

DOI: 10.6060/ivkkt.20216407.6325

УДК: 541.64; 547,8; 547,64; 542.953

**РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ
И ПОЛИЭФИРАРИЛЕНИМИДОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ**

Р.М. Кумыков, А.Б. Иттиев, К.В. Бамбетов

Руслан Машевич Кумыков, Абдуллах Биякаевич Иттиев

Лаборатория Биополимеров и синтетических материалов, Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, ул. Тарчокова, 1в, Нальчик, Российская Федерация, 360030

E-mail: kumykov.pga@mail.ru, kbsaa@mail.ru

Кантемир Владимирович Бамбетов

Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Большая Пироговская ул., 2, стр. 4, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: rektorat@sechenov.ru

Рассмотрены достижения в области синтеза ароматических простых полиэфиров и полиэфирариленимидов с использованием нитросодержащих мономеров. Показано, что основными процессами синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров являются реакции ароматического нуклеофильного полинитрозамещения, эффективно используемые для получения полимеров, содержащих простые эфирные группы в основных цепях макромолекул. Установлено, что успешное проведение реакции ароматического нуклеофильного полинитрозамещения с высокими выходами продуктов при умеренных температурах связано с использованием диполярного апротонного растворителя. Показана возможность использования в качестве конденсационных мономеров различных ароматических динитропроизводных мономеров на основе хлораля. Рассмотрены основные пути получения простых ароматических полиэфиров взаимодействием ароматических динитросоединений с бис-фенолами. Показана эффективность активации нитрогрупп в ароматических динитросоединениях электроноакцепторными группами типа карбонильной в пара-положениях к уходящим группам, определяющим легкое протекание реакций замещения. В настоящем обзоре большее внимание уделено рассмотрению последних достижений в области синтеза полиэфирариленимидов, содержащих в основных цепях макромолекул пяти- и шестичленные имидные циклы, чередующиеся с простыми эфирными группами с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения. Установлено, что нитрогруппы, активированные двумя карбонилами, содержащимися в циклических имидах, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения. Показано, что ряд синтетических подходов, разработанных в последние годы, позволяет получать эти полимеры, обладающие высокими термо- и хемостойкостью, оптической проводимостью и электрографическими свойствами, в виде высокомолекулярных растворимых продуктов, легко перерабатываемых в изделия с применением традиционных методов и перспективного метода 3D-печати – метод послойного нанесения расплавленной полимерной нити, с сохранением высоких термических и деформационно-прочностных характеристик. Систематизирована имеющаяся информация о взаимосвязи их структуры и свойств. В рамках данного обзора мы предприняли попытку возможно более широкого распространения путей использования реакции ароматического нуклеофильного полинитрозамещения для получения высокотермостойких полиэфирариленимидов.

Ключевые слова: динитросоединение, бис-фенол, полинитрозамещение, полиэфир, полиэфиримид, полиэфирариленимид, растворимость, термостойкость, эластичность

SYNTHESIS REACTIONS OF AROMATIC POLYETHERS AND POLYARYLENE ETHERIRIMIDES USING NITROUS MONOMERS

R.M. Kumykov, A.B. Ittiev, K.V. Bambetov

Ruslan M. Kumykov, Abdullah B. Ittiev

Laboratory of Biopolymers and Synthetic Materials, Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokova, Tarchokova st., 1v, Nalchik, 360030, Russia

E-mail: kumykov.pga@mail.ru, kbsaa@mail.ru

Kantemir V. Bambetov

First Moscow State Medical University named after I.M. Sechenov, Bolshaya Pirogovskaya st., 2, building 4, Moscow, Russia, 119991

Email rektorat@sechenov.ru

Advances in the synthesis of aromatic polyethers and polyetheraryleneimides using nitrous monomers are considered. It is shown that the main processes for the synthesis of aromatic polymers using nitro-containing monomers are aromatic nucleophilic polynitro substitution reactions, which are effectively used to obtain polymers containing ether groups in the main chains of macromolecules. It was found that the successful implementation of the aromatic nucleophilic polynitrosubstitution reaction with high product yields at moderate temperatures is associated with the use of a dipolar aprotic solvent. The possibility of using various aromatic dinitro derivatives of chloral based monomers as condensation monomers is shown. The main ways of obtaining aromatic polyesters by the interaction of aromatic dinitro compounds with bis-phenols are considered. The activation efficiency of nitro groups in aromatic dinitro compounds by electron-withdrawing groups of the carbonyl type in para positions to leaving groups, which determine the easy course of substitution reactions, is shown. In this review, more attention is paid to the recent advances in the synthesis of polyarylene ethers, containing five and six-membered imide rings alternating with ether groups in the main chains of macromolecules using the nucleophilic polynitro substitution reaction. It was found that nitro groups activated by two carbonyls contained in cyclic imides easily enter nucleophilic substitution reaction. It has been shown that a number of synthetic approaches developed in recent years make it possible to obtain these polymers with high thermal and chemical resistance, optical conductivity, and electrographic properties, in the form of highmolecular weight soluble products. These products are easily processed into products using traditional methods and the promising 3D printing method - method of layer-by-layer deposition of molten polymer filament, while maintaining high thermal and deformation-strength characteristics. Information on the relationship of their structure and properties was systematized. In the framework of this review, we attempted to disseminate the ways of using the aromatic nucleophilic polynitrosubstitution reaction to obtain high temperature resistant polyether arylenimides.

Key words: dinitro compound, bis-phenol, polynitro substitution, polyester, polyetherimide, polyarylene etheririmide, solubility, heat resistance, elasticity

Для цитирования:

Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Бамбетов К.В. Реакции синтеза простых ароматических полиэфиров и полиэфирариленимидов с использованием нитросодержащих мономеров. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 7. С. 4–20

For citation:

Kumykov R.M., Ittiev A.B., Bambetov K.V. Synthesis reactions of aromatic polyethers and polyarylene etheririmides using nitrous monomers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 7. P. 4–20

ВВЕДЕНИЕ

Ароматические простые полиэферы и полиэфиркетоны обладают комплексом ценных свойств, таких как термическая, окислительная, радиацион-

ная, и химическая устойчивость, негорючесть, благодаря которым их используют как конструкционные и электроизоляционные материалы в производстве различных изделий в электро- и радиотехнике, в авиакосмической технике, химическом ма-

шиностроении, строительной, медицинской и легкой промышленности. Традиционный способ получения простых ароматических полиэфиров основан на реакции взаимодействия дорогих дигалогидпроизводных ароматических углеводородов с различными мостиковыми группами между фенильными ядрами с 4,4'-диоксидифенилоксидом или взаимодействием 4,4'-дигалогендифенилоксида с *бис*-фенолами различного строения.

Для создания новых полимеров, сочетающих положительные стороны различных семейств полимеров, в настоящее время широко используют синтез ароматических полиэфиримидов с применением реакций нуклеофильного полинитрозамещения.

Особый интерес исследователей в этом направлении привлекли полиэфирариленимиды – ароматические полимеры, содержащие пяти- и шестичленные имидные циклы в основных цепях макромолекул в сочетании с простыми эфирными группами [1]. Интерес этот объясняется комплексом ценных, иногда уникальных физико-химических и механических свойств, которыми обладают эти полимеры и материалы на их основе [2-9]. Вместе с тем, известным полиэфирариленимидам присущ ряд существенных недостатков: синтез полиэфирариленимидов осуществляют двухстадийным методом: на первой стадии синтезируется полиамидокислота (ПАК), которая на второй стадии подвергается термической (предварительно нанесенный из раствора на подложку) по многостадийному режиму нагрева (от 80 до 300 °С) в течение длительного времени или каталитической циклодегидратации. Технологичность такого способа применения для конкретных случаев очевидна (лакировка и эмалирование проводов различного сечения, отверждение высокотермостойких композиций, защита печатного монтажа от влаги и воздуха, производство пленок малой толщины (до 200 мкм).

Однако высокотермоморозостойкие пленочные материалы на основе известного поли(дифенилоксид)-пиромеллитимида не пригодны для создания полиимидного термопласта, так как в процессе термической циклодегидратации ПАК выделяются вода и множество других побочных продуктов. Кроме того, установлено [10], что такой способ циклизации ПАК параллельно с имидизацией сопровождается образованием разнообразных структур полиимидного типа, которые становятся неотъемлемой составляющей конечного полиэфиримида [10, 11].

