

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИЭФИРФТАЛИМИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПОЛИНИТРОЗАМЕЩЕНИЯ

А.Б. Иттиев, Р.М. Кумыков

Руслан Машевич Кумыков \*, Абдуллах Биякаевич Иттиев

Лаборатория «Биополимеры и синтетические материалы», Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, пр. Ленина, 1в, Нальчик, Российская Федерация, 360030

E-mail: kumykov.pga@mail.ru, abdullakh.ittiev@mail.ru

*Получены не описанные ранее новые бис(3-нитрофталимид)арилены, активированные двумя карбонилами, в сочетании с гибкими «мостиковыми» группами, в частности, дихлорэтиленовые и кетонные, между фталимидными фрагментами динитросоединений. Реакционная способность используемых динитрофталимидов определяется, в первую очередь, положением (3 или 4) нитрогрупп, а не природой остатка Ar; мономеры, содержащие нитрогруппы в положении 3, более реакционноспособны по сравнению с системами, содержащими нитрогруппы в положении 4. Осуществлено взаимодействие синтезированных бис(нитрофталимид)ариленов с бис-фенолятами - производными хлораля с применением процесса полинитрозамещения в условиях полного отсутствия влаги. В целом реакции полинитрозамещения быстро протекают в сравнительно мягких условиях; при использовании диполярных апротонных растворителей или их смеси с толуолом. Установлено, что важным фактором, влияющим на скорость реакции, является скорость растворения мономеров; это определяет возможность образования полимеров с удовлетворительными вязкостными характеристиками даже при некотором отклонении от эквимолярности мономеров. В качестве общих условий синтеза полиэфирфталимидов на основе синтезированных бис(3-нитрофталимид)ариленов и бис-фенолов оптимальными условиями были выбраны: температура реакции 60 °С, продолжительность реакции 1 ч при эквимолярном соотношении мономеров и концентрации каждого из них 0,25 моль/л. Изучено влияние влаги на процесс синтеза полиэфиримидов с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. Показано, что проведение процесса в максимально сухой системе в среде ДМСО или (ДМСО/толуол) приводит к образованию полимеров с  $\eta_{\text{прив}}$  не меньше 0,63 дл/г. Все полученные полимеры хорошо растворяются в диполярных и апротонных растворителях. Анализ первичных термических характеристик полученных полимеров показал, что они характеризуются сравнительно высокими и близкими температурами деструкции. Установлено, что наибольший кислородный индекс (КИ) у полимеров, где в макромолекулах содержится больше дихлорэтиленовых фрагментов, а наименьший КИ у полимеров с большим содержанием кислорода. Показано, что полученные полимеры обладают удовлетворительными деформационно - прочностными характеристиками. Особенностью синтезированных полиэфирфталимидов является значительная разница между температурами интенсивной деструкции и температурами размягчения, что определяет возможность их переработки в изделия методом литья под давлением.*

**Ключевые слова:** динитрофталимид, полиэфирфталимид, полинитрозамещение, термостойкость, огнестойкость, растворимость

## PREPARATION OF NEW POLYETHERPHTHALIMIDES BASED ON CHLORAL DERIVATIVES USING NUCLEOPHILIC POLYNITRO SUBSTITUTION REACTIONS

A.B. Ittiev, R.M. Kumykov

Ruslan M. Kumykov \*, Abdullakh B. Ittiev

Laboratory Biopolymers and synthetic materials, Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokov, Lenin Ave., 1-v, Nalchik, 360030, Russia

