g}$  полимер характеризуется  $M_w \approx 1 \times 10^5$ ). В отдельных случаях наблюдается возникновение нерастворимых полимеров, что может быть обусловлено формированием фрагментов, содержащих свободные фенольные группы, по которым возможно протекание реакций, приводящих к сшиванию макромолекул. Такое предположение основано на исследовании синтеза VIII и IX, показавшем также принципиальную возможность селективного образования полимеров со свободными фенольными группами XI [22]:



Для сравнения с работой [12] следует указать на работу [23], в которой осуществлена реакция псевдо-дихлорангидридов VI и VII с алифатическими диами-

нами. Этой реакцией были получены полиамиды традиционного типа, в которых присутствовала только "нормальная" ("линейная") изомерная структура



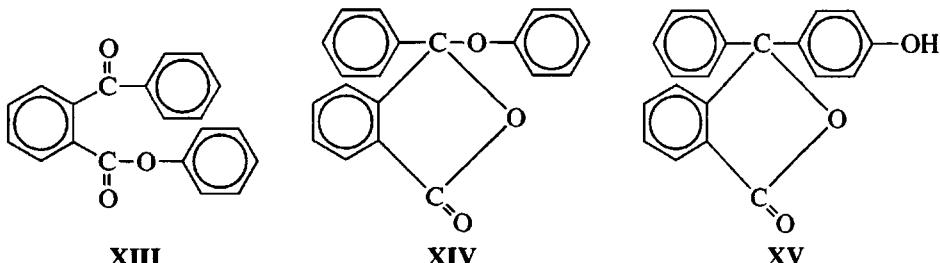
В развитие исследований поликонденсации бисфенолов с псевдохлорангидридами VI и VII (схемы 2а и 2б) была осуществлена поликонденсация бисфенолов с псевдохлорангидридами *бис*-(*o*-кетокарбоновых)кислот (I) [24]. Однако в этом случае не проводили подробного изучения синтеза с целью селективного образования полимеров IIa, IIb и III высокой ММ. В работе [25] исследована стереоизомерия дихлорангидридов VI и VII.

### Свойства

Практически все полимеры типа VIII, IX, X аморфны. Для полиэфиров с “нормальной” изомерной структурой или с ее преобладанием (полимер X при  $p:q \rightarrow 0:100$ ) характерны более низкие температуры размягчения, чем у полиэфиров VIII и IX, обладающих только “циклической” изомерной структурой; последние имеют в большинстве случаев температуру начала размягчения 260–280°C, и только для ряда полиэфиров с некардловыми бисфенолами температуры начала размягчения несколько более низкие. Температура начала разложения на воздухе для этих полимеров составляет 300–370°C. Практически все полимеры прекрасно растворяются в таких растворителях, как метиленхлорид, хлороформ, дихлорэтан, симм-тетрахлорэтан, ТГФ, *m*-крезол, циклогексанон и другие [13–15].

По своим свойствам полиэфиры, содержащие “циклическую” изомерную структуру, во многом подобны кардловым полимерам с фталидными группами (высокие температуры стеклования в сочетании с хорошей растворимостью). Это обусловлено наличием в макромолекулах VIII и IX группировок, имеющих много общего с фталидными кардловыми структурами. Однако имеются и существенные отличия как в синтезе, так и в строении макромолекулы (гетероатом, связывающий звенья цепи, присоединен непосредственно к гетероциклу, и простая эфирная связь, образуемая им, обладает высокой лабильностью). Высокая лабильность простой эфирной связи, по-видимому, приводит к относительно невысокой термостабильности полиэфиров VIII и IX и одновременно открывает возможности для химических превращений и модификации свойств таких полимеров.

На модельных соединениях XIII и XIV было показано, что в отличие от “нормального” изомера XIII, который не претерпевает изменений в процессе прогревания в течение 10 ч при 200 и 250°C, “циклический” изомер XIV превращается почти полностью в соединение XV уже при 175 и 200°C.



Это свидетельствует о повышенной лабильности феноксигруппы в соединении XIV, которая

была реализована в перегруппировке полимера VIII в полимер типа XI с полиарилевой структу-

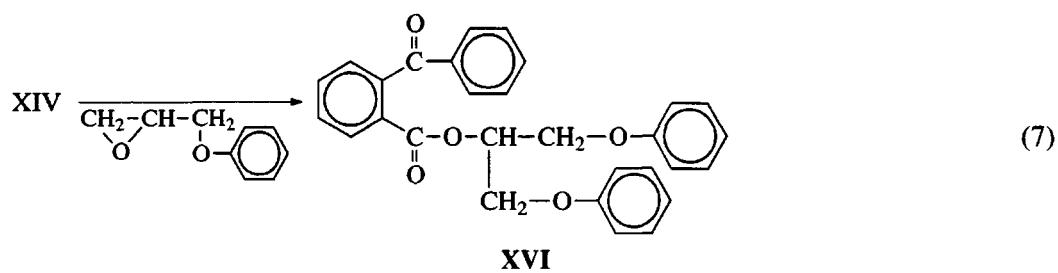
рой, содержащей свободные фенольные группы [26, 27]:



Перегруппировка происходит в твердом полимере и в его растворе как без катализатора (при 220–230°C), так и с катализаторами, понижающими температуру протекания превращения до 20–100°C; найдены условия 100%-ного превращения. Это открывает широкие возможности для модификации свойств полимеров VIII, в том числе и непосредственно при формировании изделий из них (например, при прессовании возможно протекание чисто термического превращения). Образующиеся в таком случае полимеры XI по сравнению с исходными имеют большую теплостойкость (температуру начала размягчения). Так, для полимера на основе VI и бисфенола А увеличение составляет около 50°C. Резко изменяется растворимость в результате появления межмолекулярных водородных связей. Полимеры уже не растворяются в хлороформе, *симв.-тетрахлорэтане*, в которых растворяются исходные полимеры до перегруппировки. Однако они сохраняют (в большинстве случаев) растворимость в ряде растворителей, способных к образованию водородных связей (*m*-крезол, трикрезол, ТГФ, циклогексанон и

т.п.), а после бензоилирования по фенольным группам они вновь растворяются в хлороформе и *симв.-тетрахлорэтане*, что обусловлено замещением всех свободных фенольных групп, способных участвовать в образовании водородной связи.

Новые полимеры XI, образующиеся в результате перегруппировки, способны к дальнейшим химическим превращениям по фенольным группам. Описано отверждение этих полимеров при реакции эпоксидных олигомеров по фенольным группам [27]. Возможно также отверждение бензоилированных производных XI за счет реакции эпоксидных циклов эпоксидных олигомеров со сложноэфирной группой в бензоилированных производных XI по аналогии с ранее исследованными подобными реакциями гетероцепенных и карбоцепенных сложных полиэфиров [28–30]. Лабильность феноксигруппы в полимере VIII обеспечивает легкое протекание его отверждения эпоксидными олигомерами (наблюдается уже при 80–100°C и полностью протекает при 180°C) [31] за счет взаимодействия оксиранового цикла по феноксигруппе, предположительно по следующей схеме, подробно рассмотренной на модельной реакции соединения XIV с фенилглицидиловым эфиrom:



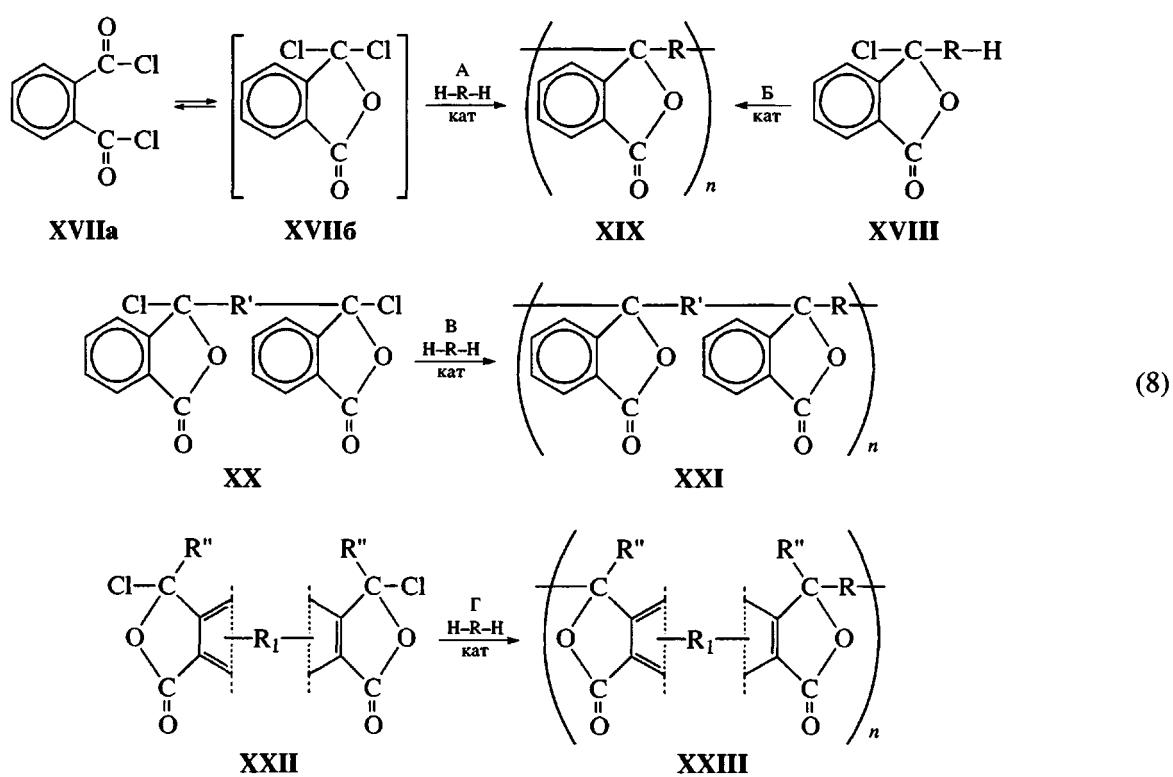
При этом была продемонстрирована гораздо большая активность соединения XIV, по сравнению с XIII (эта проблема рассмотрена в специальном обзоре [28], а также в работах [29, 30] в рамках проблемы реакции эпоксидов с гетероцепочечными полимерами).

### ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ РЕАКЦИЕЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ *Синтез*

Из литературы известно, что основным продуктом реакции электрофильного замещения при взаимодействии с бензолом *o*-фталоилхлорида

или хлорангидрида *o*-бензоилбензойной кислоты является дифенилфталид. Использование реакции такого типа для синтеза полимеров (полиариленфталидов) является, по существу, новым путем синтеза ароматических полимеров. Рост макромолекулы в этом случае происходит за счет образования углерод-углеродной связи непосредственно между ароматическим ядром и углеродным атомом фталидного цикла в результате реакции с ароматическим ядром функциональной группы (хлора), находящейся непосредственно у углеродного атома фталидного цикла. Однако основная реакция образования дифенилфталида осложнена многими побочными процессами. В связи с этим селективность при синтезе полиариленфталидов – одна из важнейших проблем. При этом, наряду с не-

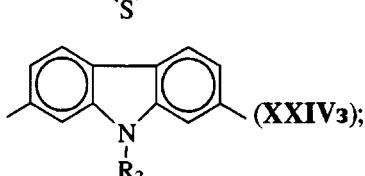
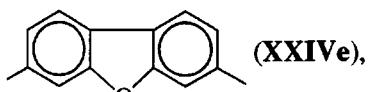
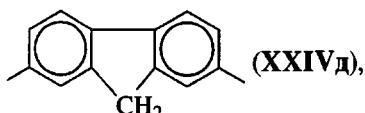
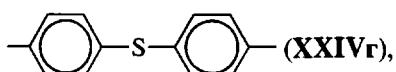
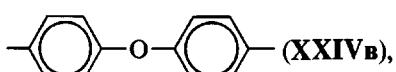
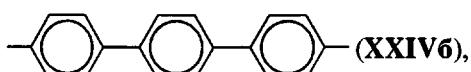
обходимостью исключить такие побочные реакции, следует исключить также побочные реакции разветвления и сшивки, аналогичные наблюдаемым при синтезе ароматических поликетонов и полисульфонов реакцией электрофильного замещения [32]. Первые сообщения о синтезе и свойствах полиариленфталидов [33–38] продемонстрировали перспективность этого нового направления: была выявлена принципиальная возможность синтеза высокомолекулярных полиариленфталидов без образования сшитых структур и продемонстрированы ценные свойства этих полимеров (высокая термо-, тепло- и хемостойкость). Синтез полиариленфталидов возможен по нескольким вариантам, приведенным на следующей схеме [33, 34, 36–38]:



Здесь  $\text{H}-\text{R}-\text{H}$  и  $\text{H}-\text{R}'-\text{H}$  – ароматические полиядерные углеводороды;  $\text{R}_1 = \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{R}_2 \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array}$  или без  $\text{R}_1$ :

$\text{XXII} = \begin{array}{c} \text{Cl---C---R''} \\ | \\ \text{O} \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{---} \text{C---R'} \text{---} \text{C---R''} \\ | \\ \text{O} \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{---} \end{array}$  (XXIIIa);  $\text{R}''$  – ароматические радикалы, например фенил.

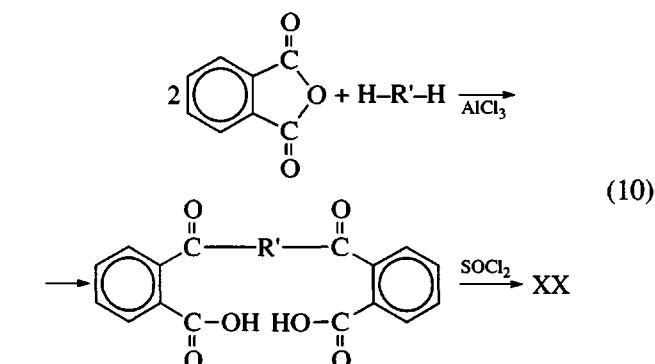
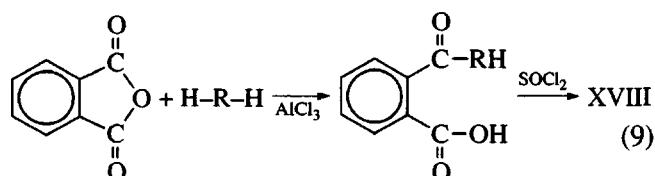
В дальнейшем исследовали в основном варианты (Б) и (В), где R и(или) R' =  (XXIVa),



$R_3 = H, \text{алкил.}$

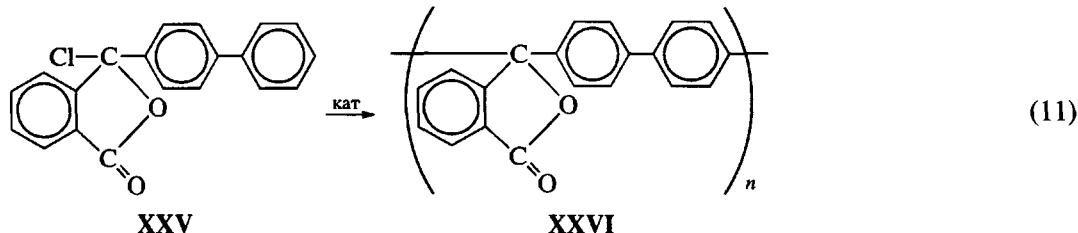
Варианты Б и В синтеза полимеров наиболее перспективны, поскольку получение необходимых мономеров и полупродуктов хорошо исследовано.

довано, основано на доступных реагентах и относительно простых методах [24, 39]. Синтез этих полупродуктов и мономеров можно представить обобщающими схемами



(H–R–H и H–R'–H – ароматические полиядерные углеводороды).

Наиболее подробно исследован синтез полиариленфталидов по варианту Б схемы (8), т.е. гомополиконденсация (самоконденсация) псевдомонохлорангидридов моно-*o*-кетокарбоновых кислот, особенно гомоконденсация 3-хлор-3-(дифенил-4'-ил)фталида, приводящая к образованию одного из наиболее ценных полимеров – полидифениленфталида (или поли-3,3-фталилиден-4',4"-дифенилена).



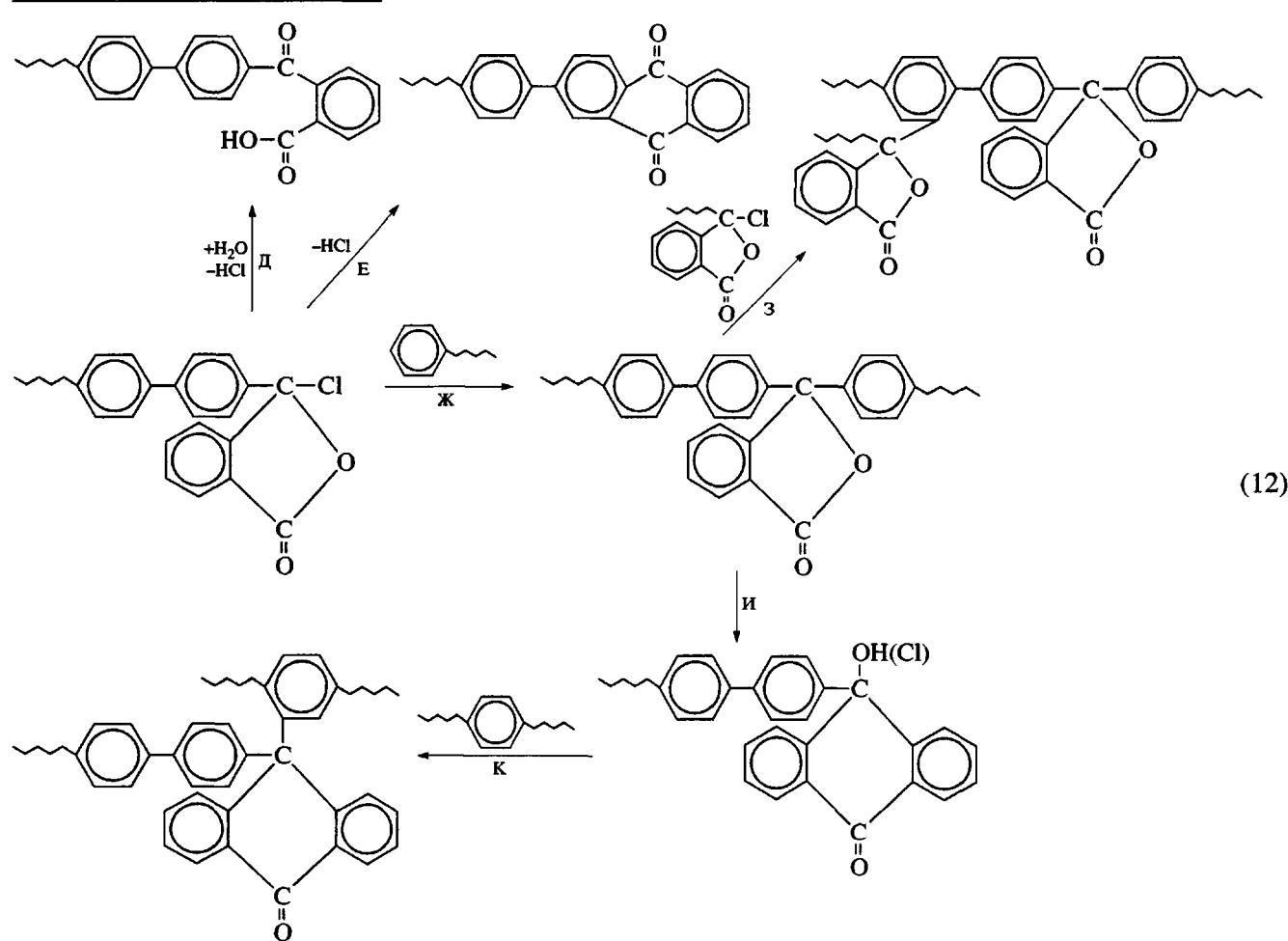
Основное внимание в работах [38, 40–43] было уделено влиянию условий поликонденсации по схеме (11) на ММ и селективность, т.е. на исключение образования побочных структур, в том числе разветвленных и сшитых. В основном было исследовано влияние природы растворителя (хлорированные углеводороды и нитросоединения), типа катализатора ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $InCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $SbF_5$ ,  $FeCl_3$ ), концентрации мономера (0.5–

3.0 моль/л), количества катализатора (0.5–200 мол. % от мономера), температуры (40–180°C) и продолжительности реакции (0.25–50 ч). Были специаль- но изучены некоторые модельные реакции, син- тезирован ряд модельных соединений и разрабо- таны методы количественной оценки содержания в макромолекуле полидифениленфталида наибо- лее вероятных побочных структур, в том числе неактивных концевых групп, ответственных за

прекращение роста полимерной цепи [44–48]. Закономерности поликонденсации и влияние исследованных параметров носят сложный характер и подробно рассмотрены в работах [40, 41]. Среди исследованных катализаторов наиболее универсальным следует признать  $\text{AlCl}_3$ , который проявляет катализическую активность при использовании в качестве растворителей как хлорированных углеводородов (метиленхлорид, сим-дихлорэтан, сим-тетрахлорэтан), так и нитросоединений (нитрометан, нитробензол и т.д.). Однако для получения полимеров высокой ММ требуется более 100 мол. %  $\text{AlCl}_3$  (оптимум около 140 мол. %). Среди исследованных растворителей наиболее универсален нитробензол, в котором проявляют катализическую активность все упомянутые выше катализаторы, однако для большинства из них оптимальные количества велики ( $\geq 100$  мол. % катализатора на хлорангидридную группу) при оптимальной температуре 80–110°C. Для некоторых катализаторов ( $\text{InCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ) при

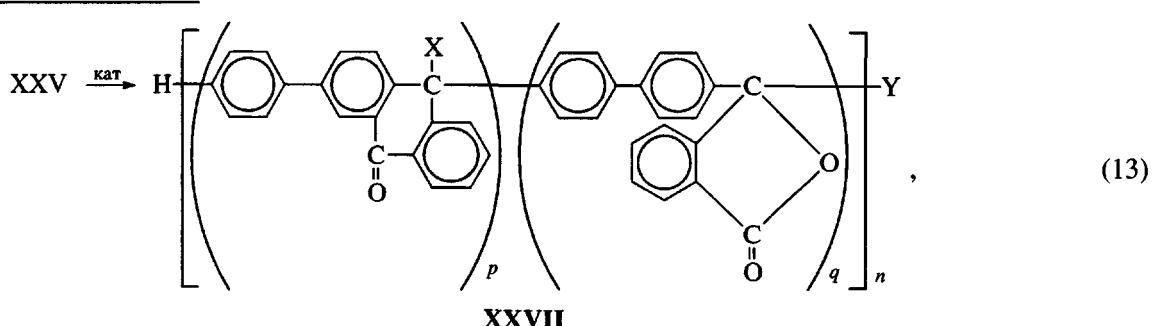
80–110°C характерна катализическая активность, достаточная для образования высокомолекулярного полимера при относительно небольших количествах катализатора (0.5–10 мол. %). Наиболее подробно исследованы закономерности поликонденсации при использовании в качестве катализаторов  $\text{InCl}_3$  и особенно  $\text{SbCl}_5$ .