Эти структуры термически неустойчивы и первыми подвергаются деструкции при повышенных температурах, выделяя оксиды углерода и воду,

что является причиной заметной пористости полиэфиримидных пленок [12]. Эти данные позволяют утверждать, что препреговые технологии не могут быть использованы для получения полиэфиримидополуфабрикатов. Получение полимерных композиционных материалов путем термической циклодегидратации пленок ПАК не позволяет получить материалы высокого качества (из-за их пористости), пригодных для технологий, используемых для изготовления авиационных конструкций летательных аппаратов (метод совместного прессования пленок и тканевого материала: стеклоткань, органо- и углеродное волокно) [12].

Полиэфиримиды, пригодные для изготовления сложных конструкций летательных аппаратов, следует синтезировать из мономеров, которые изначально содержат имидные циклы, что позволит решить многие проблемы, возникающие при двухстадийном методе синтеза [12-14]. Введение простых эфирных связей в макромолекулы полиимида дает возможность полиимидам обладать достаточной эластичностью, чтобы подвергаться переработке известными способами, характерными для термопластов [13]. Именно эта способность полиэфиримидов позволяет в дальнейшем использовать их для изделий авиакосмической техники и в других отраслях промышленности.

Одним из наиболее перспективных и вместе с тем наименее освоенных методов получения полиэфирариленимидов с удовлетворительными термическими и эксплуатационными характеристиками является одностадийный синтез этих полимеров – взаимодействием динитросодержащих мономеров с *бис*-фенолами [15-18].

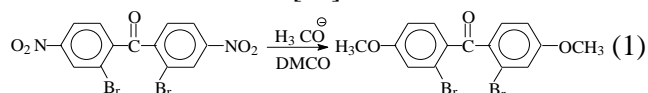
Такая методика позволяет получать полимеры за короткое время и без образования побочных продуктов [15-18]. В процессе изучения синтеза и исследования свойств полиэфирариленимидов были получены обширные знания о влиянии химического строения на эксплуатационные свойства материалов, а также разработаны новые методы, уменьшающие возможность протекания побочных реакций [15-18].

В обзоре отражены результаты исследований за последние несколько лет по синтезу и исследованию свойств конденсационных ароматических полиэфиров, полиэфиркетонов и полиэфирариленимидов на основе ароматических динитросодержащих мономеров и *бис*-фенолов с применением реакций нуклеофильного полинитрозамещения.

I. Реакции синтеза полиэфиров и полиэфиркетонов с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения.

Разработка новых способов получения ароматических простых полиэфиров и полиэфиркетонов поликонденсационными методами с использованием доступных недорогих мономеров и малотоксичных растворителей в комплексе повышает технологичность процесса и понижает себестоимость конечных продуктов. Одним из путей удовлетворения этих требований является использование реакции нуклеофильного полинитрозамещения. В качестве сомономеров *бис*-фенолам нужно использовать простейшие ароматические динитропроизводные хлорала.

Реакции нуклеофильного замещения ароматических нитрогрупп известны достаточно давно. Однако применению реакций нитрозамещения в дальнейшем уделялось очень мало внимания, но после успешного проведения Гарвиным реакции взаимодействия 2,2-дибром-4,4'-динитробензофенона с метокси-ионом [19]:



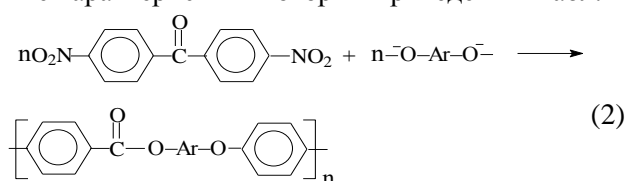
которая протекала почти количественно, указывая на большую реакционную способность нитрогрупп по сравнению с атомами брома, стало понятно, что эта реакция перспективна.

Более высокие скорости реакции, обнаруженные в случае нитрогрупп по сравнению с бромидными группами, объясняются более высокой электрофильностью углеродных атомов, у которых протекает замещение, поскольку нитрогруппа – более сильный акцептор электронов по сравнению с бромом.

Эффективность активации нитрогрупп карбонильными «мостиками» или другими электроно-

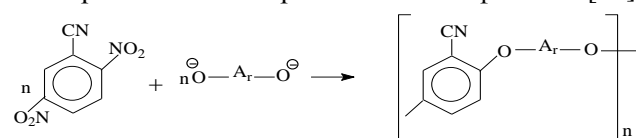
акцепторными группами предопределила принципиальную возможность использования процессов нуклеофильного ароматического полинитрозамещения для получения полиэфиркетонов [15].

В работах [20, 21] впервые показано, что реакции нитрозамещения протекают достаточно количественно для распространения их на синтез высокомолекулярных ароматических простых полиэфиркетонов; при взаимодействии 4,4'-динитробензофенона с *бис*-фенолами были получены различные ароматические полиэфиркетоны, отдельные характеристики которых приведены в табл. 1.



Реакции полинитрозамещения были использованы для получения полиэфиркетонов и другими авторами [22].

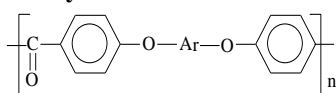
Вследствие сильного активирующего действия нитрильных групп, две нитрогруппы в положениях 2,4 и 2,6 – динитробензонитрилах легко вступают в реакции замещения; это позволило получить высокомолекулярные простые ароматические полиэфиры, содержащие нитрильные заместители, в результате взаимодействия динитробензонитрилов с солями различных *бис*-фенолов [23].



Некоторые характеристики синтезированных полиэфиров приведены в табл. 2.

Таблица 1

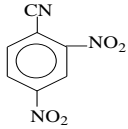
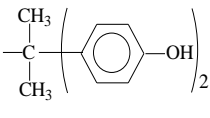
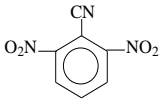
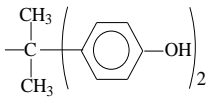
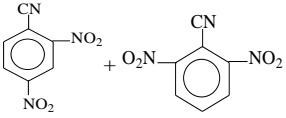
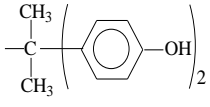
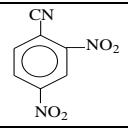
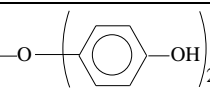
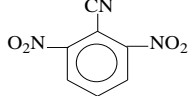
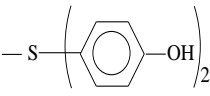
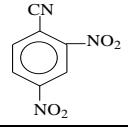
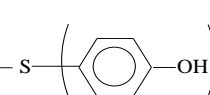
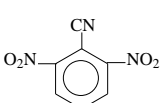
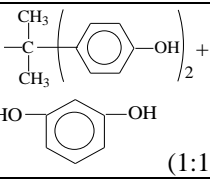
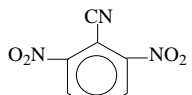
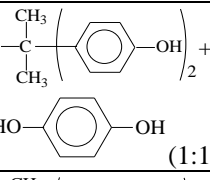
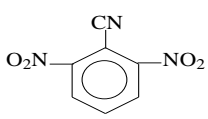
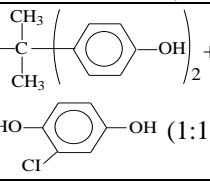
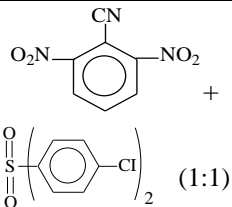
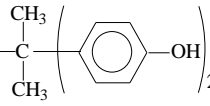
Полиэфиркетоны, полученные реакцией нитрозамещения общей формулы
Table 1. Polyetherketones obtained by the nitro substitution reaction of the general formula:



-Ar-	Температура поликонденсации	Растворитель	$\eta_{\text{прив.}}$ в НП, дл/г	$T_{\text{пл.}}$ полимера, °С	$T_{10\%}$, °С
	70 °С	ДМСО/толуол	1,32	236-255	550
	70 °С	ДМСО/толуол	1,07	201-228	537
	70 °С	ДМСО/толуол	1,17	196-221	519

Таблица 2

Условия синтеза и некоторые характеристики полиэфиров на основе динитросоединений и бис-фенолов
Table 2. Synthesis conditions and some characteristics of polyesters based on dinitro compounds and bis-phenols

Динитросоединения	Бис-фенолы	Условия реакции			Термические характеристики полимеров		
		Растворитель/Т, °С	Выход, %	η , дл/г	Т _{ст.} , °С*	Т ₁ , °С**	
						Воздух	N ₂
1	2	3	4	5	6	7	8
		ДМСО /115	81	0,68	141	430	430
		ДМСО /145	75	0,51	173	385	420
 (1:1)		ДМСО /140	89	0,60	160	420	425
		ДМСО /140	70	0,24	136	360	380
		ДМСО /115	75	0,40	147	450	450
		ДМСО /115	85	0,32	134	450	450
	 (1:1)	ДМСО /115	75	0,34	155	390	400
	 (1:1)	ДМСО /114	-	0,55	176	415	430
	 (1:1)	ДМСО /115	88	0,50	174	430	410
 (1:1)		ДМСО /150	91	0,38	178	430	420

Примечания: *Температура стеклования, определенная методом ДСК, **Температура потери 1% массы, определенная методом ТГА
Notes: * Glass transition temperature determined by DSC, ** Temperature of 1% mass loss, determined by the TGA method

Большинство полученных нитрилзамещенных полиэфиров растворимо в хлорированных растворителях; из их растворов получены прочные и эластичные пленки. Высокие температуры стеклования и термодеструкции полиэфиров обусловлены ароматичностью этих полимеров и высокой полярностью нитрильных групп.