E-mail: kumykov.pga@mail.ru\*, abdullakh.ittiev@mail.ru

*Non-previously described new bis (3-nitrothalimide) arylenes activated with two carbonyls and containing flexible “bridging” groups, in particular dichloroethylene and ketones between the phthalimide fragments of the dinitrocompounds were obtained. The reactivity of the dinitrothalimides used is determined, first of all, by the position of (3 or 4) nitro groups, and not by the nature of the Ar residue; monomers containing nitro groups in position 3 are more reactive than systems containing nitro groups in position 4. The interaction of synthesized bis (nitrothalimide) arylenes containing central dichloroethylene and ketone groups between phthalimide fragments and bis-phenolate derivatives of chloral was carried out. Synthesis of polyetherphthalimides using the process of polynitro substitution was carried out under modified conditions with complete absence of moisture. In general, the reactions of polynitro substitution proceed rapidly under relatively mild conditions; when dipolar aprotic solvents or a mixture of them with toluene are used, relatively high molecular weight polymers are formed. It has been established that the rate of dissolution of monomers is an important factor affecting the reaction rate; this determines the possibility of the formation of relatively high-molecular polymers, even with some deviation from the equimolarity of the monomers. As the general conditions for the synthesis of polyetherphthalimides based on synthesized bis (3-nitrothalimide) arylenes and bis-phenols, the optimal conditions were: reaction temperature -60 °C, reaction time -1 h with equimolar monomer ratio and concentration of each of them 0.25 mol/l. The influence of moisture on the synthesis of polyetherimides using the reaction of nucleophilic polynitro substitution was studied. It is shown that the process in the maximally dry system in the DMSO medium or (DMSO / toluene) leads to the formation of polymers with  $\eta_{inh}$  at least 0.63 dl/g. All the polymers obtained are readily soluble in dipolar and aprotic solvents. The structure of all the obtained intermediates and monomers was confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy. An analysis of the primary thermal characteristics of the polymers obtained showed that they are characterized by relatively high and near destruction temperatures was found that the largest oxygen index (CI) in polymers, where more macromolecules contain more dichloroethylene fragments, and the lowest CI in polymers with a high oxygen content. It is shown that the polymers obtained have satisfactory deformation-strength characteristics. A feature of synthesized polyetherphthalimides is a significant difference between the temperatures of intensive destruction and softening temperatures, which determines the possibility of their processing into products by injection molding.*

**Key words:** dinitrothalimide, polyesterphthalimide, polynitro substitution, heat resistance, fire resistance, solubility

### Для цитирования:

Иттиев А.Б., Кумыков Р.М. Получение новых полиэфирфталимидов на основе производных хлорала с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 78–84

### For citation:

Ittiev A.B., Kumykov R.M. Preparation of new polyetherphthalimides based on chloral derivatives using nucleophilic polynitro substitution reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 78–84

### ВВЕДЕНИЕ

Большинство известных полиэфиримидов (ПЭИ) получают взаимодействием *бис*(фталевых ангидридов) с ароматическими диаминами двухстадийным способом [1-9], где на первой стадии,

получают поли(*о*-карбоксо)имиды, а на второй, в результате термической или каталитической имидизации – полиимиды с низкой растворимостью в органических растворителях.

Осуществление реакции при этом методе связано с некоторой проблематичностью, так как:

- используемые диангидриды чувствительны к побочным процессам при получении поли(*o*-карбоксо)амидов на первой стадии;

- не всегда вторая стадия (каталитическая или термическая полициклизация) приводит к образованию полностью зациклизованных продуктов;

- поли(*o*-карбоксо)амиды часто в ходе процесса имидизации выделяются из растворов, то есть реакция протекает в условиях гетерофазной полициклоконденсации, которая согласно [7], протекает с меньшей скоростью по сравнению с полициклоконденсацией в растворе;

- время проведения реакции на обеих стадиях относительно длительное и составляет ~14 ч.

Для осуществления реакции синтеза (ПЭИ) из исходных мономеров в одну стадию, которая исключала бы вышеперечисленные сложные экспериментальные задачи, в рамках данного исследования была предпринята попытка альтернативного метода получения полиэфирфталимидов (ПЭФИ) с удовлетворительными характеристиками для их переработки в изделия в более мягких условиях с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения.

Согласно работам [8-11] нитрогруппы, активированные двумя карбонилами, вступают в реакции нуклеофильного полинитрозамещения, в частности, эффективна активация в циклических имидах [10, 11].