Более полное представление о поликонденсации удается получить при изучении влияния условий поликонденсации не только на ММ (или  $\eta_{\text{пр}}$ ) [38, 41], но и на протекающие разнообразные химические реакции [40]. Это оказалось возможным только благодаря специальным исследованиям побочных реакций и разработке методов количественной оценки содержания побочных структур и концевых групп различного типа [44–48]. Полученную информацию можно представить следующей схемой, дающей достаточно полное представление о сложности синтеза полидифениленфталида:

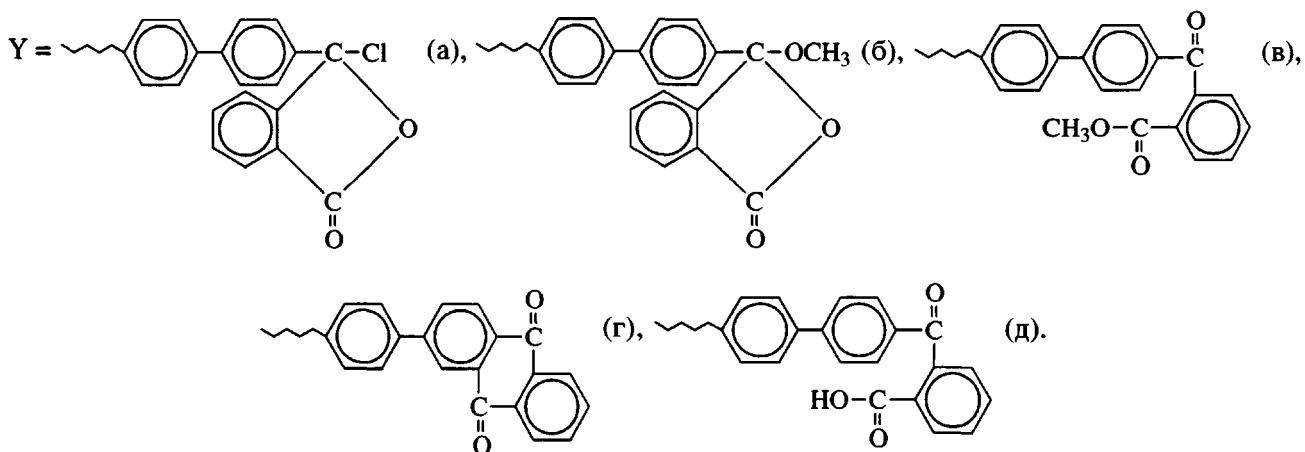


Здесь реакции Д, Е – обрыв цепи; Ж – рост цепи; З, К – разветвление и сшивка; И – образование дефектных структур.

В обобщенной форме синтез и химическое строение полидифениленфталида можно представить так:



где  $p \ll q$ ;  $p \rightarrow 0$ ;  $X = OH, Cl, OMe, \sim\sim Ar\sim\sim$ ;



$Y_b$  и  $Y_c$ , а также  $X = OMe$  образуются при выделении полимера в метанол из  $Y_a$  и  $X = Cl$ ;  $Y_d$  и  $X = OH$  образуются при гидролизе из  $Y_a$  и  $X = Cl$ .

При синтезе полидифениленфталида XXVI такие побочные реакции, как разветвление и сшивка, при оптимальных условиях удается исключить практически полностью (по данным исследования растворов полимера, его ММ и MMP [43, 49], а также по исследованию образования геля [50, 51]). По данным ЯМР [38, 42] не наблюдаются разветвления вследствие дополнительного замещения ароматических ядер во фрагментах дифенила между фталидными группами. Образование дефектных структур типа анtronовых также удается исключить практически полностью [40] (на это косвенно указывают и данные об отсутствии геля [50, 51] и разветвлений [38, 42, 43, 49]).

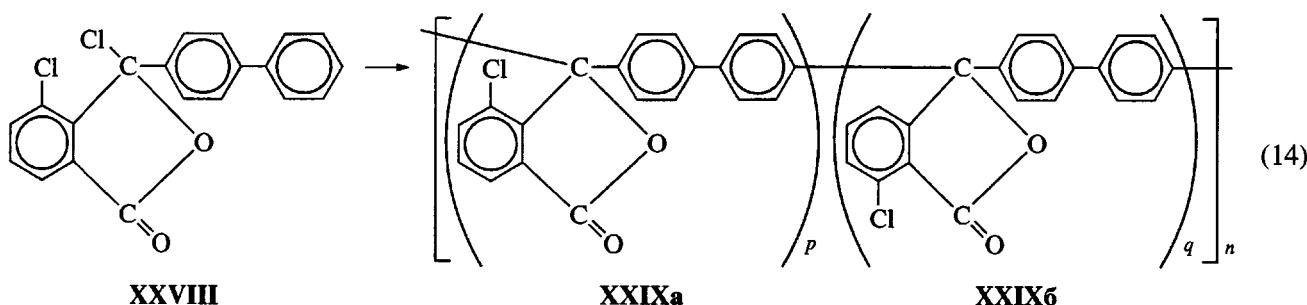
Ключевое значение для получения полидифениленфталида с высокой ММ имеет соотношение реакций роста и обрыва цепи. Реакция роста цепи (межмолекулярное дегидрохлорирование) – реакция Ж на схеме (12) – осложняется следующими реакциями обрыва цепи: тривиальный гидролиз (реакция Д), приводящий к образованию концевых  $\alpha$ -кетокарбоксильных неактивных групп; внутримолекулярное дегидрохлорирование (реакция Е), формирующее концевые антрахиноновые неактивные группы. Одновременное исследование влияния условий поликонденсации на  $\eta_{sp}$  полимера, реакции роста и обрыва цепи [40] позволило оптимизировать условия поликонденсации, не только исключая образование дефектных структур, но и уменьшающие роль реакций обрыва. Это позволило синтезировать линейный высокомолекулярный полидифениленфталид [40–43].

Здесь уместно заметить, что понятия основная и побочная реакции весьма условны и зависят от задачи. Например, для задачи синтеза полиариленфталидов реакция образования антрахиноновых структур является побочной, нежелательной. Однако для получения полиантрахинонов, синтезируемых взаимодействием производных пиромеллитовой кислоты, в том числе ее диангидрида, с ароматическими углеводородами [52], реакция образования антрахиноновых структур является основной.

Интересным результатом развития исследований поликонденсации XXV в хлорированных растворителях является синтез высокомолекулярного полидифениленфталида при 20–25°C в среде дихлорэтана при невысоких концентрациях (0.1–0.3 моль/л) по варианту так называемой осадительной поликонденсации [53, 54].

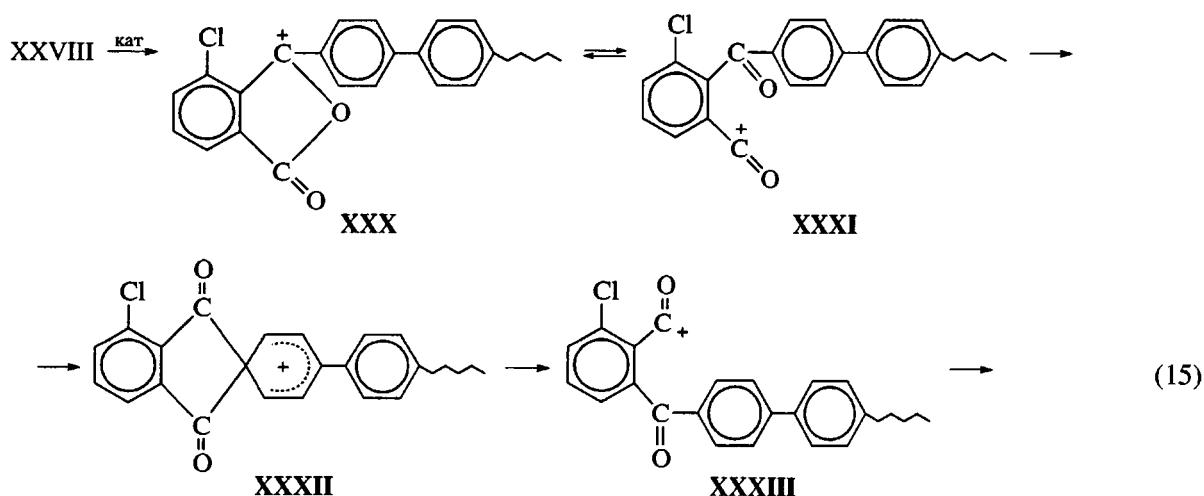
В одном из первых сообщений о синтезе полиариленфталидов [37] совершенно справедливо было отмечено, что в псевдохлорангидридах

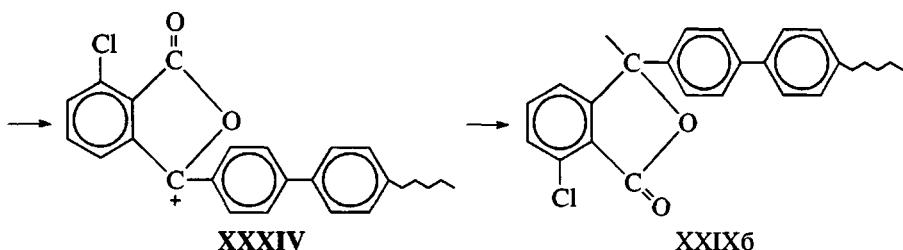
*o*-кетокарбоновых кислот атом хлора, являющийся функциональной группой этих мономеров, присоединен к асимметричному атому углерода фталидной группы, и это обеспечивает принципиальную возможность синтеза стереорегулярных полимеров. В дальнейшем были получены стереоизомеры псевдохлорангидридов ди(*o*-кетокарбоновых кислот) [25], однако сообщений о синтезе стереорегулярных полимеров на их основе не последовало. Можно представить несколько подходов к синтезу стереорегулярных полиариленфталидов, например использование для поликонденсации стереоизомеров псевдохлорангидридов и стереоселективных катализаторов. В связи с этим несомненно большое значение имеет следующая особенность, впервые обнаруженная при исследовании поликонденсации псевдохлорангидрида, содержащего атом галоида в ароматическом ядре фталидного цикла [55]. Поликонденсация такого мономера приводит к образованию сополимера



Одной из наиболее вероятных причин этого является перегруппировка, ведущая к появлению в по-

