

УДК 541.64

© 1990 г.

ПРОЦЕССЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИЛИРОВАННЫХ МОНОМЕРОВ

Русанов А. Л.

Рассмотрены реакции поликонденсации и полиприсоединения с использованием силилированных мономеров. Проанализированы способы получения силилированных нуклеофильных мономеров, влияние силилирования на реакционную способность нуклеофилов, содержащих аминные, гидроксильные и тиольные группы. Показано, что использование силилированных мономеров позволяет в ряде случаев проводить поликонденсационные процессы в мягких условиях с получением высокомолекулярных систем.

Библиография — 88 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1492
II. Реакции поликонденсации с использованием силилированных нуклеофилов	1492
III. Реакции поликонденсации в присутствии силилированных агентов	1518

## I. ВВЕДЕНИЕ

Химия поликонденсационных процессов обогатилась за последние два десятилетия рядом новых процессов, существенно расширивших границы возможностей линейной поликонденсации и полициклоконденсации. К подобным процессам относятся «прямая» поликонденсация [1, 2], «активированная» поликонденсация [3], поликонденсация с применением катализаторов межфазного переноса [4], восстановительная полигетероциклизация [5, 6] и т. д. Сюда же следует отнести и поликонденсационные процессы с использованием силилированных мономеров [7—10], называемые также «силилированной» поликонденсацией [10]. Подобно «прямой» [1, 2] и «активированной» [3] поликонденсациям, «силилированная» поликонденсация базируется на изменении — обычно увеличении — реакционной способности одного из мономеров, участвующих в реакции, однако, в отличие от перечисленных выше процессов, «силилированная» поликонденсация предполагает изменение реакционной способности на электрофильных, а нуклеофильных мономеров — диаминов, бис-фенолов, бис-тиофенолов и мультифункциональных систем [10].

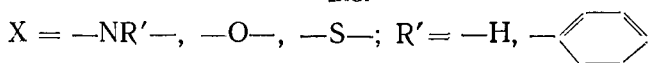
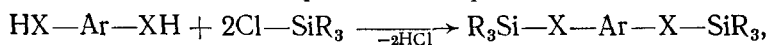
В области синтетической химии полимеров этот подход был впервые использован Клебе с соавт. [7, 8] в середине 60-х — начале 70-х годов и вновь взят на вооружение в последние 5—10 лет. Некоторые достижения в области «силилированной» поликонденсации рассмотрены в [7—10], однако ни один из этих обзоров не дает полного представления о достижениях этой быстро развивающейся области поликонденсации; данный обзор призван восполнить этот пробел.

II. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
СИЛИЛИРОВАННЫХ НУКЛЕОФИЛОВ

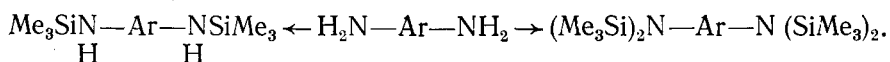
## 1. Способы получения силилированных нуклеофильных мономеров

Силилирование нуклеофильных мономеров сводится к замещению лабильных атомов водорода в их функциональных группах на *трис*-(гидрокарбил)силильные остатки — чаще всего на триметилсилильные и диметилфенилсилильные группы.

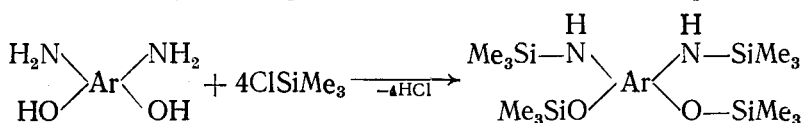
Наиболее распространенным методом силилирования нуклеофилов является обработка их *трис*-(гидрокарбил)хлорсиланом — чаще всего триметилхлорсиланом — в инертных растворителях в присутствии акцепторов выделяющегося хлористого водорода