С учетом этого аргумента были синтезированы ряд *бис*(нитрофталимид)ариленов путем взаимодействия 1,1-дихлор-2,2-*бис*(*n*-аминофенил)этилена и 4,4'-диаминобензофенона, являющиеся простейшими производными хлорала с двукратным мольным количеством 3-нитрофталевого ангидрида в мягких температурных условиях (25-70 °С) в среде *N*-метил-2-пирролидона. В этих условиях реакция протекает достаточно быстро (~1ч) и приводит к получению целевых продуктов с высокими выходами (> 95%) [12-17].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез мономеров*

*Бис*(3-нитрофталимид)арилены были получены взаимодействием 1,1-дихлор-2,2-*бис*(*n*-аминофенил)этилена и 4,4'-диаминобензофенона с двукратным мольным количеством 3-нитрофталевого ангидрида. Продукты были очищены перекристаллизацией из ДМФА.  $T_{пл}$  1,1-дихлор-2,2-*бис*[4(3-нитрофталимид)фенил]этилена, 4,4'-*бис*(3-нитрофталимид)бензофенона соответственно равны: 211-212 и 247-249 °С [12-17].

1,1-дихлор-2,2-*бис*(*n*-оксифенил)этилен и 4,4'-диоксибензофенон были получены в результате постадийного процесса, включающего конденсацию хлорала с двукратным мольным коли-

чеством метоксибензола (анизол). Далее основные превращения полученного таким образом 1,1,1-трихлор-2,2-*бис*(*n*-метоксифенил)этана и его производных по центральной группировке связаны с превращением метоксильных групп в гидроксильные под действием солянокислого пиридина [18]. В условиях проведения реакции (210 °С) протекает параллельный процесс дегидрохлорирования 1,1,1-трихлорэтановых групп в 1,1-дихлорэтиленовые и кетонные. Продукты были очищены перекристаллизацией из смеси метанол-вода.  $T_{пл}$  1,1-дихлор-2,2-*бис*(*n*-оксифенил)этилена 203-205 °С;  $T_{пл}$  4,4'-диоксибензофенона 210-211 °С [18].

1,1-дихлор-2,2-*бис*(*n*-аминофенил)этилен и 4,4'-диаминобензофенон были получены в результате постадийных процессов, представленных в работах [1, 13, 14]. Продукты были очищены перекристаллизацией из этанола.  $T_{пл}$  1,1-дихлор-2,2-*бис*(4-аминофенил)этилена 140-142 °С;  $T_{пл}$  4,4'-диаминобензофенона 217-219 °С [19].

### *Синтез полимеров*

Синтез растворимых в органических растворителях полиэфирфталимидов с высокими выходами (96-100%) и высокими термическими и прочностными характеристиками осуществляли с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения [15, 16]. В целом реакции протекали в сравнительно мягких условиях в диполярных апротонных растворителях при температуре 50-70 °С, в течение 1 ч.

### *Исследование ПЭФИ*

Приведенные вязкости полиэфирфталимидов измеряли для 0,5%-ных растворов полимеров в *N*-метил-2-пирролидоне (МП) при 25 °С с применением вискозиметра Оствальда.

ИК-спектры ПЭФИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex70 Spectrophotometer с применением пластин KBr толщиной 5-6 мкм.

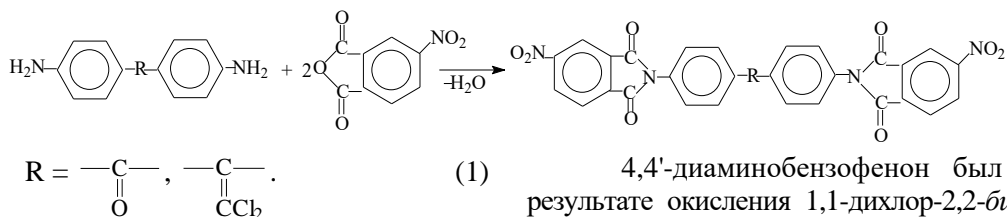
Термостойкость полиэфирфталимидов изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 5% исходной массы полиэфирфталимидов.

Температуры размягчения ПЭФИ определяли на приборе Цейтлина.