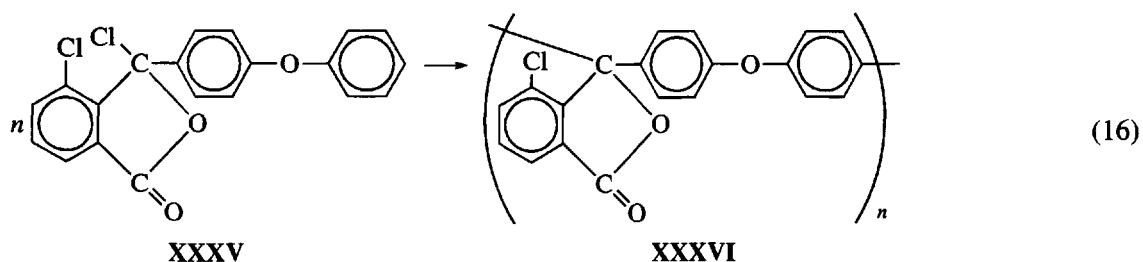
лимерной цепи наряду со звеньями XXIXa, изомерных звеньев XXIXb:





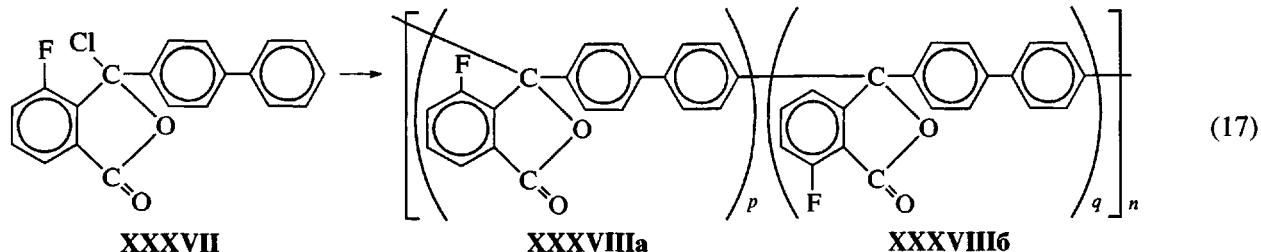
Очень важное значение имеет понимание влияния химического строения на возможность перегруппировки XXX в XXXIV. Так, электронодонорные арильные радикалы (показано ни-

же на примере радикала дифенилоксида) препятствуют перегруппировке, и поликонденсация XXXV приводит к гомополимеру XXXVI, а не к сополимеру:

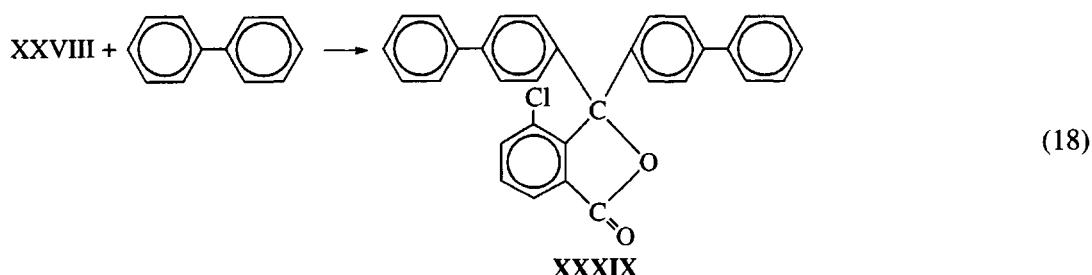


Образованием сополимера сопровождается поликонденсация псевдохлорангидрида, содержащего в качестве заместителей в ароматическом ядре фталидной группы не только

атомы хлора, но и другие атомы галоида. Например, описан синтез сополимера поликонденсацией фторсодержащего псевдохлорангидрида



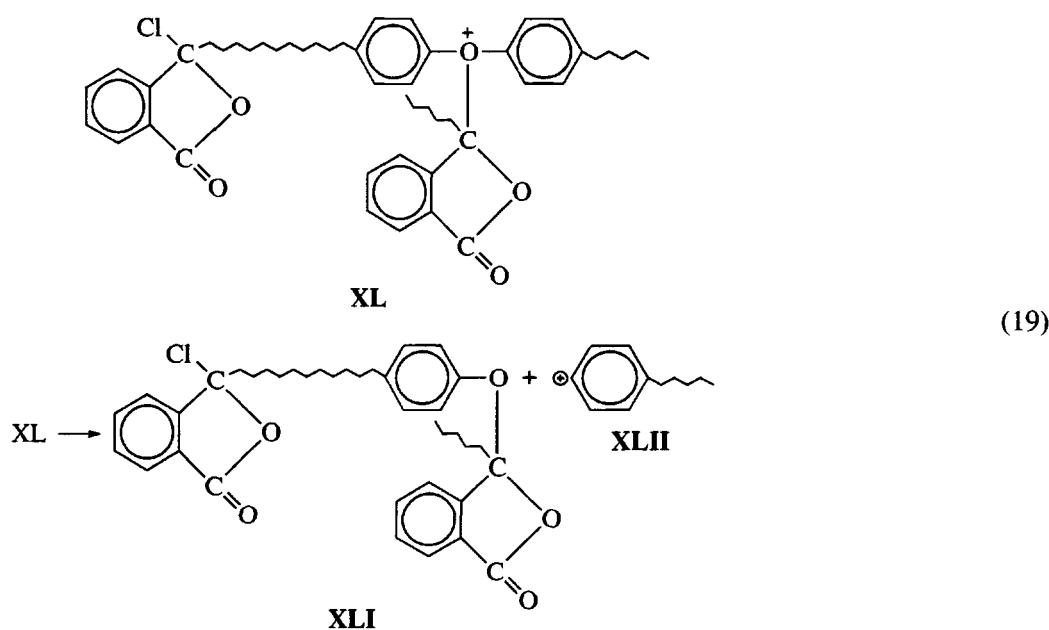
Принципиальным является образование только одного изомера XXXIX при конденсации XXVIII с ди-фенилом:



Это позволило предположить, что монозамещенный дифенил в соединении XXVIII проявляет больший стабилизирующий эффект, препятствующий изомеризации по сравнению с дизамещенным дифенилом концевой группы полимерной цепи [55]. В дальнейшем исследования были продолжены для поликонденсации псевдохлорангидридов, содержащих ряд других заместителей в ароматическом ядре фталидной группировки и другие полиядерные радикалы в псевдохлорангидриде [56, 57]. В этих работах было также показано образование сополимеров, свидетельствующее о возможности перегруппировки, аналогичной рассмотренной выше на схеме (15). Возможность перегруппировки следует учитывать при попытках синтезировать стереорегулярные полиариленфталиды.

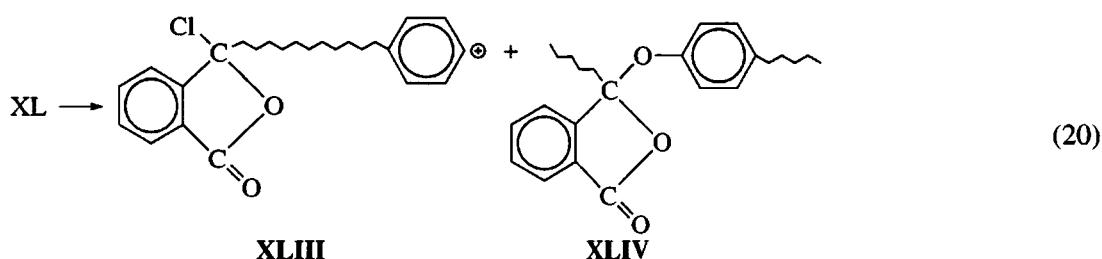
На особенности поликонденсации при синтезе полиариленфталидов очень большое влияние оказывает строение мономеров, в том числе и псевдохлорангидридов. К сожалению, к настоящему времени результаты таких исследований очень скучно отражены в печати. В связи с этим целесообразно остановиться на наиболее хорошо описанном в литературе синтезе полиариленфталида с фрагментами дифенилоксида между фталидными группами – XXIVв [58]. Следует обратить внимание, что указанный полимер был получен по всем трем вариантам (варианты А–В), представленным на схеме (8), а это удается далеко не всегда (предпочтительность вариантов Б или В в ряде случаев зависит от строения XXIV). Из трех исследованных вариант А – явно наихудший, а варианты Б и В обеспечивают хорошие ре-

зультаты. Наилучший вариант Б исследован более подробно. В отличие от поликонденсации XXV при синтезе полидифениленфталида поликонденсация по варианту Б при R = XXIVв [58] успешно происходит с гораздо большей скоростью при очень небольших количествах катализатора (0.25–1 мол. %), причем в присутствии не только InCl<sub>3</sub> и SbCl<sub>5</sub>, но и таких же количеств менее эффективных катализаторов (например, FeCl<sub>3</sub>). В принципе подобная картина наблюдается для поликонденсации XVIII по варианту Б при R = XXIVг. Аналогичный синтез при R = XXIVд требует уже больших количеств InCl<sub>3</sub> и SbCl<sub>5</sub>, хотя и меньших, чем при синтезе полидифениленфталида. В отличие от синтеза полидифениленфталида (вариант Б на схеме (8) при R = XXIVa или схема (11)) синтез полиариленфталидов XIX при R = XXIVв – XXIVд в определенных условиях сопровождается образованием геля. Были предложены следующие объяснения этого явления. В случае полиариленфталидов с флуореновыми фрагментами (XXIVд) гелеобразование, по-видимому, происходит за счет реакций по группе CH<sub>2</sub> во флуореновом фрагменте. Для полиариленфталидов XIX при R = XXIVв и XXIVг гелеобразованию должно предшествовать появление новых функциональных групп, которое можно представить следующим образом для полиариленфталида с R = XXIVв (аналогичную схему можно записать и для полиариленфталида с R = XXIVг). Реакция, вероятно, протекает через атаку по атому кислорода концевой хлорангидридной группой, приводящую к образованию промежуточного оксониевого соединения XL.

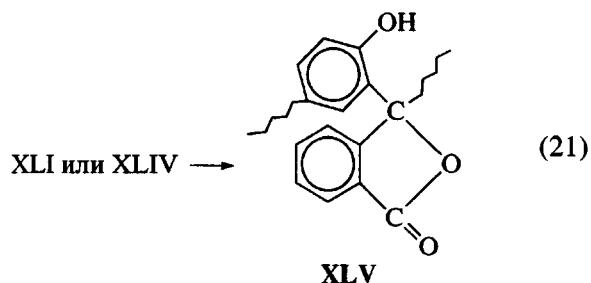


Распад соединения XL может сопровождаться деструкцией полимерной цепи с образованием но-

вых реакционных центров и появлением такого бифункционального соединения, как XLIII



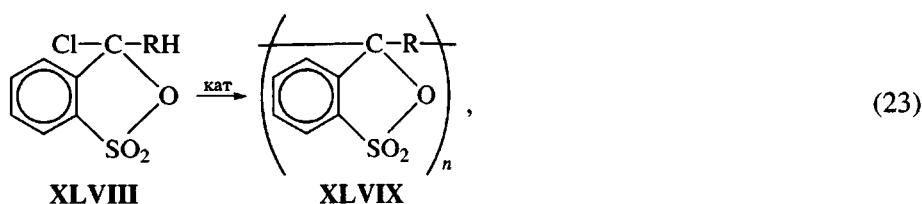
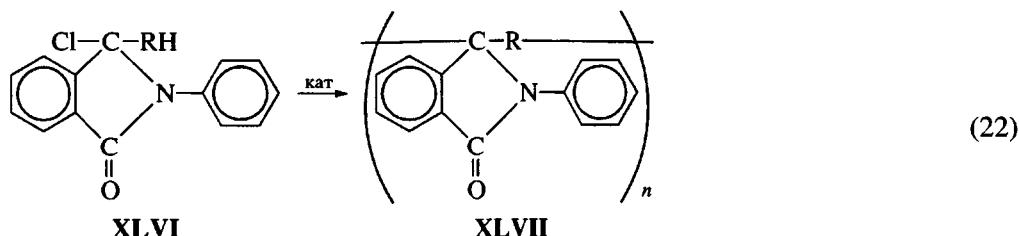
Кроме того, можно представить перегруппировку феноксифталидного фрагмента в XLI и XLIV, приводящую к структуре XLV:



Структуры типа XLIII и XLV могут участвовать в образовании спиральных полимеров. На фоне рассмотренных результатов исследования поликонденсации XVIII при R = XXIV<sub>В</sub> – XXIV<sub>Д</sub> синтез полидифениленфталида по схеме (11) поликонденсацией XXV выгодно отличается тем, что образующийся полимер не содержит примесей гель-фракции и заметных разветвлений (по данным

ЯМР [38, 42] и по результатам исследования растворов, ММ и MMP [43, 49]). К сожалению, таких исследований (сочетания ЯМР, ММ и MMP) для XIX при R = XXIV<sub>В</sub> – XXIV<sub>Д</sub> не было выполнено. Только для полиариленфталида с фрагментами терфенила (XIX при R = XXIV<sub>Б</sub>) [59] проведено изучение ЯМР, ММ и MMP, не вызывающее сомнений в достоверности результатов несмотря на сомнительность сведений об условиях поликонденсации.