II. Реакции синтеза полиэфирариленимидов с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения

Второе большое семейство полимеров, получаемых с применением процессов полинитрозамещения – ароматические полиэфирариленимиды, содержащие пяти- и шестичленные имидные циклы.

Для создания новых полимеров, сочетающих положительные свойства различных семейств полимеров, в настоящее время широко используют синтез полигетероариленов, содержащих имидные циклы в сочетании с простыми эфирными группами с применением реакции нуклеофильного ароматического полинитрозамещения. Такие семейства полимеров можно получить взаимодействием динитроариленимидов с *бис*-фенолами различного строения.

Успешное проведение реакции ароматического полинитрозамещения связано с использованием диполярных апротонных растворителей; использование диполярных апротонных растворителей в общем случае является необходимым условием получения продуктов с высокими выходами при умеренных температурах.

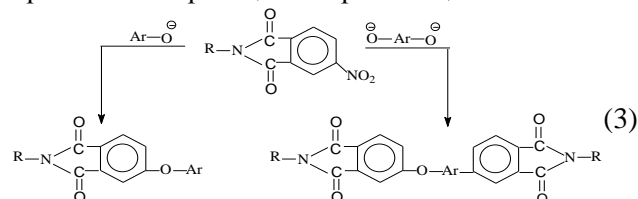
Получению растворимых и плавких полиэфирариленимидов с улучшенной перерабатываемостью в изделия и удовлетворительными эксплуатационными характеристиками предшествовал синтез ряда исходных динитросоединений, содержащих полностью циклизованные пяти или шестичленные имидные фрагменты [15]. В общем динитроариленимиды были получены взаимодействием диаминоариленов с двумя молями диангида 3-нитрофталевого или диангидрилов 3- (или 4-) нитронафталевого кислот.

В данном обзоре рассмотрим более подробно методы получения и некоторые характеристики наиболее промышленно перспективных полиэфирариленимидов.

III. Реакции синтеза полиэфирфталимидов с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения

Согласно работам [24, 25], нитрогруппы, активированные двумя карбонилами, вступают в реакции нуклеофильного замещения; в частности,

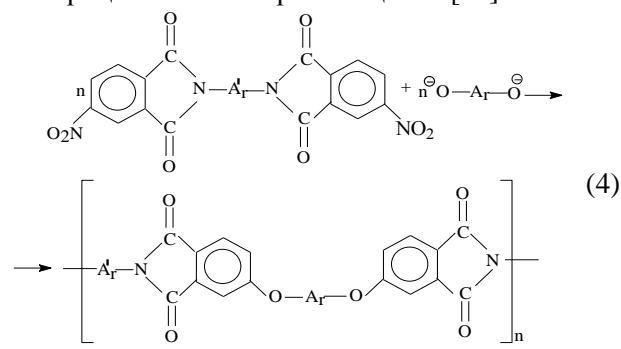
эффективна активация нитрогрупп двумя карбонилами, содержащимися в циклических имидах. Так, N-замещенные 3- и 4-нитрофталимиды были превращены в *моно*- и *бис*-эфиримиды путем взаимодействия с различными *моно*- и *бис*-фенолятами с применением реакции нитрозамещения:



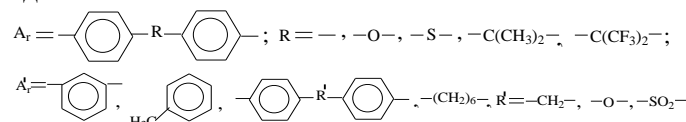
Рассматриваемые реакции нитрозамещения необходимо проводить при полном отсутствии воды, поскольку N-замещенные нитрофталимиды легко дезактивируются в результате гидролиза и раскрытия цикла. Безводные растворы феноксидных солей могут быть получены из гидрида натрия и соответствующих фенолов, либо азеотропной дегидратацией водных феноксидных солей в системе диметилсульфоксид – толуол аналогично приемам, применяемым в синтезе полисульфонов.

Синтез эфиримидов осуществляется в мягких температурных условиях (25-60 °С), протекает достаточно быстро (время реакции варьируется от 5 мин до 2-х ч) и приводит к получению целевых продуктов с высокими выходами (> 90%) [26].

Высокие выходы *бис*-эфиримидов предопределили возможность распространения реакции, представленной схемой (3), на синтез полимеров, т.е. получение полиэфиримидов с применением процесса полинитрозамещения [26].



где



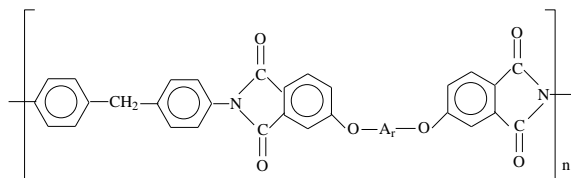
Синтез полиэфирфталимидов с применением процесса полинитрозамещения проводили в условиях [18] при полном отсутствии влаги [17-22]. Условия синтеза полиэфиримидов на основе ди-

нитрофталимида – производного 4,4'-диаминодифенилметана и 3-нитрофталевого ангидрида – приведены в табл. 3 наряду с некоторыми характеристиками полиэфирфталимидов.

В аналогичных или близких условиях были получены полиэфиримиды на основе других динитрофталимидов; некоторые характеристики синтезированных полимеров представлены в табл. 4 и 5.

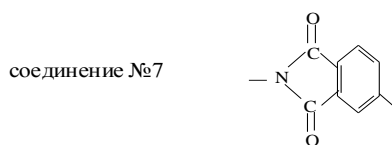
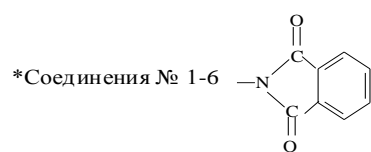
Таблица 3

Условия синтеза и некоторые характеристики полиэфирфталимидов общей формулы [19-22]
Table 3. Synthesis conditions and some characteristics of polyetherphthalimides of the general formula [19-22]:



Соединение	-Ar-	Условия синтеза			η, дл/г	Выход, %
		Растворитель	Т, °С	Время, ч		
1	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО	40	1,0	0,28	91**
2	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО/толуол	40	1,0	0,39	91
3	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	То же	40	22,0	0,56	-
4	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМФА	50	2,0	0,43	-
5	n-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО	40	0,5	0,36	98***
6	n-C ₆ H ₄ -C(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО	50	1,0	0,19	
7	n-C ₆ H ₄ -C(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО/толуол	60	17,0	0,42	

Примечания (Note):

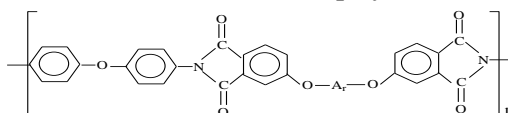


**Т_с = 230 °С, Т_{дест.} = 380 °С

***Т_{дест.} = 400 °С

Таблица 4

Условия синтеза и некоторые характеристики полиэфиримидов общей формулы [19-22]
Table 4. Synthesis conditions and some characteristics of the polyetherimides of the general formula [19-22]:



Соединение	-Ar-	Условия синтеза			η, дл/г	Выход, %	Тс/Т _{дест}
		Растворитель	Т, °С	Время, ч			
1	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО/толуол	45	0,25	0,61	97	-
2	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	То же	40	17	0,33	89	226-385
3	m-C ₆ H ₄ -	ДМФА	60	1	0,18	100	226-391
4	p-C ₆ H ₄ -	ДМСО	50	1	0,45	76	237-430
5	n-C ₆ H ₄ -S-C ₆ H ₄ -n	ДМАА	60	1	0,37	100	234-410
6	n-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -n	ДМФА	60	1,0	0,80	100	239-400
7	n-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО	50	0,8	0,60	95	277-380
8	n-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -n	ДМСО/толуол	55	14	0,41	94	196-420
9	n-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -n	ДМФА	60	1	0,44	96	215-384