Кислородные индексы ПЭФИ определяли на приборе Stanton-Recraft.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Бис*(3-нитрофталимид)арилены [15-17] были получены взаимодействием двукратных мольных количеств 3-нитрофталевого ангидрида с *бис*(*n*-амино-фенил)ариленами – производными хлорала в среде МП в соответствии со следующей схемой (1):

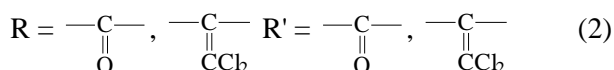
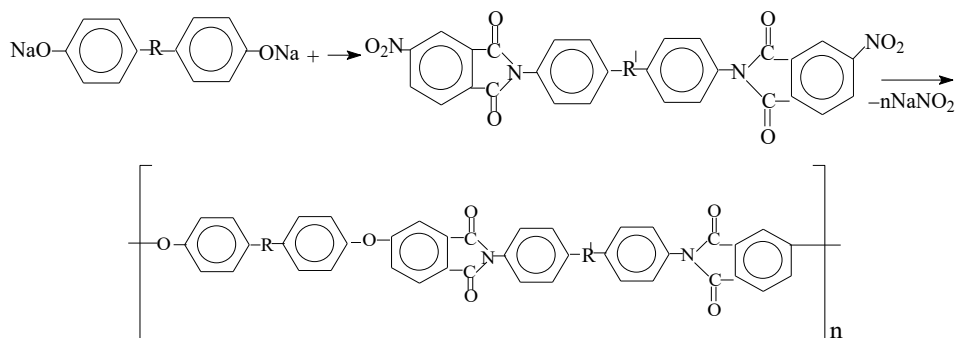


1,1-Дихлор-2,2-бис(*n*-аминофенил)этилен был получен в результате постадийного процесса [19], включающего конденсацию хлораля с двукратным мольным количеством бензола; нитрование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана; дегидрохлорирование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис(*n*-нитрофенил)этана до 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-нитрофенил)этилена [19]; восстановление последнего до 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-аминофенил)этилена [19];

4,4'-диаминобензофенон был получен в результате окисления 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-нитрофенил)этана до 4,4'-динитробензофенона [19] и восстановлением последнего до 4,4'-диаминобензофенона.

Строение всех полученных полупродуктов и мономеров было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Синтез ПЭФИ был осуществлен взаимодействием синтезированных бис(нитрофталимид)-ариленов, содержащих центральные дихлорэтиленовые и кетонные группы между фталимидными фрагментами, с бис-фенолятами – производными хлораля в соответствии со следующей схемой (2):



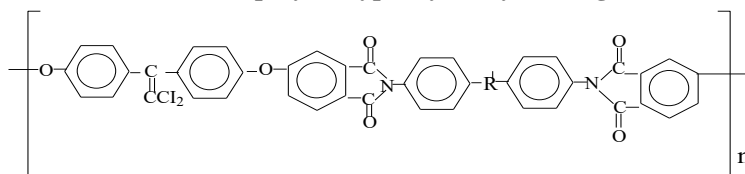
Синтез ПЭФИ с применением процесса полинитрозамещения проводили в условиях полного отсутствия влаги [17-19].

Условия синтеза ПЭФИ на основе динитрофталимидов и 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-оксифенил)этилена, наряду с некоторыми их характеристиками, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза и некоторые характеристики ПЭФИ на основе динитрофталимидов и 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-оксифенил)этилена общей формулы:

Table 1. The synthesis conditions and some of the characteristics of the dinitrophthalimide-based PEPI and 1,1-dichloro-2,2-bis (p-hydroxyphenyl) ethylene of general formula:



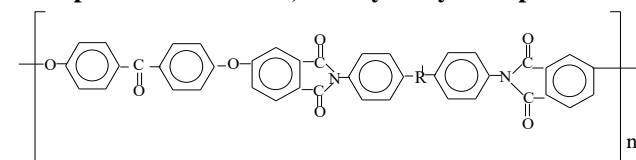
-R'-	Растворитель	T <sub>реакции</sub> , °C	Время реакции, °C	η <sub>прив.</sub> , дл/г МП, 25 °C	T <sub>разм.</sub> , °C	T <sub>дестр.</sub> , °C	КИ, %	ε <sub>p</sub> , %	δ <sub>p</sub> , МПа
$\text{---C---}$ $\text{  }$ $\text{CCl}_2$	ДМСО/толуол	60	1	0,77	234	460	51	79,0	145
$\text{---C---}$ $\text{  }$ $\text{O}$	ДМСО/толуол	60	1	0,69	277	480	47	81	148