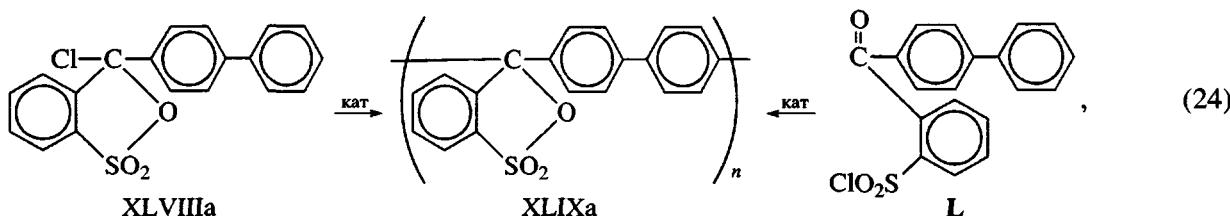
В дальнейшем было показано, что разработанный подход (схема (8)), основанный на использовании псевдохлорангидридов в поликонденсации по механизму реакции электрофильного замещения, имеет более общее значение и применим к синтезу не только полиариленфталидов. Так, была осуществлена поликонденсация псевдохлорангидридов, содержащих фталимидиновые [60, 61] и сульфофталидные группы [62]:



где R =

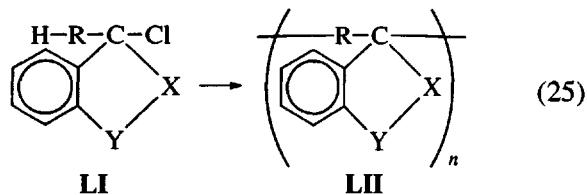
Были также разработаны полупродукты [63, 64] и мономеры [65, 66], необходимые для синтеза полиариленфталимидинов XLVII [63, 65] и полиариленсульфофталидов XLIX [64, 66]. В синтезе полиариленфталимидинов фактически эффективен в качестве катализатора только  $\text{AlCl}_3$ ; при этом, по-видимому, из-за образования прочного комплекса катализатора с азотом, оптимальные количества катализатора значительно больше, чем при получении полиариленфталидов [60, 61]. Синтез полиариленсульфофталидов по своим закономерностям сопоставим с процессом образования полиариленфталидов. Рассмотрение поликонденсации псевдохлорангидридов, содержащих фталимидиновые (XLVI – схема (22)), фталидные (XVIII – схема (8)) и сульфофталидные (XLVIII –

схема (23)) группы, показывает возможность поликонденсации псевдохлорангидридов, сильно различающихся по способности к циклоцепной изомерии. Так, по отношению к фталидам, содержащим псевдохлорангидриды, которые занимают среднее положение по способности к изомеризации, мы имеем два крайних случая. Фталимидин-содержащие псевдохлорангидриды практически не проявляют способности к изомеризации в отличие от сульфофталидсодержащих псевдохлорангидридов, для которых легко доступны их изомерные формы даже в кристаллическом состоянии. Для синтеза полиариленсульфофталида реализована поликонденсация обоих изомерных форм хлорангидрида [62]



приводящая к образованию полиариленсульфофталида. Худшие результаты при поликонденсации соединения L, вероятно, обусловлены его меньшей чистотой по сравнению с XLVIII.

В обобщенной форме поликонденсация по механизму реакции электрофильного замещения в случае использования в качестве мономеров псевдохлорангидридов представлена в работах [1, 2] и в кратком комментарии [67] следующей схемой (для поликонденсации монопсевдохлорангидридов):



Здесь  $X = -\text{O}-$ ,  $>\text{N}-\text{R}$ ;  $Y = >\text{C}=\text{O}$ ,  $>\text{SO}_2$ ;  $\text{H}-\text{R}-\text{H}$  – ароматические углеводороды.

### Свойства

Полиариленфталиды и их аналоги, синтезируемые на основе псевдохлорангидридов реакцией

электрофильного замещения, обладают комплексом ценных свойств: высокими тепло-, термо- и хемостойкостью в сочетании с прекрасной растворимостью во многих органических растворителях.

Полиариленфталиды, содержащие между фталидными группами полиядерные фрагменты без шарнирных атомов (XXIVa, XXIVб, XXIVд – XXIVз), имеют температуру начала размягчения (и температуру стеклования) выше 400°C. При наличии шарнирных атомов между ароматическими ядрами (XXIVв, XXIVг) температура начала размягчения полиариленфталидов составляет около 300°C. Все полиариленфталиды обладают высокой термостойкостью (температура начала разложения ≥440°C, в большинстве случаев от 440 до 480°C) и характеризуются высокими коксовыми числами (до 75–78). Все полимеры хорошо растворяются во многих органических растворителях, из растворов которых могут быть сформованы прочные прозрачные пленки. Наиболее подробно исследованы свойства полидифениленфталида, которые кратко рассмотрены ниже в качестве примера.

**Полидифениленфталид (ПДФФ).** Полимер имеет температуру начала размягчения (и температуру стеклования) около 420°C [35, 37, 59, 61] (замена дифенильного фрагмента на терфенильный приводит к увеличению температуры начала размягчения более чем на 50°C [59]), температуру начала разложения ≥440°C (при замене дифенильного фрагмента на терфенильный – около 480°C), которая определяется по самому строгому критерию (по первым признакам потери массы, не превышающей 1%, а не по методу касательных и не по 10%-ной потере массы) [35, 37, 59, 61]. Температура начала разложения ПДФФ на воздухе и в инертной среде почти одинакова [61], при его пиролизе до 900°C в инертной среде или в среде продуктов его распада формируется прочный коксовый остаток в количестве 75–76% от массы исходного полимера (при пиролизе пленки ПДФФ она окрашивается, оставаясь прозрачной и прочной). Более подробное исследование термодеструкции (термолиз, термоокисление и термогидролиз) позволило получить информацию, имеющую не только прикладной характер, но и дающую представление о процессах распада полимерной цепи [68–76]. Исследования термодеструкции можно условно разделить на изучение “низкотемпературной” (область температур, при которых не наблюдается потеря массы) и “высокотемпературной” деструкции (высокотемпературную деструкцию исследовали и на модельных соединениях). В области относительно низких температур (300–400°C) при прогревании ПДФФ в вакууме практически не наблюдается образования гель-фракции, а при 425°C в течение 2 ч обнаруживается очень незначительное количество геля (~1 мас. %); только при 450°C начинается интенсивное гелеобразование. При прогревании на воздухе до 325°C геля практически не наблюдается, а при 360–380°C его количество становится значительным. Показано, что выделение CO<sub>2</sub> в основном обусловлено распадом лактонного цикла во фталидной группировке, а распад концевых групп типа Y = XXVII<sub>б</sub>, XXVII<sub>в</sub>, XXVII<sub>д</sub> (схема (13)) приводит к выделению наряду с CO<sub>2</sub> и CO. Гель-оль-анализ и исследование [η] золь-фракции вместе с изучением набухания геля и оценкой степени его сшивки позволили проанализировать процессы, приводящие к деструкции, сшивке и разветвлению. Показано также влияние следовых количеств катализатора на термостойкость полидифениленфталида. Дополнительная информация

получена при сопоставлении результатов исследования термодеструкции ПДФФ с аналогичными результатами для полиариленфталида с терфенильными фрагментами между фталидными группами [77].

Синтезирован также ряд новых полиариленфталидов и исследована их термостабильность [78, 79]. Это создает возможность для получения новой информации путем сопоставления термостабильности полиариленфталидов с различной структурой. Анализ результатов исследования термической деструкции ПДФФ приводит к выводу о взаимосвязи превращений структур фталида, флуорена, флуоренона, антрахинона, антранона, антрацена, триарилметана. Данный вывод аналогичен нашему выводу, сделанному ранее при анализе старых литературных данных о синтетических превращениях указанных структур. Можно предположить, что процессы, идущие при синтезе и термических превращениях указанных структур, имеют очень тесную связь и заслуживают общего рассмотрения. ПДФФ обладает высокой химической устойчивостью [35, 61, 80], прекрасно растворим в метиленхлориде, хлороформе, симметратеххлорэтане, смеси фенол-симметратеххлорэтан (1:3 по массе), *o*-хлорфеноле, *m*-крезоле, пиридине, N-метилпирролидоне, DMAA, DMFA, DMSO, циклогексаноне, *o*- и *m*-дихлорбензоле, анилине, нитробензоле, бензонитриле и т.д. Кроме того, он хорошо растворяется в эпоксидах (фенилглицидный эфир); в смоле ЭД-20 образует при 100–130°C раствор с концентрацией 30 г полимера в 100 г олигомера. Химическое строение радикала между фталидными группами сильно влияет на растворимость полиариленфталидов. Например, при замене дифенильного радикала на дифенилоксидный появляется растворимость в симметратеххлорэтане и ТГФ, а при замене дифенильного радикала на терфенильный растворимость ухудшается (полимер не растворяется в метиленхлориде, циклогексаноне, DMFA [59]).

Ценная информация о термодинамическом качестве растворителей получена при исследовании характеристической вязкости растворов ПДФФ в широком круге растворителей [70].

Описана сомнительная попытка с помощью такого критерия, как параметр растворимости, оценить растворимость полиариленфталидов [81]. К сожалению, это не имеет никакой прогно-

зирующей возможности, тем более по отношению к уже исследованным системам. Следует обратить внимание на более удачные подходы к оценке растворимости полимеров с помощью критериев растворимости [82–85], но и они не могут заменить экспериментального изучения растворимости, являющейся одним из важнейших и наиболее трудно прогнозируемых свойств.