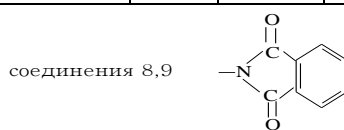
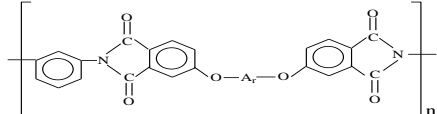
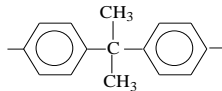
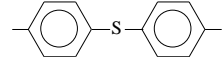
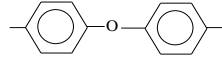
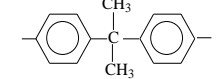
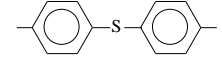
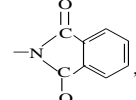
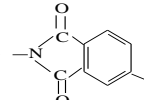


Таблица 5

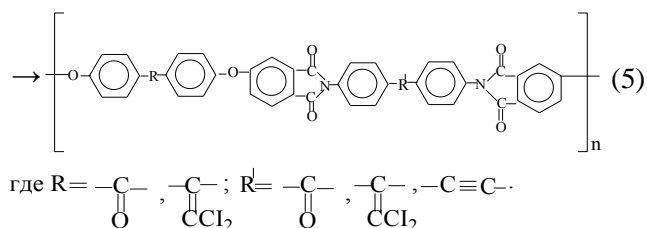
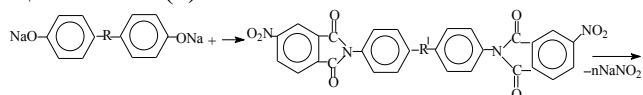
Условия синтеза и некоторые характеристики полиэфиримидов общей формулы [19-22]
 Table 5. Synthesis conditions and some characteristics of the polyetherimides of the general formula [19-22]:



Соединение	-Ar-	Условия синтеза			η , дл/г	Выход, %	Тс/Тдест
		Растворитель	Т, °С	Время, ч			
1		ДМСО/толуол	55	5,25	0,23	87	227
2		ДМАА	60	1	0,16	100	209
3		ДМАА	60	1	0,22	95	232
4		ДМФА	70	2,5	0,29	82	227
5		ДМАА	60	1	0,10	80	-

Примечания (Note): *Соединения 1-3 , соединения 4,5 

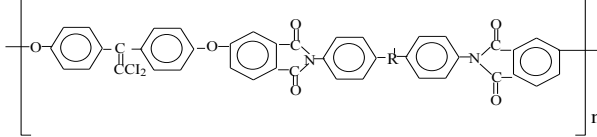
Большой интерес представляют и реакции полиэфирфталимидов [17, 18, 27, 28] на основе бис-(нитрофталимид)ариленов, содержащих центральные дихлорэтиленовые, кетонные и ацетиленовые группы с бис-фенолятами – производными хлораля, протекающие в соответствии со следующей схемой (5):



Условия синтеза полиэфирфталимидов на основе динитрофталимидов, содержащих дихлорэтиленовые группы, наряду с некоторыми их характеристиками, приведены в табл. 6.

Таблица 6

Условия синтеза и некоторые характеристики полиэфирфталимидов на основе динитрофталимидов, содержащих дихлорэтиленовые группы общей формулы
 Table 6. Synthesis conditions and some characteristics of polyetherphthalimides on the basis of dinitrophthalimides containing dichlorethylene groups of the general formula:



-R-	Растворитель	Т _{реакции} , °С	Время реакции, °С	$\eta_{\text{прив.}}$, дл/г МП, 25°С	Т _{разм.} , °С	Т _{дест.} , °С	КИ, %	Пред. удл., %	Предел прочн. при изгибе, МПа
$\text{--C(=O)CCl}_2\text{--}$	ДМСО/толуол	60	1	0,77	250	460	61,0	89,0	152,3
--C(=O)O--	ДМСО/толуол	60	1	0,69	277	490	45,3	96,4	148,7
$\text{--C}\equiv\text{C--}$	ДМСО/толуол	60	1	0,64	270	470	47	91,7	145,9

Следует отметить, что дихлорэтиленовые группы могут содержаться как в диаминных, так и в ангидридных остатках динитросоединений.

В аналогичных условиях были получены полиэфирфталимиды на основе синтезированных динитрофталимидов, содержащих кетонные группы; некоторые характеристики полученных полимеров приведены в табл. 7.

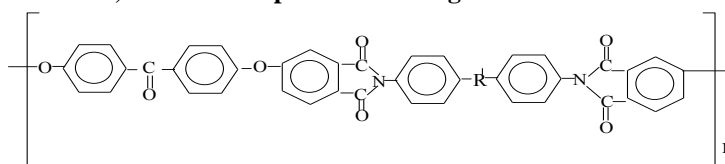
В целом реакции полинитрозамещения быстро протекают даже в сравнительно мягких условиях; при использовании диполярных апротонных растворителей или их смесей с толуолом образуются сравнительно высокомолекулярные полимеры (M_w до $123 \cdot 10^3$, M_n до $23 \cdot 10^3$) [19]. Наиболее часто используемыми растворителями являются диметилсульфоксид + толуол и диметилацетамид, причем выбор растворителя определяется методом получения безводного бис-фенолята.

Реакционная способность используемых динитрофталимидов определяется, в первую очередь, положением (3 или 4) нитрогрупп, а не природой ариленового остатка. Динитросоединения, содержащие нитрогруппы в положении 3, более реакционноспособны по сравнению с системами, содержащими нитрогруппы в положении 4 [17]. Как следствие, синтез полиэфирфталимидов с использованием динитрофталимидов, содержащих нитрогруппы в положении 4, проводят при более высоких температурах и в течение большего времени. Фактором, влияющим на скорость реакции, является и скорость растворения мономеров; это определяет возможность образования сравнительно высокомолекулярных полимеров даже при некотором отклонении от эквимоларности мономеров. Низкая растворимость бис-фенолятов (или низкая скорость их растворения) может быть приравнена к медленному дозированию этих мономеров в зону реакции.

Таблица 7

Условия синтеза и некоторые характеристики полиэфирфталимидов на основе динитрофталимидов и 4,4'-диоксибензофенона общей формулы

Table 7. Synthesis conditions and some characteristics of polyetherphthalimides based on dinitrophthalimides and 4,4'-dioxibenzophenone of the general formula:



-R-	Растворитель	$T_{реакции}, ^\circ C$	Время реакции, ч	$\eta_{прив.}, \text{дл/г МП, } 25^\circ C$	$T_{разм.}, ^\circ C$	$T_{дест.}, ^\circ C$	КИ, %	Пред. удл., %	Предел прочн. при изгибе, МПа
$\begin{array}{c} -C- \\ \\ CCl_2 \end{array}$	ДМСО/ толуол	60	1	0,71	280	480	56,1	81,0	149,3
$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	ДМСО/ толуол	60	1	0,63	295	500	42,0	93,0	149,7
$-C \equiv C-$	ДМСО/ толуол	60	1	0,58	287	480	44,0	89,1	146,0

Для повышения растворимости мономеров синтез целесообразно проводить при повышенных температурах, однако в ряде случаев найдено, что увеличение температуры и продолжительности реакции приводят к получению более низкомолекулярных продуктов [17, 18]; возможно, это – результат протекания побочных реакций с нитрит-ионом [9, 17], выделяющимся в процессе полинитрозамещения. Как следствие, для реакций, протекающих с участием 3,3'-динитрофталимидов, оптимальной

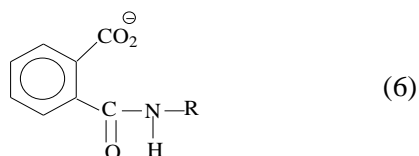
температурой является $50^\circ C$, а для реакций с участием 4,4'-динитрофталимидов – на $10^\circ C$ выше [17, 18].

Увеличение концентрации мономеров в общем случае способствует образованию более высокомолекулярных полиэфирфталимидов, однако при достижении очень высоких (~50%) концентраций скорости растворения исходных веществ уменьшаются – вследствие насыщения и увеличения вязкости, что также замедляет процесс полинитрозамещения. Наиболее часто используемый

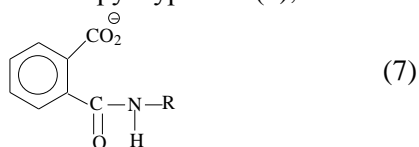
концентрационный интервал составляет 20-25% [17, 18].

В ряде случаев после завершения процессов синтеза полиэфирфталимидов в реакционные смеси вводили феноксид натрия или 4-метилфеноксид натрия с целью замещения концевых нитрогрупп и увеличения термостойкости целевых полимеров. При этом тщательный контроль за ходом процессов с целью уменьшения вклада обменных реакций фенолов с диарилэфирными группами [17, 18-26], уменьшающих молекулярную массу полимеров, важен.