В аналогичных условиях были получены ПЭФИ на основе синтезированных динитрофталимидов и 4,4'-диоксибензофенона; некоторые характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые характеристик ПЭФИ на основе динитрофталимидов и 4,4'- диоксибензофенона

Table 2. Some characteristics of PEPI based on dinitrothalimides and 4,4'- dihydroxybenzophenone



-R'-	$\eta_{\text{прив.}}$ , дл/г МП, 25°C	$T_{\text{разм.}}$ , °C	$T_{\text{дест.}}$ , °C	КИ, %	$\epsilon_p$ , %	$\delta_p$ , МПа
	0,71	249	460	53	75	147
	0,63	257	490	49	83	149

В целом реакции полинитрозамещения быстро протекают в сравнительно мягких условиях; при использовании диполярных апротонных растворителей или их смеси с толуолом образуются полимеры с высокими термическими и прочностными характеристиками (табл. 1, 2).

Следует отметить, что важным фактором, влияющим на скорость реакции, является скорость растворения мономеров; это определяет возможность образования полимеров с удовлетворительными свойствами даже при некотором отклонении от эквимоларности мономеров.

Для повышения растворимости мономеров синтез осуществляли при повышенных температурах, однако в ряде случаев увеличение температуры и продолжительности реакции приводило к получению более низкомолекулярных продуктов. По-видимому, это – результат побочных реакций с нитрит-ионами [19], выделяющимися в процессе полинитрозамещения. Как следствие, было определено, что оптимальной температурой проведения реакции является 60 °C при продолжительности реакции 1 ч.

Установлено, что увеличение концентрации мономеров в общем случае способствует образованию более высокомолекулярных ПЭФИ, однако при достижении очень высоких концентраций (0,5 моль/л) скорости реакции растворения исходных веществ уменьшаются, по-видимому, вследствие насыщения и увеличения вязкости в системе. Исследования показали, что оптимальной концентрацией исходных мономеров является 0,25 моль/л.

Исучено влияние влаги на процесс синтеза ПЭФИ. Показано, что проведение процесса полинитрозамещения в максимально сухой системе в среде ДМСО (ДМСО/толуол) приводит к образованию полимеров с  $\eta_{\text{прив}}$  не меньше 0,63 дл/г. Исследования показали, что добавление 0,03 % воды в растворитель (10 мол. % из расчета на реагенты) способствует уменьшению  $\eta_{\text{прив}}$  до 0,25 дл/г, а прибавление 0,09 % воды (30 мол. %) – к получению полимеров с  $\eta_{\text{прив}} = 0,17$  дл/г.

Строение всех синтезированных ПЭФИ было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

В ИК спектрах всех ПЭФИ присутствуют максимумы поглощения в областях 1770-1780, 1710-1720, 1370-1380 и 720-730  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие различным фрагментам фталиимидных циклов [19], а также максимумы в области 1250  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к связи  $\text{C}_{\text{ар}} - \text{O} - \text{C}_{\text{ар}}$  [19]. В спектрах полимеров отсутствуют максимумы поглощения в областях 1530  $\text{см}^{-1}$ , характерные для концевых нитрогрупп в нитроариламидах, а также полосы поглощения в областях 3300-3110  $\text{см}^{-1}$ , присущие гидроксильным группам в *бис*-фенолах [19]. В спектрах ПЭФИ на основе дихлорэтиленсодержащих *бис*-фенолов и динитрофталимидов наблюдаются максимумы поглощения в областях 840 и 960  $\text{см}^{-1}$ , приписываемые дихлорэтиленовым группам [19].

Полученные ПЭФИ аморфны: это обстоятельство в сочетании с содержанием в макромолекулах большого количества гибких и шарнирных группировок определяют их повышенную растворимость в хлорированных, фенольных и амидных растворителях.

Анализ первичных термических характеристик полученных полимеров показал, что они характеризуются сравнительно высокими и близкими температурами деструкции (табл. 1, 2). Особенностью синтезированных ПЭФИ является значительная разница между температурами интенсивной деструкции и температурами размягчения, что определяет возможность их переработки в изделия методом литья под давлением.

Анализ огнестойкости ПЭФИ показал, что наибольший кислородный индекс (КИ) у полимеров, где в макромолекулах содержится больше дихлорэтиленовых фрагментов, а наименьший КИ – у полимеров с большим содержанием кислорода (табл. 1, 2).