На основании анализа молекулярно-массовых характеристик ПДФФ [43, 49] сделан вывод о том, что этот полимер не содержит в исследованном диапазоне ММ длинноцепных разветвлений. Это в сочетании с данными ЯМР [38, 42] позволяет полагать, что при синтезе полидифениленфталида удается избежать разветвлений [43]. По результатам [43] оценена зависимость  $[\eta] - M_w$  в хорошем растворителе – *сим-тетрахлорэтане* и в  $\theta$ -условиях. Исследование ММ выполнено разными методами [43]:  $M_w$  определена методами светорассеяния и на ультрацентрифуге (по методу Арчбальда),  $M_n$ -эбуллиоскопией и по концевым группам, а также на ультрацентрифуге (по методу Лютье). Важное значение имеет определение механических свойств пленок, приготовленных из отдельных фракций фракционированного ПДФФ; показано, что полимер проявляет способность образовывать пленку при  $M_w > 2 \times 10^4$ , а прочность пленки перестает зависеть от ММ при  $M_w > 3.2 \times 10^4$ .

Наряду с механическими свойствами пленок ПДФФ были исследованы релаксационные процессы в этом полимере [86] ( $\beta$ -переход при температуре  $-96^\circ\text{C}$  и температура стеклования при  $420^\circ\text{C}$ ). Очень важное значение имеет исследование концентрированных растворов, выявившее ряд особенностей. Растворы ПДФФ в хлороформе и циклогексаноне при  $25^\circ\text{C}$  и концентрации более 5–8 г полимера в 100 мл растворителя проявляют склонность к термообратимому формированию геля (студня), которое исследовано при концентрации 10–30 г полимера в 100 мл растворителя. Увеличение концентрации раствора и уменьшение температуры ускоряют процесс гелеобразования при  $T \leq 25^\circ\text{C}$  от месяца до нескольких дней; после нагревания при  $40$ – $60^\circ\text{C}$  вновь образуется раствор, подвижный при комнатной температуре. При изучении студней наблюдаются общизвестные процессы, например синерезис и тиксотропия. При формировании изделий из раствора и последующей их сушке необходимо так-

же учитывать прочность сольватного комплекса полимер–растворитель. Например, при сушке пленки ПДФФ полностью удалить даже такие низкокипящие растворители, как метиленхлорид и хлороформ, удается только в процессе длительного прогревания при  $150^\circ\text{C}$ . Растворы ПДФФ были использованы не только для формирования волокон (прежде всего ультратонких), пленок и покрытий, они также были использованы в качестве связующего для изготовления тензодатчиков и в качестве связующего для их приклеивания [87]. Было также показано, что ПДФФ может быть переработан в изделия не только формированием из раствора, но и формированием из расплава (горячим прессованием были получены прочные монолитные пластики).

Одним из характерных специфических свойств ПДФФ (и вообще полиариленфталидов) является очень интенсивное окрашивание их растворов в концентрированной серной кислоте. Это свойство было обнаружено давно [92, 93] и первоначально исследовано с целью использования для обнаружения ничтожно малых количеств указанных полимеров для их количественного определения, а также для визуального и инструментального распознавания их отдельных представителей. В дальнейшем этот метод был использован для более тонких исследований молекулярной структуры и топологии макромолекул ПДФФ и политефениленфталида [94–96], в том числе для исследования процессов превращения макромолекул при термической деструкции.

Другим очень важным специфическим свойством полиариленфталидов, рассмотренным в основном на примере ПДФФ, является чувствительность его электрических, оптических и других свойств к внешним воздействиям [97–101] (температура, давление, различные виды излучения, электрические и магнитные поля и т.п.). В качестве примера можно указать на скачок термостимулированной электропроводности допированного йодом ПДФФ [97], на появление в нем электропроводности под давлением [98, 99] (это исследование инициировали результаты более ранних исследований появления окраски ряда фталидов под давлением [102]), люминесценцию полиариленфталидов [100].

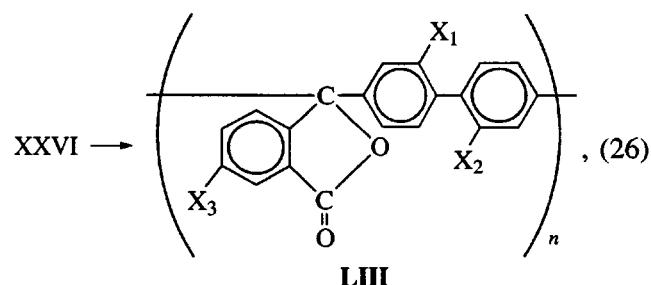
**Полидифенилен-N-фенилфталимидин.** Он превосходит ПДФФ по термо- и теплостойкости. Од-

нако это в полной мере справедливо только по отношению к полимеру, синтезированному путем химических превращений ПДФФ, так как полимер, полученный прямой поликонденсацией, не удается полностью очистить от катализатора, остатки которого сильно ухудшают термостабильность полимера.

**Полидифениленсульфофталид.** Этот полимер более интересен не как термостойкий полимер (в этом отношении он сильно уступает ПДФФ), а как скрытый полиэлектролит, способный образовывать полимерные соли. К сожалению, исследования в этом направлении только начинаются [88]. Ранее проведены спектральные исследования окрашенных растворов солей полидифениленсульфофталида и политетрафениленсульфофталида [89–91].

**Химические превращения полиариленфталидов.** Высокая химическая устойчивость полиариленфталидов открывает широкие возможности для их химических превращений без существенной химической деструкции основной полимерной цепи. Реализованные к настоящему времени реакции полиариленфталидов можно условно подразделить на несколько типов: замещение в ароматическом ядре и дальнейшие превращения введенных заместителей; реакции фрагментов основной цепи; реакции фталидной группировки за счет превращений лактонного цикла.

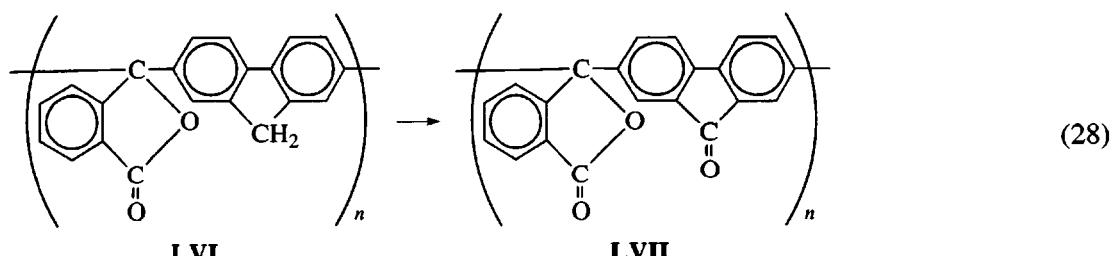
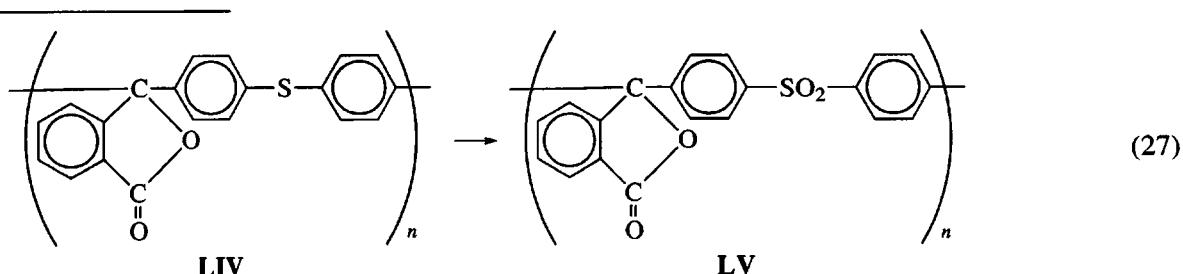
На следующей схеме в обобщенной форме показаны реакции замещения в ароматическом ядре:



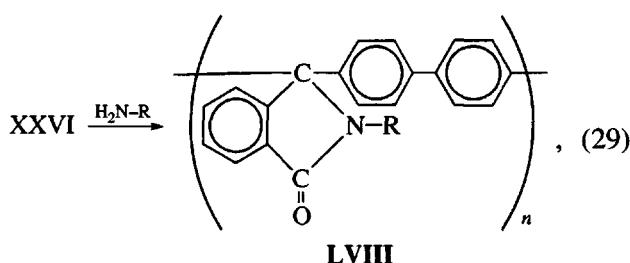
где  $X_1 = X_2 = \text{Br}, \text{I}$ ;  $X_1 = X_2 = X_3 = \text{NO}_2$ .

Процессы бромирования, иодирования и нитрования протекают высокоселективно (с четким и однозначным положением заместителей); наиболее подробно с этим можно ознакомиться на примере полидифениленфталида, содержащего нитрогруппы [103–105]. Реакция хлорирования отличается малой селективностью, при этом хлорирование происходит не только в ароматические ядра основной полимерной цепи, но и в ароматические ядра фталидной группы. Замещением атомов брома и йода осуществлен синтез соответствующих CN-производных, а при восстановлении  $\text{NO}_2$ -заместителей получены полимеры с  $\text{NH}_2$ -группами [106]. Аналогичным образом осуществлен синтез нитро-, галоид- и цианпроизводных полиариленфталида, содержащего между фталидными группировками фрагменты дифенилоксида [58].

В качестве примера превращения во фрагментах основной цепи можно привести реакции окисления: дифенилсульфидного фрагмента в дифенилсульфоновый (схема (27)), а также флуорено-вого фрагмента во флуорено-вый (схема (28)):

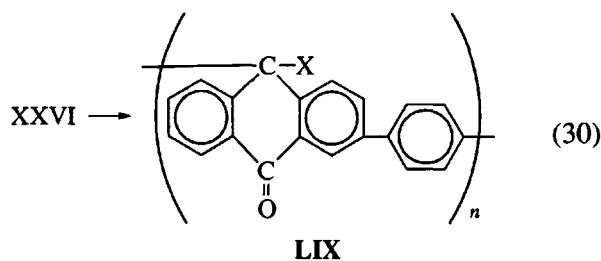


Особенности химических свойств фталидной группы позволили осуществить ряд ее химических превращений в ПДФФ без заметной деструкции основной полимерной цепи. Так, реакцией лактонного цикла фталидной группы с аммиаком и аминами осуществлено превращение лактонного цикла фталидной группы в лактамный цикл фталимидиновой группы (схема (29)), приведшее к образованию полиариленфталимидинов (этому способствовало изучение модельных реакций и кинетики превращений [107–110]):



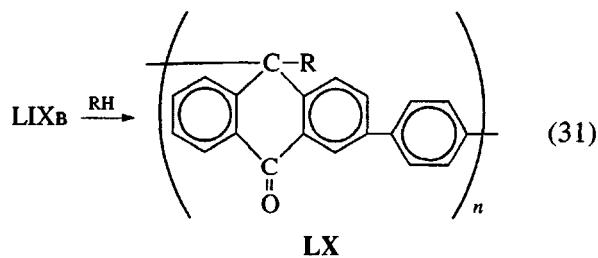
где  $R = -H$  [61, 111–113] (исследование модельной реакции [61, 107–109]);  $-CH_3$ ,  $n\text{-}C_4H_9$ ,  $n\text{-}C_8H_{17}$ ,  $n\text{-}C_{18}H_{37}$ ,  $-C_2H_4OH$  [61, 114, 115];  $-CH_2\text{--}C_6H_5$  (ж) [114];  $-C_6H_5\text{--}C_6H_5\text{--}CH_3$ ,  $-C_6H_5\text{--}Cl$  [61, 110, 116, 117] (исследование модельной реакции и кинетики [110]).