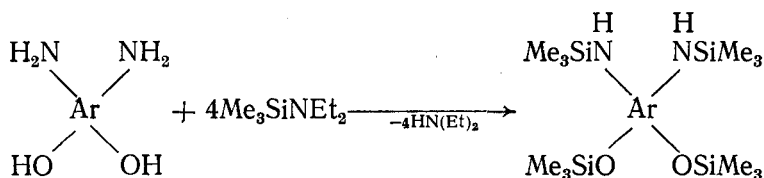
Этот метод был успешно использован для силилирования первичных диаминов [11—13], вторичных диаминов [12—14]; *бис*-фенолов [15—17] и *бис*-тиофенолов [18]. Силилирование вторичных диаминов, *бис*-фенолов и *бис*-тиофенолов приводит к *бис*-силилированным продуктам, тогда как аналогичные превращения первичных диаминов могут, в зависимости от условий проведения реакции, приводить к получению как *бис*-силилированных [11—13], так и *N,N,N',N'*-тетраксис-(силилированных) диаминов [19]



Этот же метод силилирования был успешно использован для получения *N,N',O,O'*-тетраксис-(триметилсилил)-*бис*-(*о*-аминофенолов) [20]



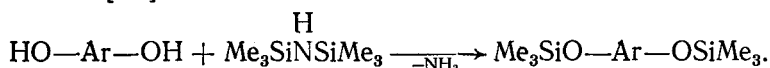
Альтернативный метод силилирования *бис*-(*о*-аминофенолов) базируется на использовании триалкилсилилдиалкиламинов [21—24], и, в частности, триметилсилилдиэтиламина вместо триметилхлорсилана



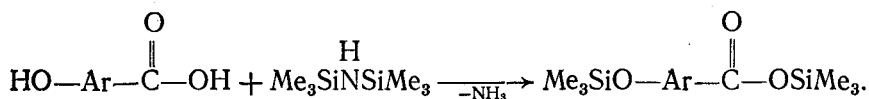
Последний метод имеет ряд существенных преимуществ перед силированием триметилхлорсиланом — реакция осуществляется в избытке триалкилсилилдиалкиламина в отсутствие растворителя и акцептора HCl, так как побочным продуктом реакций является диэтиламин. Интересно отметить, что, согласно [24], при силилировании аминофенолов первыми в реакции силилирования вступают фенольные гидроксилы, что позволило авторам выделить и охарактеризовать *о*-, *м*- и *п*-изомеры следующих рядов соединений:



Наконец, силилированные *бис*-фенолы были получены в результате обработки различных *бис*-фенолов гексаметилдисилазаном в инертных растворителях [16]



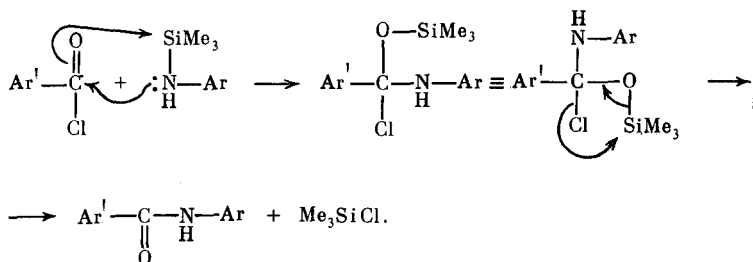
Этот же подход был использован для получения силилированных производных оксibenзойных кислот [16]



## 2. Реакционная способность силилированных нуклеофильных мономеров

Как было упомянуто выше, силилирование нуклеофильных мономеров сопровождается изменением их реакционной способности. Наиболее подробно этот вопрос рассмотрен применительно к силилированным первичным аминам, обладающим повышенной реакционной способностью в реакциях с хлорангидридами карбоновых кислот. Высокая реакционная способность N-силилированных аминов может быть объяснена с привлечением представленного ниже механизма [25].