По аналогии с синтезом моно- и бис-эфиримидов реакции синтеза полиэфирфталимидов с применением процесса полинитрозамещения особенно чувствительны к наличию влаги в реакционной системе. Влага, оставшаяся после образования бис-фенола, а также содержащаяся в реагентах или растворителях, приводит к плохой воспроизводимости результатов и формированию низкомолекулярных полимеров. Последние атакуют имидные циклы в мономерах и в образовавшихся полимерах; в результате раскрытия цикла образуется амидокислота [27],

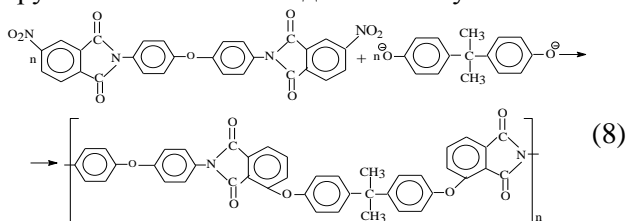


нарушающая стехиометрию в процессе синтеза полимеров и вызывающая остановку роста цепи, поскольку нитрогруппа в ней недостаточно активирована для вступления в реакцию замещения [26, 27]. Наличие гидроксидного иона открывает также возможность образования структур типа (7),



гидроксильная группа в которых уже не ведет себя как нуклеофил.

Влияние влаги на процесс синтеза полиэфирфталимидов было продемонстрировано на примере синтеза полимеров, протекающего в соответствии со схемой 8, путем прибавления контролируемого количества воды в систему.

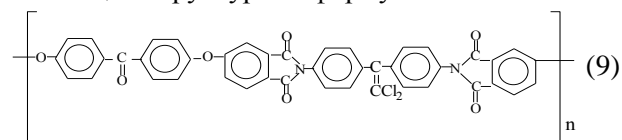


Оказалось, что проведение процесса в максимально сухой системе в среде диметилсульфоксида приводит к образованию полимера с $[\eta]$ не меньшей 0,44 дл/г, тогда как добавление 0,03% воды (30 мол.%) – к получению полимера с $[\eta] = 0,18$ дл/г [17].

Исследование полиэфирфталимидов методом гель-проникающей хроматографии показало, что они характеризуются широким молекулярно-массовым распределением (ММР), что также может быть связано с присутствием воды в реакционных смесях. Этот фактор может определять наличие «раскрытых» циклов в цепях и на концах макромолекул, что открывает возможность образования при переработке сильных карбоновых кислот.

Полиэфирфталимиды в большинстве своем аморфны; это обстоятельство в сочетании с асимметричностью строения их макромолекул и содержанием в последних большого количества простых эфирных связей определяет растворимость полимеров в таких растворителях, как хлорированные углеводороды, фенолы и диполярные апротонные растворители. Еще одной особенностью полиэфирфталимидов, наглядно иллюстрируемой данными, приведенными в табл. 3-5, является значительное различие между температурами стеклования и деструкции этих полимеров, что определяет возможность их переработки в изделия методом литья под давлением или методом 3D-печати. Материалы на основе полиэфирфталимидов характеризуются высокими деформационно-прочностными показателями. Некоторые характеристики полиэфиримидных пленок, полученных из растворов, а также литьевых материалов на их основе, приведены в табл. 8.

В ряду ароматических полиэфирфталимидов наибольший интерес с позиции доступности исходных соединений, перерабатываемости, деформационно-прочностных характеристик материалов на его основе представляет полиэфиримид, отвечающий структурной формуле



Этот полиэфирфталимид, исходными веществами которого являются 3-нитрофталевоый ангидрид, 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-аминофенил)этилен и 4,4'-диоксибензофенон, является самым перспективным для промышленного производства.

Некоторые характеристики данного полиэфирфталимида приведены в табл. 7 и 8.

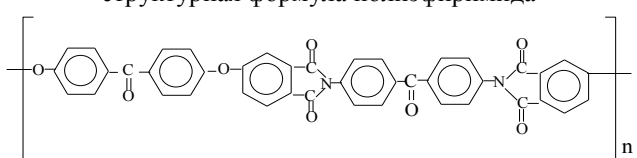
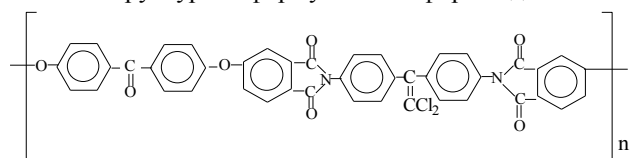
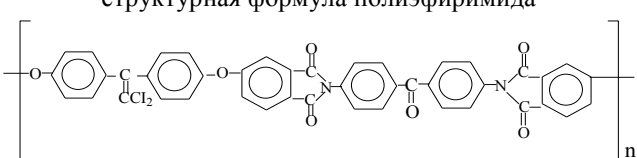
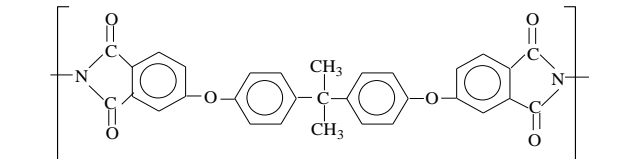
Его отличительными достоинствами являются возможность хорошей перерабатываемости на стандартном оборудовании [26], высокие прочность на разрыв и модуль упругости [17, 18], хорошая сохранность механических свойств при повышенных температурах [26-28], ценные электрические свойства, оставшиеся стабильными в широком интервале температур и частот [26-28]. Материал отличают высокая огнестойкость [17, 18, 26-28] и низкая плотность дыма. По последнему показателю он превосходит все известные термопласты [26-28]. Полиэфирфталимид устойчив к действию растворителей [17, 18, 26-28] и характеризуется высокой хемостойкостью [17, 18, 26-28].

Этот полиэфирфталимид не уступает, а по некоторым характеристикам превосходит полиэфиримид, исходными веществами для которого являются 3-нитрофталевый ангидрид, *n*-фенилендиамин и бисфенол А, выпускаемый фирмой «General Electric» (США) под названием «Ultem[®]» [26]. «Ultem[®]» - один из лучших инженерных термопластов, известных на сегодняшний день [26-28]. Сравнительная характеристика этого полиэфирфталимида с полиэфирфталимидом на основе 3-нитрофталевого ангидрида, 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-аминофенил)этилена и 4,4'-диоксифенона приведена в табл. 8.

Таблица 8

Механические характеристики и кислородные индексы (КИ) материалов на основе полиэфирфталимидов, полученных реакцией полинитрозамещения [17,18]

Table 8. Mechanical characteristics and oxygen indices (CI) of materials based on polyetherphthalimides obtained by the reaction of polynitrosubstitution [17,18]

[η], дл/г	Предел текучести, МПа	Удлин. при пределе текучести, %	Пред. напряжение, МПа	Пред. удлинение, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Теплостойкость, °С	КИ
структурная формула полиэфиримида								
								
0,49	108,4	6,5	-	-	-	-	219	
0,71	114,7	7,8	-	-	146,7	3490	223	49
структурная формула полиэфиримида								
								
0,38	109,8	7,2	86,1	85	148,2	3354	214	57
структурная формула полиэфиримида								
								
0,36	107,3	8,2	-	94	149,5	3287	228	62
структурная формула полиэфиримида								
								
-	105	60-80	-	-	145	3300	210	47

Уникальные свойства рассмотренных полиэфирфталимидов, в частности, возможность их использования для получения изделий сложной конфигурации, позволяют успешно применять их в качестве конструкционных материалов в электротехнике, в аэрокосмической промышленности, в судостроении и на транспорте, в том числе для изготовления деталей в автомобильной промышленности [26, 28]. Кроме того, полиэфиримиды можно использовать в качестве термостойких клеев [26, 28], покрытий и пленок для электронной промышленности [26, 28], пенопластов теплоизоляционного и вибродемпфирующего назначений [26, 28].

В целом полиэфиримиды привлекли внимание потребителей и, согласно работам [11, 17, 18-22, 26-28], являются значительным достижением химии и технологии конденсационных полимеров.