Осуществлено также более сложное превращение лактонного цикла, приведшее к превращению фталидной группировки в анtronовую [118, 119]:



Здесь  $X = -OH$  (а),  $-OCH_3$  (б),  $-Cl$  (в).

Это открывает возможности для дальнейших превращений с образованием полимеров нового типа – полиантронов, например



( $RH$  – ароматические углеводороды).

Последние превращения (схемы (30), (31)) поучительны тем, что реакции, с которыми при поликонденсации приходится бороться как с побочными и нежелательными, в иных условиях могут быть использованы для селективного синтеза полимеров нового типа. Для рассмотренных выше реакций фталидных групп (схемы (29)–(31)) были найдены условия практически 100%-ного превращения.

Приведенные выше химические превращения открывают широкие возможности для модификации свойств ПДФФ, в том числе для улучшения термо- и теплостойкости, огнестойкости, адгезии, влагостойкости и светостойкости, растворимости и других свойств. Так, подробно исследована термостабильность галоидированного полидифениленфталида [120, 121], полиариленфталимидинов [61, 73, 74, 121, 122] и полиариленантронов [123], выявлены закономерности деструкции. Показано, что при оптимальном содержании галоида повышаются термостабильность и негорючность по сравнению с исходным полидифениленфталидом [120], а полидифенилен-N-фенилфталимидин обладает большей термической и термоокислительной стабильностью, чем полидифениленфталид [61, 121, 122].

Полидифенилен-N-фенилфталимидин, полученный путем превращения исходного ПДФФ (схема (29)), имеет большую термостойкость по сравнению с аналогичным полимером, полученным прямой поликонденсацией (схема (22)) [61]. Это обусловлено отрицательным влиянием на термостабильность остатков катализатора в последнем случае (катализатор трудно полностью удалить). В связи с этим подробное исследование свойств выполнено для полиариленфталимидинов, синтезированных по схеме (29). Показана значительно большая термическая стабильность полидифенилен-N-фенилфталимидина по сравнению с ПДФФ.

На свойства полиариленфталимидинов большое влияние оказывает строение заместителей у азота (на других полиариленфталимидинах можно проследить и влияние фрагментов между фталимидиновыми группами [61]). Так, температуры начала размягчения и начала разложения полидифениленфталимидинов LVIII имеют максимальное значение при  $R = H$  или фенил и закономерно уменьшаются при увеличении длины алифатиче-

ских R. Для всех полимеров формулы LVIII характерна хорошая растворимость во многих органических растворителях, круг которых зависит от строения R. По температурам начала размягчения LVIII с R = H или фенил сопоставимы, превосходя несколько XXVI. По температурам начала разложения на воздухе XXVI и LVIII с R = H близки и несколько уступают LVIII с R = фенил; большая термическая устойчивость последнего по сравнению с XXVI более заметна в инертной среде.

Полидифенилен-N-фенилфталимидин, как и полидифениленфталид, обладает высокой химической устойчивостью. Пленки из этих полимеров сохраняют высокую механическую прочность после воздействия под давлением при высоких температурах (200–300°C) концентрированных растворов соляной кислоты, щелочи, аммиака и воды, при этом практически не изменяется ММ указанных полимеров (оценка по  $\eta_{sp}$ ). Необходимо обратить внимание на следующие обстоятельства. При изучении воздействия на эти полимеры химических реагентов проявляются и специфические свойства полимеров, обусловленные особенностями химических свойств фталидной и фталимидиновой групп. Так, обработка полидифенилен-N-фенилфталимидина водным раствором HCl при 200°C приводит к превращению фталимидиновой группы во фталидиновую за счет кислого гидролиза; воздействие других исследованных реагентов не затрагивает фталимидиновой группы. В ПДФФ заметные превращения фталидинного цикла во фталимидиновый начинаются при воздействии водного раствора аммиака при 230–250°C, а обработка водным раствором щелочи при высоких температурах способствует раскрытию лактонного цикла с образованием карбоксилатных солевых групп [61].

В ряде случаев при одновременном воздействии водных растворов химических реагентов и высоких температур под давлением происходит слипание пленок, которое свидетельствует о набухании полимеров в этих условиях. Во многих случаях пленки после одновременного действия воды (или водных растворов реагентов) и высоких температур и давления приобретают более высокую прочность, по сравнению с исходной. Это подобно наблюдаемому повышению прочности пленок при их прогревании на воздухе и в вакууме при 300°C (такой эффект не только вос-

производим, но и многократно повторяется после растворения пленки и ее формования вновь), но, по-видимому, благодаря набуханию пленок в воде и водных растворах реагентов, под давлением данный эффект достигается и при более низких температурах (200–250°C).

Желающим ознакомиться с более полным изложением и анализом результатов исследований в области, рассмотренной в настоящем обзоре, рекомендую первоначальную его рукопись, депонированную в ВИНИТИ [124] (имеется ее электронная форма, e-mail: snsal@ineos.ac.ru).

Основные результаты по синтезу и исследованию свойств полиариленфталидов на основе псевдохлорангидридов, изложенные в настоящем обзоре, получены в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова РАН и в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН.

В заключение выражаю благодарность за помощь в оформлении рукописи этой статьи В.В. Шапошниковой, А.Н. Рябеву и Д.С. Шарпову.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salazkin S.N. // Proc. IUPAC Int. Symp. New Approaches in Polymer Synthesis and Macromolecular Formation. Saint-Petersburg, 1997. P. O-005.
2. Салазкин С.Н. // Тез. докл. Всерос. конф. "Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства" (К 90-летию академика В.В. Коршака). М., 1999. С. П-3.
3. Baeyer A. // Liebig's Annalen der Chemie. 1880. B. 202. S.36.
4. Джонс П.Р. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 9. С. 1589.
5. Валтер Р.Э. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 6. С. 1060.
6. Валтер Р.Э. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 8. С. 1417.
7. Валтер Р.Э. Кольчанто-цепная изомерия в органической химии. Рига: Зинатне, 1978.
8. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.

9. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. 1974. V. 11. P. 45.
10. Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., 1975. Т. 7. С. 14.
11. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 266.
12. Кульков А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1973.
13. Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Мелехина Г.Н., Кульков А.А., Комарова Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 181.
14. Мелехина Г.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979.
15. Салазкин С.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979.
16. Салазкин С.Н., Мелехина Г.Н., Комарова Л.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. М., 1976. 25 с. – Деп. в ВИНИТИ 26.07.76, № 2834.
17. Коршак В.В., Виноградова С.В., Мелехина Г.Н., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В., Окулевич П.О. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 2. С. 368.
18. Phillipi E. // Monatsh. Chem. 1911. B. 32. S. 631.
19. Mills W.H., Mills M. // J. Chem. Soc. 1912. V. 101. P. 2194.
20. Diesbach H. // Helv. Chim. Acta. 1923. V. 6. P. 539.
21. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А., Мелехина Г.Н., Комарова Л.И. М., 1978. 34 с. – Деп. в ВИНИТИ 6.02.78, № 422.
22. Мелехина Г.Н., Салазкин С.Н. Неопубликованные данные.
23. Ueda M., Ohkura M., Imai Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 4. P. 719.
24. Золотухин М.Г., Егоров А.Е., Седова Э.А., Сорокина Ю.Л., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 1. С. 127.
25. Золотухин М.Г., Фатыхов А.А., Егоров А.Е., Сорокина Ю.Л., Спирихин Л.В., Седова Э.А., Васильева Е.В., Гилева Н.Г. // Докл. РАН. 1994. Т. 334. № 2. С. 180.
26. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Мелехина Г.Н., Комарова Л.И. А. с. 767137 СССР // Б.И. 1980. № 36. С. 126.
27. Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Мелехина Г.Н., Комарова Л.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2768.
28. Комарова Л.И., Салазкин С.Н., Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1571.
29. Булгакова И.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983.
30. Комарова Л.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1992.
31. Виноградова С.В., Комарова Л.И., Салазкин С.Н., Мелехина Г.Н., Булгакова И.А., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2774.
32. Rose J.B. // Chem. and Ind. 1968. № 15. P. 461.
33. Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А. с. 704114 СССР // Б.И. 1981. № 27. С. 279.
34. Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А. с. 734989 СССР // Б.И. 1981. № 20. С. 259.
35. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г., Лактионов В.М., Нурмухаметов Ф.Н., Крайкин В.А. М., 1980. 7 с. – Деп. в ВИНИТИ 26.08.80, № 3905.
36. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. М., 1980. 8 с. – Деп. в ВИНИТИ 09.10.80, № 4310.
37. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
38. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 27.
39. Золотухин М.Г., Седова Э.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1983. 12 с. – Деп. в ВИНИТИ 10.11.83, № 6009.

40. Ковардаков В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1983. 46 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.10.83, № 5606.
41. Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1212.
42. Zolotukhin M.G., Panasenko A.A., Sultanova V.S., Sedova E.A., Spirikhin L.V., Khalilov L.M., Salazkin S.N., Rafikov S.R. // Makromol. Chem. 1985. B. 186. № 7. S. 1747.
43. Салазкин С.Н., Золотухин М.Г., Ковардаков В.А., Дубровина Л.В., Гладкова Е.А., Павлова С.А., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1431.
44. Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г., Ковардаков В.А. А.с. 1020422. СССР // Б.И. 1983. № 20. С. 72.
45. Ковардаков В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 941.
46. Ковардаков В.А., Золотухин М.Г., Капина А.П., Никифорова Г.И., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1982. 38 с. – Деп. в ВИНИТИ 05.10.82, № 5089.
47. Ковардаков В.А., Никифорова Г.И., Капина А.П., Панасенко А.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1983. 50 с. – Деп. в ВИНИТИ 23.05.83, № 2773.
48. Ковардаков В.А., Сокольская О.В., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1983. 16 с. – Деп. в ВИНИТИ 31.08.83, № 4892.
49. Козлов В.Г., Нефедьев К.В., Филатова Э.С., Корогодова Н.А., Шитиков А.В. М., 1986. 10 с. – Деп. в ВИНИТИ 13.10.86, № 7177-В.
50. Золотухин М.Г., Скирда В.Д., Сундуков В.И., Седова Э.А., Салазкин С.Н., Миндияров Х.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 378.
51. Zolotukhin M.G., Skirda V.S., Sedova E.A., Sundukov V.I., Salazkin S.N. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 3. S. 543.
52. Салтыбаев Д.К., Жубанов Б.А., Пивоварова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 734.
53. Золотухин М.Г., Гилева Н.Г., Седова Э.А., Егоров А.Е., Сангалов Ю.А., Салазкин С.Н., Лебедев Ю.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 2. С. 378.
54. Zolotukhin M.G., Kozlov V.G., Sorokina Yu.L., Sedova E.A., Nefediev K.V., Gileva N.G. // Angew. Makromol. Chem. 1993. B. 212. № 1. S. 1.
55. Золотухин М.Г., Седова Э.А., Сорокина Ю.Л., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А., Султанова В.С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 3. С. 617.
56. Zolotukhin M.G., Sedova E.A., Sorokina Yu.L., Salazkin S.N., Sangalov Yu.A., Sultanova V.S., Panasenko A.A., Khalilov L.M., Muslukov R.M. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. S. 1477.
57. Zolotukhin M.G., Balta Calleja F.J., Rueda D., Bruix M., Sorokina Yu.L., Sedova E.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7325.
58. Zolotukhin M.G., Shitikov A.V., Sedova E.A., Kraikin V.A., Sultanova V.S., Salazkin S.N. // Acta Polymerica. 1991. B. 42. № 9. S. 419.
59. Сигаева Н.Н., Золотухин М.Г., Козлов В.Г., Володина В.П., Филатова Э.С., Сорокина Ю.Я., Егоров А.Е., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 12. С. 2066.
60. Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Шуманский М.Е., Ахметзянов Ш.С. А. с. 966093 СССР // Б.И. 1982. № 38. С. 123.
61. Салазкин С.Н., Беленъкая С.К., Земскова З.Г., Шуманский М.Е., Ахметзянов Ш.С., Крайкин В.А. // Докл. РАН. 1997. Т. 357. № 1. С. 68.
62. Золотухин М.Г., Ахметзянов Ш.С., Лачинов А.Н., Шишилов Н.М., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А., Капина А.П. // Докл. РАН. 1990. Т. 312. № 5. С. 1134.
63. Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Шуманский М.Е., Ахметзянов Ш.С. А. с. 1012575 СССР // Б.И. 1984. № 1. С. 244.
64. Ахметзянов Ш.С., Толстиков Г.А., Лачинов А.Н., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Шакирова А.М., Султанова В.С., Сангалов Ю.А. А. с. 1467054 СССР // Б.И. 1989. № 11. С. 86.
65. Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Шуманский М.Е., Ахметзянов Ш.С. А. с. 1015610 СССР // Б.И. 1983. № 47. С. 266.