Уникальные свойства синтезированных ПЭФИ позволяют применять их в качестве конструкционного материала в электротехнике, электронике, в аэрокосмической промышленности [16, 20], покрытий и пленок для электронной промышленности [16, 20] и вибродемпфирующего назначения [16, 20].

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. **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.
2. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые, растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. 260 с.
3. **Кумыков Р.М.** Растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены на основе производных хлорала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 3-18.
4. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые ароилен-бис-(нафталевые ангидриды) и полинафтоилбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия на их основе. *Пластмассы.* 2008. № 6. С. 21-23.
5. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** The study of the polyphthalimides with the lateral arimide groupings based on chloral and dichlorodiphenyltrichlorethane derivatives. In the book: *Novel Materials.* 2013. 155-162 p.
6. **Bruma D., Damaceanu B., Belomoina N.M., Kумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые галогенсодержащие полиимиды на основе диангирида 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенил) – 1,1, 3,3-тетраметилдисилоксана. *Высокомолекуляр. соед.* 2011. Т. 52 (А). № 4. С.1-4.
7. **Кумыков Р.М., Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые бис(эфирфталевые ангидриды) и полиэфирфталимиды с улучшенной растворимостью на их основе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 54. Вып. 8. С. 37-40.
8. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые, растворимые, термо- и огнестойкие полиэфирнафталимиды на основе производных хлорала. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 54. Вып. 11. С. 14-17.
9. **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.
10. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К.** Новые ароматические динитропроизводные хлорала как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 4-14.
11. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К.** Ароматические динитросоединения как мономеры для синтеза полиэфиров и полиэфиркетонов. *Изв. вузов КБГАУ.* 2016. № 4. С. 1-16.
12. **Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Синтез и исследование свойств полинафтилимидов с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения. *Пластмассы.* 2012. № 3. С. 27-30.
13. **Кумыков Р.М., Вологиров А.К., Русанов А.Л.** Синтез и исследование свойств новых полиэфирфталимидов на основе производных хлорала с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. «Новые полимерные композиционные материалы». Матер. VIII междунар. науч.-практ. конф. Нальчик. 2012. С. 59-62.
14. **Кумыков Р.М., Булычева Е.Г., Русанов А.Л., Микитаев А.К.** Простые ароматические полиэфиры и полиэфиркетоны на основе динитропроизводных хлорала. *Пластмассы.* 2008. № 3. С. 22-24.
15. **Вологиров А.К., Кумыков Р.М., Микитаев А.К.** Исследование термического отверждения ненасыщенных ароматических полиэфиров и олигоэфиров методом ИК-спектроскопии. *Пластмассы.* 2007. № 12. С. 36-39.
1. **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.
2. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New soluble thermo- and fire-resistant polyheteroarylenes. M.: Publishing House of Chemical Technology im. DI. Mendeleev. 2007. 260 p. (in Russian).
3. **Kumykov R.M.** Soluble, thermo- and flame-resistant polyheteroarylenes based on chloral derivatives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 6. P. 3-18 (in Russian).
4. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New arolylen bis- (naphthalic anhydrides) and polynaphtoylenbenzimidazoles with improved processability into products based on them. *Plastmassy.* 2008. N 6. P. 21-23 (in Russian).
5. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** The study of the polyphthalimides with the lateral arimide groupings based on chloral and dichlorodiphenyltrichlorethane derivatives. In the book: *Novel Materials.* 2013. 155-162 p.
6. **Bruma D., Damaceanu B., Belomoina N.M., Kумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** New halogen-containing polyimides based on 1,3-bis (3,4-dicarboxyphenyl) -1,1, 3,3-tetramethylsiloxane dianhydride. *Vysokomol. Soed.* 2011. V. 52 (A). N 4. P. 1-4 (in Russian).
7. **Kumykov R.M., Beev A.A., Beeva D.A., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New bis (etrophthalic anhydrides) and polyetherphthalimides with improved solubility based on them. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 54. N 8. P. 37-40 (in Russian).
8. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New soluble, thermo- and flame-resistant polyether naphthalimides based on chloral derivatives. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 54. N 11. P. 14-17 (in Russian).
9. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New polyetherimides based on 3,3'-diamino-4,4'-dichloroarylenes with improved processability in products. *Materialovedenie.* 2008. N 6. P. 20-23 (in Russian).
10. **Kumykov R.M., Vologirov A.K.** New aromatic dinitro derivatives of chloral as monomers for the synthesis of polyesters and polyheteroarylenes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 4-14 (in Russian).
11. **Kumykov R.M., Vologirov A.K.** Aromatic dinitro compounds as monomers for the synthesis of polyesters and polyether ketones. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. KBSAU.* 2016. N 4. P. 1-16 (in Russian).
12. **Kumykov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** Synthesis and study of the properties of polynaphtilimides using the reaction of nucleophilic polynitrosobstitution. *Plastmassy* 2012. N 3. P. 27-30 (in Russian).
13. **Kumykov R.M., Vologirov A.K., Rusanov A.L.** Synthesis and study of the properties of new polyetherphthalimides based on chloral derivatives using the reaction of nucleophilic polynitrosobstitution. "New polymer composite materials". Mater. VIII International scientific and practical conf. Nalchik. 2012. P. 59-62 (in Russian).
14. **Kumykov R.M., Bulycheva E.G., Rusanov A.L., Mikitaev A.K.** Simple aromatic polyethers and polyether ketones based on dinitro derivatives of chloral. *Plastmassy.* 2008. N 3. P. 22-24 (in Russian).