IV. Реакции синтеза полиэфирнафтилимидов с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения.

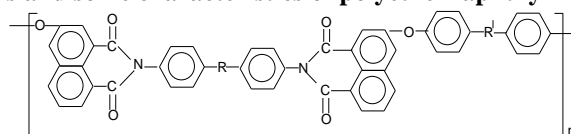
Представляет большой интерес и синтез полиэфирнафтилимидов, содержащих шестичлен-

ные имидные циклы. Высокая степень циклизации исходных динитронафтилимидов, которая объясняется легкостью замыкания термодинамически выгодного нафталимидного цикла, делает их незаменимыми исходными соединениями для синтеза полиэфирнафтилимидов. Полиэфирнафтилимиды обладают лучшей гидролитической и термической стабильностью по сравнению с полиэфирфталимидами [27, 28]. В то время как пятичленные имидные циклы оказываются весьма неустойчивыми к действию различных нуклеофильных агентов (к примеру, аминов) и легко раскрываются под действием и спиртовых, и водных щелочей, шестичленные имиды устойчивы даже при нагревании с растворами едких щелочей [27-29].

Большая стабильность полиэфирнафтилимидов обусловлена меньшей напряженностью шестичленного цикла [26-30], а также меньшими величинами положительных зарядов на углеродных атомах карбонильных групп нафтилимидных циклов [29].

Таблица 9

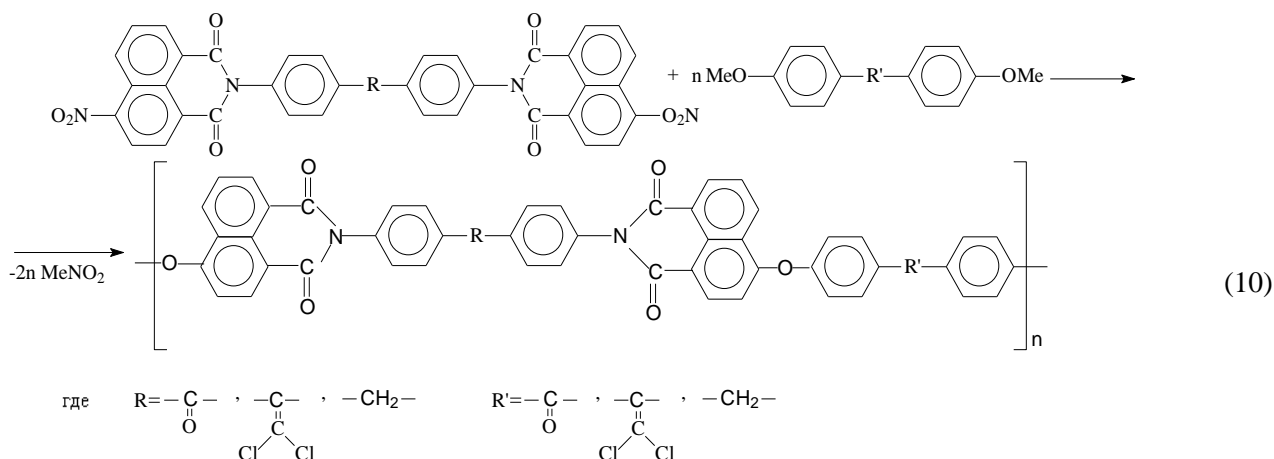
Условия синтеза и некоторые характеристики полиэфирнафтилимидов общей формулы
Table 9. Synthesis conditions and some characteristics of polyethernaphthylimides of the general formula:



-R-	-R'-	Растворитель	Время реакции, ч	Температура реакции, °С	$\eta_{пр.}$, дл/г	Тразм., °С	T 10%, °С	КИ, %
$\begin{array}{c} -C- \\ \\ CCl_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ CCl_2 \end{array}$	ДМСО	2	75	0,62	215	480	56,5
$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ CCl_2 \end{array}$	ДМСО	2	75	0,57	240	510	44,0
-CH ₂ -	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ CCl_2 \end{array}$	ДМСО	2	75	0,58	245	510	45,8
$\begin{array}{c} -C- \\ \\ CCl_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	ДМСО/толуол	2	75	0,59	245	520	44,0
$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	ДМСО/толуол	2	75	0,47	290	530	34,0
-CH ₂ -	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	ДМСО/толуол	2	75	0,51	270	510	38,4

Авторами [31] осуществлена реакция взаимодействия aromatic бис-фенолов, содержащих дихлорэтиленовые, карбонильные и метиле-

новые «мостики» с динитронафтилимидариленами, являющимися также производными хлораля, по следующей схеме:



Синтез полиэфирнафтилимидов был осуществлен взаимодействием бис(нитронафтилимид)ариленов с бис-фенолами в мягких условиях в среде диметилсульфоксида или смеси диметилсульфоксид - толуол при температуре 75 °С в течение 2 ч в абсолютно сухой среде.

Условия синтеза и некоторые характеристики синтезированных полиэфирнафтилимидов приведены в табл. 9.

Полученные полимеры хорошо растворялись в органических растворителях (N-метил-2-пирролидоне, диметилформамиде, диметилацетамиде, тетрагидрофуране, дихлорэтаноле).

Температуры размягчения полимеров, согласно данным термомеханического анализа (ТМА), составляют 215-290 °С, а температуры начала разложения (10% потери массы, согласно данным динамического термогравиметрического анализа) составляют 480-530 °С.

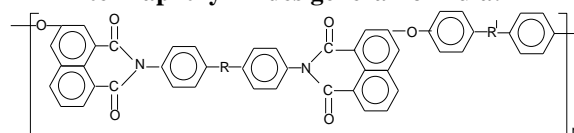
Механические характеристики материалов на основе полиэфирфталимидов, полученных реакцией полинитрозамещения, приведены в табл. 10.

Как видно (табл. 10), полученные пленки характеризуются умеренными значениями прочности на разрыв ($\sigma_p = 130-114$ МПа) и разрывного удлинения ($\epsilon_p = 17-21\%$). Термостарение пленок на воздухе в течение 1000 ч при температуре 250 °С, граничащей с областью размягчения этих полимеров (~ 280 °С), не привело к существенной потере прочностных характеристик пленок; более того, термостарение пленок полиэфирнафтилимидов, содержащих дихлорэтиленовые группы, приводило к некоторому возрастанию их разрывной прочности. Величины разрывных удлинений пленок несколько уменьшились в результате термостарения (табл. 10), что может быть связано с процессами «сшивания» полимера – в частности, за счет 1,1-дихлорэтиленовых группировок, а также отверждаться по двойной связи: $>\text{C}=\text{CCl}_2$.

Таблица 10

Некоторые характеристики пленок на основе полиэфирнафтилимидов общей формулы

Table 10. Some characteristics of films based on polyester naphthylimides general formula:



-R-	-R'-	Исходные прочностные характеристики при 25 °С		Прочностные характеристики после термостарения в течение 1000 ч при 250 °С	
		δ_p , МПа	ϵ_p , %	δ_p , МПа	ϵ_p , %
$-\text{C}(=\text{O})-$	$-\text{C}(=\text{O})-$	130	21	132	21
$-\text{C}(=\text{O})-$	$-\text{C}(=\text{O})\text{CCl}_2-$	120	19	122	18
$-\text{C}(=\text{O})\text{CCl}_2-$	$-\text{C}(=\text{O})\text{CCl}_2-$	114	19	116	17

Особенностью рассмотренных полиэфирнафтилимидов является значительная разница между температурами интенсивной деструкции и температурами размягчения, что определяет возможность их переработки в изделия методом литья под давлением и методом 3D-печати.

Анализ огнестойкости полиэфирнафтилимидов показывает, что наибольший кислородный индекс (КИ) у полимеров, где в макромолекулах содержится больше дихлорэтиленовых фрагментов, а наименьший кислородный индекс у полимеров с большим содержанием кислорода (табл. 9, 10).

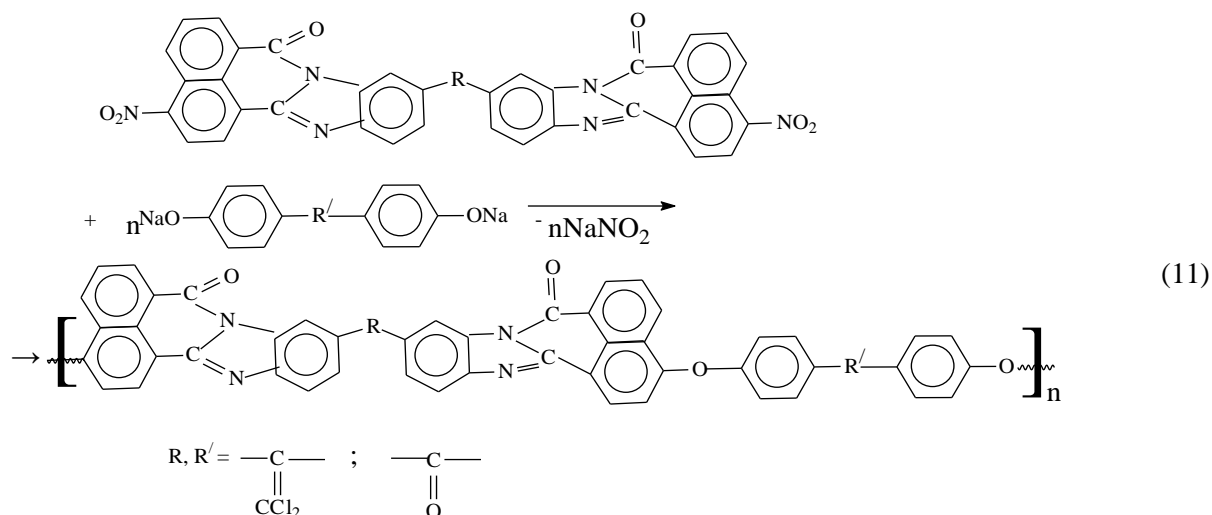
Уникальные свойства синтезированных полиэфирнафтилимидов позволяют применять их в качестве конструкционных материалов в электротехнике, электронике, в аэрокосмической промышленности.