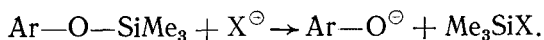
Для кремнийорганических соединений характерно высокое сродство атомов Si к кислороду, фторид- и хлорид-ионам, а также то, что карбокатион в положении 3 к атому Si может быть стабилизирован вследствие  $\sigma$ — $\pi$ -эффекта последнего. С учетом этих особенностей кремнийорганических соединений для нуклеофильного замещения ацила в хлорангидриде кислоты N-триметилсилилированным амином был предложен двустадийный аддиционно-элиминационный механизм [25]



На первой стадии реакции притяжение карбонильного кислорода хлорангидрида к Si-атому N-силилированного амина облегчает нуклеофильную атаку атома азота последнего на карбонильный углерод хлорангидрида с последующим быстрым образованием тетраэдрического интермедиата. На второй стадии процесса элиминирование хлорид-иона из интермедиата облегчается присутствием в  $\beta$ -положении атома Si, что приводит к быстрому образованию амида наряду с триметилхлорсиланом [25].

Реакционная способность S-триалкилсилилированных тиофенолов может приближаться к реакционной способности N-силилированных аминов [18], тогда как силилирование гидроксильной группы приводит к ее защите от электрофильной атаки [8, 26] вследствие сильного сродства кремния к кислороду.

В работе [18] сопоставлена реакционная способность S-триметилсиллбензэтиола (I), N-триметилсилланилина (II) и O-триметилсиллфенола (III) относительно электрофилов. Было найдено, что относительная реакционная способность этих соединений во взаимодействиях с бензоилхлоридом выражается рядом (II) > (I) > (III), а во взаимодействиях с 1-хлор-2,4-динитробензолом — рядом (I) > (II) > (III). O-триалкилсилилированные фенолы (триалкилсилоксибензолы) могут реагировать с такими электрофилами, как галогенангидриды кислот и активированные галогенорганические соединения лишь в присутствии ионов хлора или фтора



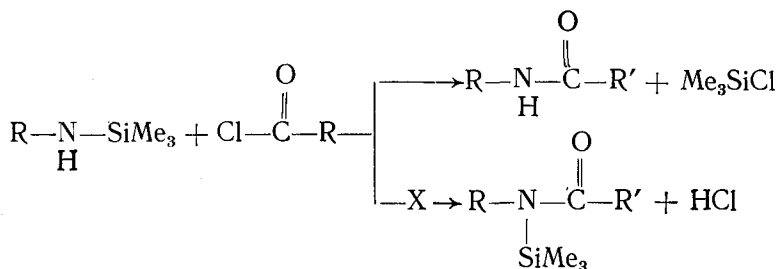
Силилирование таких тетрафункциональных нуклеофилов, как бис-(o-аминофенолы) приводит, в полном соответствии с вышеупомянутым, к активации amino- и пассивации гидроксильных групп [20], что способствует, согласно [27, 28] облегчению селективного проведения первых стадий полициклоконденсационных процессов и позволяет избежать гелеобразования.

### 3. Конденсационные и аддиционные полимеры на основе силилированных диаминов

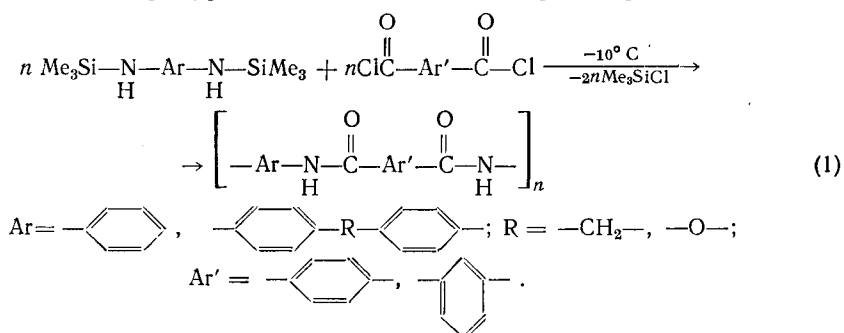
Как было показано выше, N-триалкилсилилированные амины являются одними из наиболее реакционноспособных кремнийорганических соединений. Они реагируют с различными электрофилами — галогенангидридами и ангидридами кислот, изоцианатами, галогенбензилами, альдегидами и т. д. [8]. Все эти реакции были использованы для получения азотсодержащих конденсационных и аддиционных полимеров [10].