66. Ахметзянов Ш.С., Толстиков Г.А., Лачинов А.Н., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Шакирова А.М., Халилов Л.М., Сангалов Ю.А. А. с. 1467060 СССР // Б.И. 1989. № 11. С. 87.
67. Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 12. С. 1989.
68. Крайкин В.А., Лактионов В.М., Золотухин М.Г., Комиссаров В.Д., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1985. 44 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.07.85, № 5021.
69. Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Комиссаров В.Д., Золотухин М.Г., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 264.
70. Крайкин В.А., Лактионов В.М., Золотухин М.Г., Филатова Э.С., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1991. 23 с. – Деп. в ВИНИТИ 18.07.91, № 3081-В.
71. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Панасенко А.А., Маслухов Р.Р., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 28.
72. Крайкин В.А., Лактионов В.М., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Филатова Э.С., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 9. С. 1493.
73. Крайкин В.А., Беленькая С.К., Седова Э.А., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. // Башкирский хим. журн. 1999. Т. 6. № 1. С. 39.
74. Крайкин В.А., Седова Э.А., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. // Вестн. БГУ. 2001. № 1. С. 45.
75. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1399.
76. Крайкин В.А., Кузнецов С.И., Лактионов В.М., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 834.
77. Крайкин В.А., Егоров А.Е., Мусина З.Н., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1574.
78. Крайкин В.А., Мусина З.Н., Гилева Н.Г., Седова Э.А., Егоров А.Е., Кильметов И.А., Абдуллин М.И., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. // Башкирский хим. журн. 2000. Т. 7. № 3. С. 51.
79. Гилева Н.Г., Харрасова Л.А., Ильясова Л.Т., Егоров А.Е., Крайкин В.А., Мусина З.Н., Абдуллин М.И., Прочухан Ю.А., Кудашев Р.Х., Мона-  
ков Ю.Б. // Башкирский хим. журн. 2000. Т. 7. № 3. С. 47.
80. Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. // Пласт. массы. 1986. № 10. С. 56.
81. Половинкина Г.М., Гилева Н.Г., Сангалов Ю.А., Антонова Н.Е. // Башкирский хим. журн. 1996. Т. 3. № 4. С. 35.
82. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Матевосян М.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2157.
83. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 436.
84. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.
85. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.
86. Никольский О.Г., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Слонимский Г.Л. // Механика композит. материалов. 1983. № 6. С. 963.
87. Серъезнов А.Н., Царева Г.А., Оботурова Н.А., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Салазкин С.Н., Золотухин М.Г. А. с. 757842 СССР // Б.И. 1980. № 31. С. 159.
88. Васильев В.Г., Никифорова Г.Г., Роговина Л.З., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Тимофеева Г.И., Бузин М.И., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Папков В.С. // Докл. РАН. 2002. Т. 382. № 5. С. 649.
89. Шишилов Н.М., Ахметзянов Ш.С., Хрусталева В.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 2. С. 389.
90. Шишилов Н.М., Хрусталева В.Н., Ахметзянов Ш.С., Муринов К.Ю., Асфандиаров Н.Л., Лачинов А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 2. С. 295.
91. Шишилов Н.М., Хрусталева В.Н., Ахметзянов Ш.С., Колосницаин В.С., Батыришина Г.А., Шеина Л.В. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 2. С. 206.
92. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. А. с. 1065741 СССР // Б.И. 1984. № 1. С. 168.

93. Крайкин В.А., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 422.
94. Крайкин В.А., Егоров А.Е., Пузин Ю.И., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 4. С. 509.
95. Крайкин В.А., Егоров А.Е., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2000. Т. 372. № 1. С. 66.
96. Крайкин В.А., Мусина З.Н., Седова Э.А., Пузин Ю.И., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 5. С. 635.
97. Золотухин М.Г., Лачинов А.Н., Салазкин С.Н., Сангалов Ю.А., Никифорова Г.И., Панасенко А.А., Валямова Ф.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 365.
98. Лачинов А.Н., Золотухин М.Г. // Докл. РАН. 1992. Т. 324. № 5. С. 1042.
99. Lachinov A.N., Zherebov A.Yu., Kornilov V.M. // Synth. Metals. 1991. V. 44. P.111.
100. Антипин В.А., Валеева И.Л., Лачинов А.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 9. С. 526.
101. Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. № 6. С. 504.
102. Петров А.А., Гоникберг Г.Г., Дж. Н. Анели, Салазкин С.Н., Выгодский Я.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 2. С. 279.
103. Шитиков А.В., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Султанова В.С., Шакирова А.М. М., 1985. 23 с. – Деп. в ВИНИТИ 11.09.85, № 6632.
104. Султанова В.С., Халилов Л.В., Шитиков А.В., Золотухин М.Г., Панасенко А.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 659.
105. Shitikov A.V., Zolotukhin M.G., Sultanova V.S., Panasenko A.A., Salazkin S.N., Rafikov S.R. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 8. S. 1837.
106. Шитиков А.В., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Истратова С.Р., Гурский Р.Н. М., 1986. 11 с. – Деп. в ВИНИТИ 02.01.86, № 48-В.
107. Федосеенко Н.М., Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 1. С. 137.
108. Беленькая С.К., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1982. 14 с. – Деп. в ВИНИТИ 13.07.82, № 3730.
109. Коршак В.В., Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Федосеенко Н.М. А. с. 507595 СССР // Б.И. 1976. № 11. С. 77.
110. Беленькая С.К., Валямова Ф.Г., Комиссаров В.Д., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1985. 11 с. – Деп. в ВИНИТИ 16.05.85, № 3304.
111. Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Земскова З.Г., Беленькая С.К. А. с. 860483 СССР // Б.И. 1982. № 13. С. 265.
112. Беленькая С.К., Валямова Ф.Г., Панасенко А.А., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1984. 19 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.11.84, № 7352.
113. Беленькая С.К., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1984. 10 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.11.84, № 7351.
114. Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Земскова З.Г., Беленькая С.К. А. с. 860485 СССР // Б.И. 1982. № 13. С. 265.
115. Беленькая С.К., Крайкин В.А., Валямова Ф.Г., Салазкин С.Н., Рафиков С.Р. М., 1984. 24 с. – Деп. в ВИНИТИ 19.12.84, № 8134.
116. Рафиков С.Р., Салазкин С.Н., Земскова З.Г., Беленькая С.К. А. с. 860484 СССР // Б.И. 1982. № 13. С. 265.
117. Салазкин С.Н., Беленькая С.К., Крайкин В.А., Валямова Ф.Г., Рафиков С.Р. М., 1985. 31 с. – Деп. в ВИНИТИ 20.03.85, № 1997.
118. Золотухин М.Г., Фаттахов Р.К., Kovardakov V.A., Egorov A.E., Salazkin S.N., Sultanova V.S., Maslukhov R.V., Khalilov L.M. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 3. S. 533.
119. Zolotukhin M.G., Fattakhov R.K., Kovardakov V.A., Egorov A.E., Salazkin S.N., Sultanova V.S., Maslukhov R.V., Khalilov L.M. // Makromol. Chem. 1993. B. 194. № 3. S. 533.
120. Крайкин В.А., Шитиков А.В., Колосова Т.Н., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 9. С. 1516.

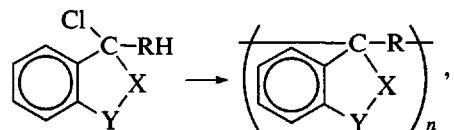
121. Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Беленъкая С.К., Шитиков А.В., Салазкин С.Н. // Пласт. массы. 2000. № 8. С. 35.
122. Крайкин В.А., Беленъкая С.К., Валямова Ф.Г., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1655.
123. Крайкин В.А., Кузнецов С.И., Фаттахов Р.К., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1380.
124. Салазкин С.Н. М., 2004. 123 с. – Деп. в ВИННИТИ 17.03.04, № 449-В2004.

## Aromatic Polymers Based on Pseudoacid Chlorides

S. N. Salazkin

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Using nucleophilic and electrophilic substitution reactions of pseudoacid chlorides as an example, this paper reviews the results of the studies on polycondensation of monomers capable of cyclochain isomerization or tautomerism. Particular emphasis is placed on the synthesis of polyarylenes according to the scheme



where RH is the residue of aromatic polynuclear hydrocarbon, X = O, N-R', and Y = CO, SO<sub>2</sub>. Polycondensation occurring in accordance with this scheme offers a versatile method for obtaining new aromatic polymers: polyarylenephthalides (X = O, Y = CO), polyarylenesulfophthalides (X = O, Y = SO<sub>2</sub>), and polyarylenephthalimidines (X = N-R', Y = CO, R' is aryl). The greatest attention is focused on the polycondensation synthesis of polyarylenephthalides that is governed by the electrophilic substitution mechanism and proceeds via the following basic routes: homocondensation of pseudoacid chlorides (in accordance with the foregoing scheme) and condensation of polynuclear aromatic hydrocarbons with *o*-phthaloyl dichloride or dichlorides of bis(*o*-keto-carboxylic acids). Homocondensation was shown to be the most efficient variant. The basic features of this process were established, and the possibility of controlling the selectivity of synthesis and the molecular mass of the resulting polymers was demonstrated. High-molecular-mass ( $M_w \geq (50-60) \times 10^3$ ) linear amorphous polymers were synthesized which combined thermal stability and chemical resistance with excellent solubility in a variety of organic solvents; their  $T_g$  values were up to 400°C and higher. Polydiphenylenephthalide is distinguished by the combination of high thermal stability and extremely high chemical resistance. Chemical transformations of polydiphenylenephthalide that are not accompanied by the degradation of polymer chains give rise to new valuable polymeric materials.