16. **Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** Новые полиэфиримиды на основе производных хлорала с использованием реакции полинитрозамещения. Матер. II Всерос. научно-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик. 2005. С. 84-87.
17. **Damaceanu M.-D., Bruma M., Ronova A.** Effect of Conformational Parameters on Thermal Properties of Some Poly(oxadiazole-naphthilimides). *Iran. Polymer J.* 2011.V. 20. N 1. P. 29-40.
18. **Abadie M.J.M., Rusanov A.L.** Processable Aromatic Polyimides Based on Non-traditional Raw Materials. Practical Guide to Polyimides Shwbury. England: Rapra. 2007. P. 1-12.
19. **Русанов А.Л.** Новое в поликонденсационных методах синтеза термостойких полимеров. *Высокомол. соед.* 1986. Т. 28А. № 8. С. 1571-1583.
20. **Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Микитаев А.К.** Синтез и исследование свойств полиэфиргетероариленов на основе хлорала с использованием процессов полинитрозамещения. *Усп. совр. естествозн., новейшие технолог. решения и оборудования.* 2005. 37. С. 65-66.
15. **Vologirov A.K., Kумыков R.M., Mikitaev A.K.** Thermal curing of unsaturated aromatic polyesters and oligoesters using IR spectroscopy. *Plastmassy.* 2007. N 12. P. 36-39 (in Russian).
16. **Kумыков R.M., Иттиев A.B., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** New polyetherimides based on chloral derivatives using polynitrosobstitution reaction. Mater II All-Russia. scientific and practical conf. "New polymer composite materials". Nalchik. 2005. P. 84-87 (in Russian).
17. **Damaceanu M.-D., Bruma M., Ronova A.** Effect of Conformational Parameters on Thermal Properties of Some Poly(oxadiazole-naphthilimides). *Iran. Polymer J.* 2011.V. 20. N 1. P. 29-40.
18. **Abadie M.J.M., Rusanov A.L.** Processable Aromatic Polyimides Based on Non-traditional Raw Materials. Practical Guide to Polyimides Shwbury. England: Rapra. 2007. P. 1-12.
19. **Rusanov A.L.** New in polycondensation methods for the synthesis of heat-resistant polymers. *Vysokomol. Soed.* 1986. V. 28A. N 8. P. 1571-1583 (in Russian).
20. **Kумыков R.M., Иттиев A.B., Mikitaev A.K.** Synthesis and study of the properties of polyetherheteroarylenes based on chloral using polynitrosobstitution processes. *Usp. sovrem. estestvozn. Noveiyshie Tekhnol. Resheniya Oborudovaniye.* 2005. 37. P. 65-66 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.03.2018  
Принята к опубликованию 30.11.2018*

*Received 21.03.2018  
Accepted 30.11.2018*