### а) Синтез полиамидов

Известно [29], что в результате взаимодействия N-триметилсилилзамещенных аминов с хлорангидридами карбоновых кислот образуются не триметилсилиламиды с выделением в качестве побочного продукта хлористого водорода, а амиды с выделением в качестве побочного продукта триметилхлорсилана



Эта реакция амидирования успешно распространена на синтез полиамидов. Так, высокомолекулярные ароматические полиамиды были получены [25, 30] взаимодействием N,N'-дисилилированных ароматических диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе

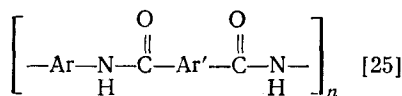


Сравнение рассматриваемого процесса полиамидирования с традиционным методом синтеза ароматических полиамидов — взаимодействием диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот [31—33] — на примере синтеза поли-(*n*-фенилентерефталамида) показало [30], что N,N'-дисиблированный *n*-фенилендиамин реагирует с терефталойлхлоридом гораздо быстрее; при этом получаются полиамиды с более высокими вязкостными характеристиками. Некоторые результаты синтезов ароматических полиамидов приведены в табл. 1.

Анализ данных, приведенных в табл. 1, свидетельствует о том, что во всех без исключения случаях на основе силбированных диаминов получают полиамиды с значительно более высокими вязкостными характеристиками, нежели полиамиды на основе свободных диаминов.

Использование силилированных диаминов представляется особенно целесообразным в тех случаях, когда на основе свободных мономеров этого класса высокомолекулярные соединения получены быть не могут.

## Вязкостные характеристики ароматических полиамидов формулы

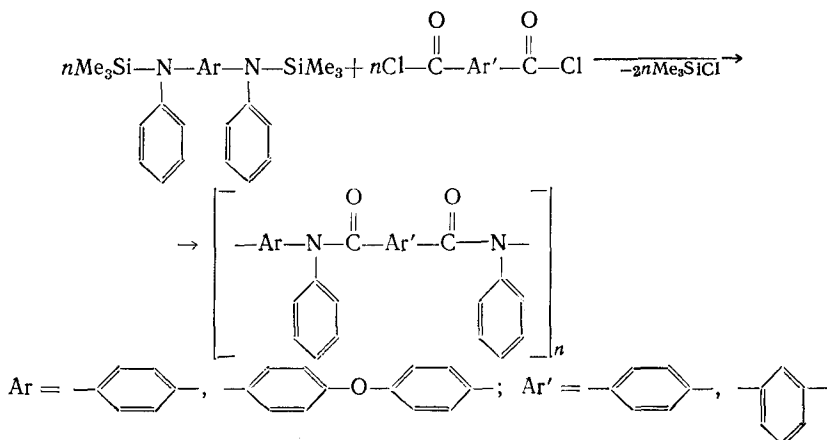


Ar	Ar'	$\eta_{\text{лог}}$ , дл/г, конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30° С	
		на основе N-силилированных диаминов	на основе несилилированных диаминов
		2,45	1,03
		3,19	0,94
		7,41	3,23
		2,41	1,19
		2,54	1,15
		3,21	1,40
		3,97	2,10
		3,99	1,50

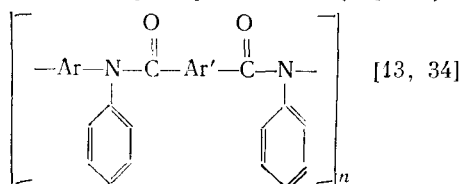
Примечание. Полимеризацию проводили в N-метил-2-пирролидоне (N-МП), содержащем LiCl, при  $-10 \div -5^\circ \text{C}$  в течение 5 ч.