V. Реакции синтеза полиэфирнафтоиленбензимидазолов с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения

Авторами [31] осуществлен синтез полиэфирнафтоиленбензимидазолов в мягких температурных условиях (70-80 °С) в среде ДМСО/толуол

в течение 2 ч и при полном отсутствии воды. Полученные полимеры хорошо растворялись в органических растворителях (N - МП, ДМФА, ДМАА, ТХЭ, ДХЭ).

Синтез полиэфирнафтоиленбензимидазолов осуществляли в соответствии со схемой (11):



Оптимальные условия синтеза подобных полиэфиргетероариленов с применением реакций нуклеофильного полинитрозамещения авторами были определены в ранее опубликованных работах [10, 15-18]. Оптимальной температурой было определено 70 °С, продолжительность реакций 2 ч при концентрации каждого из мономеров 0,25 моль/л в абсолютно сухой среде.

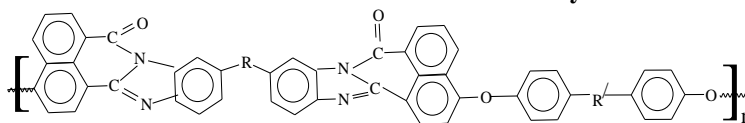
Условия синтеза и некоторые характеристики полученных полиэфирнафтоиленбензимидазолов приведены в табл. 11.

Полученные полимеры хорошо растворялись в амидных диполярных апротонных растворителях и имели сравнительно высокие вязкостные характеристики (0,71-0,92 дл/г).

Таблица 11

Условия синтеза и некоторые характеристики полученных полиэфирнафтоиленбензимидазолов общей формулы

Table 11. Synthesis conditions and some characteristics obtained by PENBI of the general formula:



-R-	-R'-	Растворитель	Температура, °С	Время, ч	$\eta_{\text{прив.}}$, дл/г, N-МП, 25 °С	Тразм., °С	Тдестр., °С	КИ, %
$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	ДМСО/ толуол	70	2	0,92	250	510	62
$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	ДМСО/ толуол	70	2	0,78	263	520	45,3
$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	ДМСО/ толуол	70	2	0,76	260	520	44,7
$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	ДМСО/то- луол	70	2	0,71	295	550	38,3

Методом ДСК было изучено термическое поведение полимеров, содержащих дихлорэтиленовые группы при температурах 25-450 °С в течение 2-5 ч. Образцы, содержащие дихлорэтиленовые фрагменты, давали интенсивный экзотермический пик с максимумом в области 250 °С, вызванный протеканием реакции «сшивки». Следует отметить, что в результате такой термообработки пленки, содержащие 1,1-дихлорэтиленовые группы, при изотермическом термостарении при температурах более 300 °С претерпевают заметные потери массы, причем выделяется при этом хлороводород, но при этом они не теряют растворимость и плавкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К.** Ароматические динитросоединения как мономеры для синтеза полиэфиров и полиэфиркетонов. *Изв. вузов. КБГАУ*. 2016. № 4. С. 1-16.
2. **Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.** Полиимиды класс термостойких полимеров. Л.: Наука. 1983. 209 с.
3. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые, растворимые, термо- и огнестойкие полиэфирнафтилимиды на основе производных хлорала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 54. Вып. 11. С. 14-17.
4. **Critchley J.P., Wright W.W.** Heat-Resistant Polymers. New York: *J. Polym. Sci.* 1968. V. 6A. P. 1777.
5. **Maier G.** Low dielectric constant polymers for microelectronics. *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 3. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00043-5.
6. **Hergenrother R.M.** The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: An Overview. *High Performance Polymers*. 2003. V. 15. N 1. P. 3. DOI: 10.1177/095400830301500101.
7. **Damaceanu M-D., Bruma M., Ronova A.** Effect of Conformational Parameters on Thermal Properties of Some Poly(oxadiazole-naphthylimides). *Iran. Polym. J.* 2011. V. 20. N1. P. 29-40.
8. **Abadie M.J.M., Rusanov A.L.** Processable Aromatic Polyimides Based on Non-traditional Raw Materials. *Practical Guide to Polyimides*. Shwbury: Rapra. England. 2007. P. 1-12.
9. **Relles H.M., Orlando C.V., Heath D.R.** Synthesis and Properties of Polyetherimide Polymers. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 1977. V. 15. P. 2441. DOI: 10.1002/pol.1977.170151014.
10. **Шелгаев В.Н.** Природа возникновения молекулярной дефектности полимеров различных классов. Матер. II Междунар. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: *Кабардино-Балкарский гос. уни-т им. Х.М. Бербекова*. 2005. С. 20-24.

Интересно отметить, что все полиэфирнафтоиленбензимидазолы остаются гибкими и сохраняют высокую молекулярную массу после 120-200 ч кипячения в воде, в то время как пленки известных полиэфиргетероариленов становятся хрупкими даже при кипячении их в воде в течение 4-50 ч из-за гидролитической деструкции.

Уникальные свойства синтезированных полиэфирнафтоиленбензимидазолов позволяют отнести их к перспективным материалам для аэрокосмической техники и использовать эти полимеры в качестве конструкционных материалов в электротехнике, электронике [18-31], в качестве покрытий и пленок для электронной промышленности [20-22] и в качестве материалов вибродемулирующего назначения [31].

REFERENCES

1. **Kumykov R.M., Vologirov A.K.** Aromatic dinitro compounds as monomers for the synthesis of polyesters and polyetherketones. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. KBGAU*. 2016. N 4. P. 1-16 (in Russian).
2. **Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius L.A.** Polyimides are a class of heat-resistant polymers. L.: Nauka. 1983. 209 p. (in Russian).
3. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New, soluble, heat and flame retardant polyethernaphthalimides based on chloral derivatives. *ChemChemTech*. 2012. V. 54. N 11. P. 14-17 (in Russian).
4. **Critchley J.P., Wright W.W.** Heat-Resistant Polymers. New York: *J. Polym. Sci.* 1968. V. 6A. P. 1777.
5. **Maier G.** Low dielectric constant polymers for microelectronics. *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 3. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00043-5.
6. **Hergenrother R.M.** The Use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/High Temperature Polymers: An Overview. *High Performance Polymers*. 2003. V. 15. N 1. P. 3. DOI: 10.1177/095400830301500101.
7. **Damaceanu M-D., Bruma M., Ronova A.** Effect of Conformational Parameters on Thermal Properties of Some Poly(oxadiazole-naphthylimides). *Iran. Polym. J.* 2011. V. 20. N1. P. 29-40.
8. **Abadie M.J.M., Rusanov A.L.** Processable Aromatic Polyimides Based on Non-traditional Raw Materials. *Practical Guide to Polyimides*. Shwbury: Rapra. England. 2007. P. 1-12.
9. **Relles H.M., Orlando C.V., Heath D.R.** Synthesis and Properties of Polyetherimide Polymers. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* 1977. V. 15. P. 2441. DOI: 10.1002/pol.1977.170151014.
10. **Shelgaev V.N.** The nature of the occurrence of molecular defectiveness of polymers of various classes. Materials of the II International Scientific and Practical Conference "New Polymer Composite Materials". Nalchik: *Kabardino-Balkar State University named after Kh. M. Berbekov*. 2005. P. 20-24 (in Russian).