\* Полимеризацию проводили в смеси N-МП и гексаметилфосфорамида (ГМФА), содержащей LiCl, при  $-10 \div -5^\circ \text{C}$  в течение 12 ч.

Так, получение высокомолекулярных полиамидов на основе низкоосновных диаминов, обладающих пониженной реакционной способностью, представляется весьма проблематичным. N-силилирование подобных диаминов представляется надежным методом их активации [12, 13, 34], что может быть проиллюстрировано на примере ароматических N,N'-дифенилзамещенных диаминов [13, 34, 35]. Эти соединения, будучи крайне малореакционноспособными, в результате N-силилирования активируются в такой степени, что их взаимодействие с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях высокотемпературной поликонденсации в среде тетраметилсульфона приводит к образованию высокомолекулярных поли-(N-фенил)амидов [13, 34, 35]:



Условия синтеза и вязкостные характеристики поли(N-фенил)амидов общей формулы



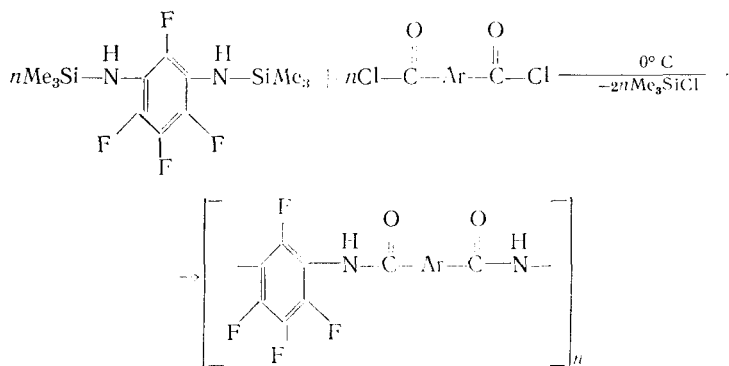
Ar	Ar'	Условия поликонденсации		$\eta_{\text{лог}}^*$ , дл/г	$T_{\text{ст}}^{**}$ , °C
		$T$ , °C	время, ч		
		160	24	1,65	225
		200	6	2,21	255
		160	24	1,24	195
		200	24	1,35	215

\*  $\eta_{\text{лог}}$  измерены в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 30° С и концентрации 0,5 г/дл; \*\*  $T_{\text{ст}}$  определены методом ДТА при скорости нагрева 10° С/мин.

Некоторые характеристики синтезированных поли(N-фенил)амидов приведены в табл. 2.

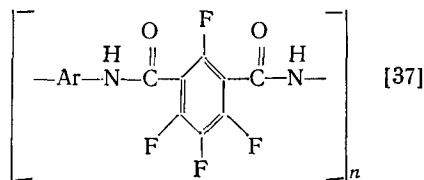
Анализ данных, приведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что, как и в вышерассмотренных процессах синтеза незамещенных полиамидов, применение N-силилированных диаминов позволяет получить системы с весьма высокими вязкостными характеристиками. Синтезированные поли(N-фенил)амиды имеют  $T_{\text{ст}}$  195—255° С. Они растворяются в различных растворителях, и, в том числе, в ДМФА, *m*-крезоле и хлороформе.


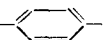
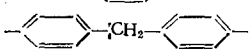
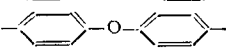
К диаминам с низкой основностью относится и тетрафтор-*m*-фенилендиамин; он также может быть активирован за счет N-силилирования [36]. Взаимодействием его N,N'-бис-триметилсилированного производного с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе были получены высокомолекулярные фторсодержащие полиамиды



Интересно отметить, что силилированные ароматические диамины образуют высокомолекулярные полиамиды даже при взаимодействии с малореакционноспособными дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот. Примером этого является получение фторсодержащих полиамидов в результате взаимодействия N-силилированных аромати-

## Некоторые характеристики полиамидов общей формулы

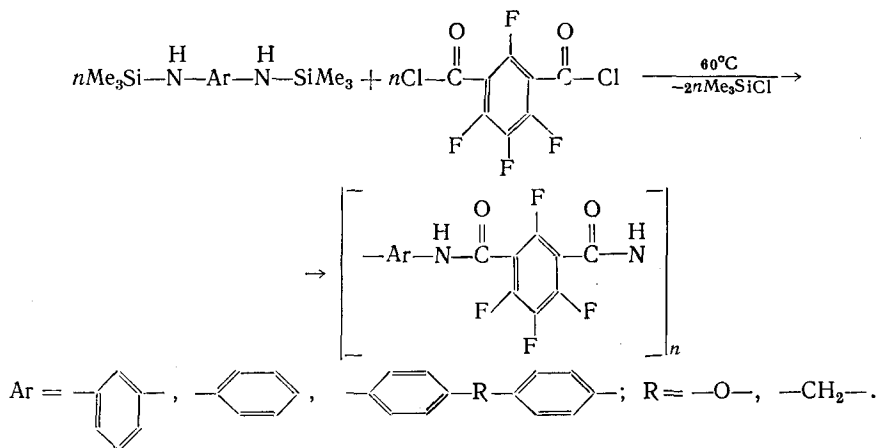


Ar	$\eta_{\text{лог}}^*$ , дл/г	$T_{\text{ст}}^{**}$ , °C
	0,43	245
	0,56***	275
	0,63	280
	0,82	280

*Примечание.* Синтез полиамидов осуществлен в хлороформе, содержащем солянокислый триэтиламин, при 60° С в течение 6 ч.

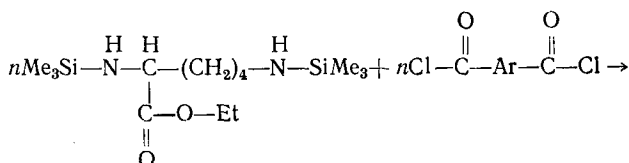
\*  $\eta_{\text{лог}}$  измерены для 0,5%-ных растворов в ДМАА при 30° С; \*\* определены методом ДТА при  $\Delta T = 10^\circ/\text{мин}$  (воздух); \*\*\* поликонденсация осуществлялась при 0° С за 6 ч.

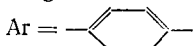
ческих диаминов с тетрафторизофталеилхлоридом в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе [37]



Фторсодержащие ароматические полиамиды, полученные в соответствии с этой схемой, обладают  $\eta_{\text{лог}}$ , равными 0,43—0,82 дл/г и  $T_{\text{ст}}$ , равными 245—280° С (табл. 3).

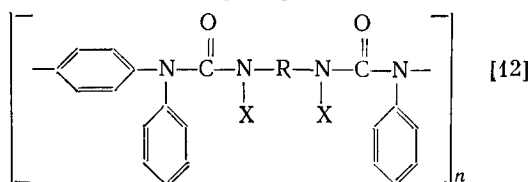
Наряду с ароматическими полиамидами на основе N-силилированных диаминов были получены и алифатико-ароматические системы; в частности поликонденсацией N-силилированного лизина с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот получены высокомолекулярные алифатико-ароматические полиамиды [38]:




$$\begin{aligned}
 & n \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} + n \text{Me}_3\text{Si}-\underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{R}-\underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{SiMe}_3 \rightarrow \\
 & \xrightarrow{-2n \text{Me}_3\text{SiCl}} \left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{R}-\underset{\text{X}}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4} \right]_n \quad (2)
 \end{aligned}$$