11. Шелгаев В.Н. Влияние способа циклизации на формирование дефектных звеньев при синтезе термостойких полимеров. Матер. X Междунар. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. уни-т им. Х.М. Бербекова. 2014. С. 289.
12. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов. *Рос. хим. журн.* 2010. Т. LIV. № 1. С. 30-40.
13. Zhansitov A.A., Slonov R.A., Shetov A.E., Baikaziev K.T., Shakhmurzova K.T. Synthesis and properties of polyetherketones for 3D printing. *Fibre Chem.* 2018. V. 49. N 6. P. 414-419. DOI: 10.1007/s10692-018-9911-5.
14. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б. Получение новых полигетероариленов с улучшенной перерабатываемостью в изделия с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. *Изв. КБГУ.* 2017. № 3. С. 8-12.
15. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Новые ароматические динитро-производные хлорала как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 4 – 14. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5613.
16. Кумыков Р.М., Кяров А.А. Синтез и исследование свойств полиэфирнафтоилбензимидазолов с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 10. С. 37-40. DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5994.
17. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б. Получение новых полиэфирфталимидов на основе производных хлорала с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 78-84. DOI: 10.6060/ivkkt.20186201.5767.
18. Кумыков Р.М., Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые хлорсодержащие полиэфирфталимиды на основе производных хлорала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 54. Вып. 8. С. 43-46.
19. Лукозhev Р.В., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Синтез полиэфиркетонов на основе производных хлорала. *Пласт. массы.* 2014. № 5-6. С. 24-28.
20. Инаркиева З.И., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Казанчева Ф.К. Синтез и свойства галогенсодержащих полиариленэфиркетонов. *Изв. Кабард.-Балкар. Гос. ун-та.* 2016. Т. VI. С. 84-87.
21. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю. И., Мусаева Э.Б. Роль реакций образования гомо- гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием нуклеофилов. *Изв. Кабард.-Балкар. Науч. центра РАН.* 2011. № 3(41) С. 234-241.
22. Гашаева Ф.А., Мусаев Ю. И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Кожемова К.Р., Жанситов А.А. Новые полифениленэфиркетоны, содержащие оксиматные группы. *Изв. Кабард.-Балкар. гос. ун-та.* 2013. Т. III. С. 108-112.
23. Шапошников В.В., Салазкин С.Н. Исследования синтеза и свойств полиариленэфиркетонов. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* 2014. № 10. С. 2213–2223. DOI: 10.1007/s11172-014-0725-1.
11. Shelgaev V.N. The influence of the cyclization method on the formation of defective units in the synthesis of heat-resistant polymers. Materials of the X International Scientific and Practical Conference "New Polymer Composite Materials". Nalchik: Kabardino-Balkar State University named after Kh. M. Berbekov. 2014. P. 289 (in Russian).
12. Petrova G.N., Beiyder E.Ya. Structural materials based on reinforced thermoplastics. *Ros. Khim. Zhurn.* 2010. V. LIV. N 1. P. 30-40 (in Russian).
13. Zhansitov A.A., Slonov R.A., Shetov A.E., Baikaziev K.T., Shakhmurzova K.T. Synthesis and properties of polyetherketones for 3D printing. *Fibre Chem.* 2018. V. 49. N 6. P. 414-419. DOI: 10.1007/s10692-018-9911-5.
14. Kumykov R.M., Ittiev A.B. Obtaining new polyheteroarylenes with improved processability into products using the nucleophilic polynitro substitution reaction. *Izv. KBSU.* 2017. N 3. P. 8-12 (in Russian).
15. Kumykov R.M., Vologirov A.K. New aromatic dinitro derivatives of chloral as monomers for the synthesis of polyesters and polyheteroarylenes. *ChemChemTech.* 2018. V. 61. N 2. P. 4 – 14 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186102.5613.
16. Kumykov R.M., Kyarov A.A. Synthesis and study of the properties of polyethernaphthylene benzimidazoles using the nucleophilic polynitrosubstitution reaction. *ChemChemTech.* 2019. V. 62. N 10. P. 37-40 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196210.5994.
17. Kumykov R.M., Ittiev A.B. Obtaining new polyetherphthalimides based on chloral derivatives using the nucleophilic polynitrosubstitution reaction. *ChemChemTech.* 2019. V. 62. N 11. P. 78-84 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186201.5767.
18. Kumykov R.M., Beev A.A., Beeva D.A., Mikitaev A.K., Rusanov A.L. New chlorine-containing polyetherphthalimides based on chloral derivatives. *ChemChemTech.* 2012. V. 54. N 8. P. 43-46 (in Russian).
19. Lukozhev R.V., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Inarkieva Z.I., Barokova E.B. Synthesis polyetherketones on the basis of derivatives of chloral. *Plast. Massy.* 2014. N 5-6. P. 24-27 (in Russian).
20. Inarkieva Z.I., Kharaev A.M., Bacheva R.C., Kazantseva F.K. Synthesis and properties of halogenated polyarylenetherketones. *Izv. Kabard.-Balkar. Gos. Un-ta.* 2016. V. VI. P. 84-87 (in Russian).
21. Gashaeva F.A., Musaev Y.I., Musaeva E.B. Role of reactions of formation of homo - heterocoagulation ties in the synthesis of polymers in dimethyl sulfoxide with the participation nucleophiles. *Izv. Kabard.-Balkar. Nauch. Tsentra RAN.* 2011. N 3 (41). P. 234-241 (in Russian).
22. Gashaeva F.A. Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Kvashnin V.A., Kozhemova K.P., Gansitov A.A. New polyphenylenetherketones containing oximate groups. *Izv. Kabard.-Balkar. Gos. Un-ta.* 2013. V. III. P. 108-112 (in Russian).

24. **Бородулин А.С., Калинин А.Н., Терешков А.Г., Музыка С.С.** Полиэфиримиды для создания теплостойких полимерных композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами. *Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2019. № 11. С. 94-98. DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-11-94-100.
25. **Eichstadt A.E., Ward T.C., Bagwell M.D., Farr I.V., Dunson D.L., McGrath J.E.** Synthesis and Characterization of Amorphous Partially Aliphatic Polyimide Copolymers Based on Bisphenol-A Dianhydride. *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 7561-7568. DOI: 10.1021/ma020835p.
26. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К.** Растворимые термо- и огнестойкие полиэфиргетероарилены. Рига: Lap Lambert Acad. Publ. 2018. 151 с.
27. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые полиэфиримиды на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов с улучшенной перерабатываемостью в изделия. *Материаловедение*. 2008. № 6. С. 20-23.
28. **Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К.** Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. 196 с.
29. **Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К.** Новые полиэфирнафталимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлорала. *Материаловедение*. 2008. № 2. С. 34-37.
30. **Koumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** The novel polynaphthylimides of improved on the basis of derivatives from chloral and dichlordiphenyltrichlorethane. In: *Success in Chemistry and Biochemistry*. Ed. by G.E. Zaikov. 2009. J. Nova Science Publ., Inc. P. 521-528.
23. **Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N.** Studies of the synthesis and properties of polyarylenetherketones. *Izv. Acad. Nauk. Ser. Khim.* 2014. N 10. P. 2213-2223 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-014-0725-1.
24. **Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Tereshkov A.G., Muzyka S.S.** Polyetherimides for creating heat-resistant polymer composite materials with high physical and mechanical properties. *Vestn. BGTU im. V.G. Shukhov*. 2019. N 11. P. 94-98 (in Russian). DOI: 10.34031/2071-7318-2019-4-11-94-100.
25. **Eichstadt A.E., Ward T.C., Bagwell M.D., Farr I.V., Dunson D.L., McGrath J.E.** Synthesis and Characterization of Amorphous Partially Aliphatic Polyimide Copolymers Based on Bisphenol-A Dianhydride. *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 7561-7568. DOI: 10.1021/ma020835p.
26. **Kumykov R.M., Vologirov A.K.** Soluble thermo and flame retardant polyether heteroarylenes. Riga: Lap Lambert Acad. Publ. 2018. 151 p. (in Russian).
27. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New polyetherimides based on 3,3'-diamino-4,4'-dichloroarylenes with improved processability. *Materialovedenie*. 2008. N 6. P. 20-23 (in Russian).
28. **Kumykov R.M., Rusanov A.L., Mikitaev A.K.** New soluble thermo and fire resistant polyheteroarylenes. М.: Изд. RKhTU im. D.I. Mendeleev. 2007. 196 p. (in Russian).
29. **Kumykov R.M., Rusanov A.L., Mikitaev A.K.** New polyethernaphthalimides with improved processability into products based on chloral derivatives. *Materialovedenie*. 2008. N 2. P. 34-37 (in Russian).
30. **Koumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** The novel polynaphthylimides of improved on the basis of derivatives from chloral and dichlordiphenyltrichlorethane. In: *Success in Chemistry and Biochemistry*. Ed. by G.E. Zaikov. 2009. J. Nova Science Publ. Inc. P. 521-528.

Поступила в редакцию 23.03.2021

Принята к опубликованию 03.06.2021

Received 23.03.2021

Accepted 03.06.2021