## Условия синтеза и некоторые характеристики полимочевин общей формулы

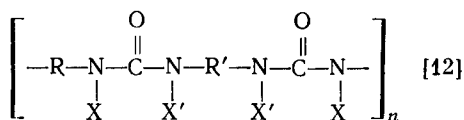


$\begin{array}{c} \text{—N—R—N—} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array}$	Условия поликонденсации *			Свойства полимеров	
	растворитель	T, °C	время, ч	выход, %	$\eta_{\text{лог}}$ , дл/г **
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{—N—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—N—} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	сим-ТХЭ	120	5	80	0,13
	анизол	120	5	80	0,19
	о-дихлорбензол	120	5	78	0,12
	нитробензол	120	5	80	0,19
	сульфолан	120	5	88	0,22
	»	120	24	88	0,27
	»	180	5	79	0,09
$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—N—C}_6\text{H}_4\text{—N—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	сульфолан	80	24	92	0,22***
	»	120	3	85	0,21***
	»	160	24	85	0,35***
	»	200	24	82	0,26***
$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\   \quad   \\ \text{—N—C}_6\text{H}_4\text{—N—} \\   \quad   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	сульфолан	190	24	75	0,08
	»	220	5	76	0,09
	»	220	24	82	0,13
	»	250	24	70	0,09

\* Поликонденсацию проводили взаимодействием 1 мМол N, N'-дихлороформил-п-дианилинобензола с 1 мМол силилированного диамина в 3 мл растворителя в токе N<sub>2</sub>; \*\* вязкости измерены для 0,5%-ных растворов в N-МП при 30° C; \*\*\* вязкости измерены в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Таблица 5

## Термические характеристики полимочевин общей формулы



R	R'	X	X'	T <sub>разл</sub> , °C *	
				на воздухе	в N <sub>2</sub>
$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$	$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$	$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$	H	265	295
$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—N—C}_6\text{H}_4\text{—N—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	»	H	385	420
$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$	$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$	»	$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$	520	520
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	»	H	H	335	340

\* T<sub>разл</sub> — температура потери 10% массы полимеров (ТГА, ΔT = 10° C/мин).

полимочевин, условия синтеза и отдельные характеристики которых приведены в табл. 4.

Как следует из анализа данных, приведенных в табл. 4, высокомолекулярные полимеры не были получены ни в одном случае, однако отмечалось благоприятное влияние силилирования аминов на вязкостные характеристики полимочевин — на основе несилилированных диаминов были получены полимеры со значительно меньшими вязкостными характеристиками. Полностью и частично фенилированные полимочевин,

Таблица 6

**Синтез ароматических полимочевин в различных растворителях [44]**

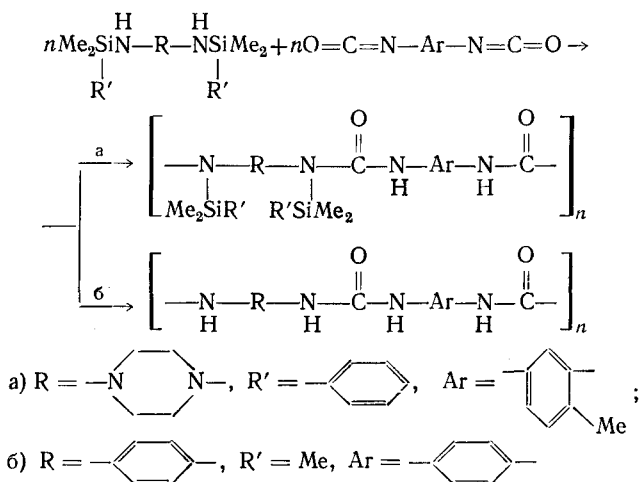
Растворитель	$\eta_{\text{лог}}$ , дл/г
ДМСО	0,54
Тетраметиленсульфон	0,60
Тетрахлорэтан	0,91
Анизол	0,77
Нитробензол	0,65
Толуол	0,74

*Примечание.* Взаимодействие N,N'-бис-(триметилсилил) замещенного 4,4'-диаминодифенилоксида и 2,4-толуилендиизоцианата проводили при 100° С в течение 10 ч; вязкости измерены для 0,5%-ных растворов в конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 30° С.

полученные на основе силилированных ароматических диаминов, легко растворялись в органических растворителях — ДМАА, ТГФ, м-крезоле, — значительно превосходя в этом плане незамещенные ароматические полимочевины, а также полимеры на основе силилированного пиперазина, являющиеся кристаллическими системами.

Введение в полимочевины фенильных заместителей вместо сравнительно подвижных атомов водорода повышает не только растворимость, но и термостойкость этих систем (табл. 5), что находится в соответствии с результатами исследования различных классов гетероцепных и гетероциклических полимеров [43].

Аддиционный метод синтеза полимочевин с использованием силилированных диаминов был описан Клебе в 1964 г. [42]. Показано, что присоединение N,N'-дисилилированных диаминов к диизоцианатам приводит к получению N-силилированных полимочевин, легко метанолизующихся в незамещенные полимочевины



Реакции полиприсоединения протекают в гомогенных условиях даже при осуществлении их в неполярных растворителях (табл. 6), что обусловлено меньшей полярностью N-силилированных полимочевин по сравнению с незамещенными полимочевинами [44].

Следует отметить, что полимочевины, полученные метанолизом N-силилированных полимеров, характеризуются, в отличие от полимочевин, полученных обычным методом (диамин с диизоцианатом), низкой кристаллическостью и хорошей растворимостью в органических растворителях.

#### в) Синтез полиимидов

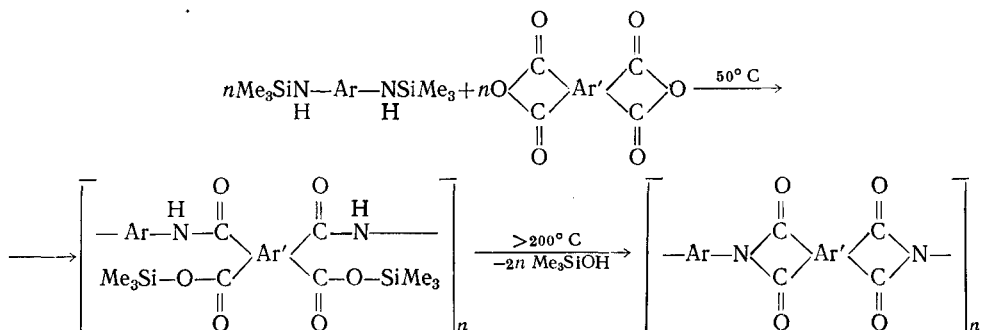
По аналогии с широко распространенным двустадийным методом синтеза полиимидов [45—50], получение их на основе силилированных диаминов протекает через образование форполимеров, термически пре-

Синтез полиамидокислот в различных растворителях [52]

Растворитель	$\eta_{\text{лог}}$ ; дл/г	Условия протекания реакции
ДМАА	1,77	Р
N-МП	1,46	Р
бис-Метоксиэтиловый эфир	0,92	Р
1,4-Диоксан	0,80	Р
ТГФ	0,97	Р
Хлороформ	0,99	Р
Ацетонитрил	0,88	О
Нитробензол	0,81	О
Толуол	0,92	О

Примечание. Синтез полиамидокислот проводили взаимодействием N,N'-бис-(триметилсилил) замещенного бис-4-аминофенилового эфира с пиромеллитовым ангидридом при 20° С в течение 1 ч, а затем при 50° С в течение 12 ч; логарифмические вязкости измерены для 0,5%-ных растворов в ДМАА при 30° С; Р — реакции, протекающие в растворе; О — образование осадка в ходе процесса.

вращаемых в целевые системы [51, 52]. Полиприсоединение N-силилированных ароматических диаминов к диангидридам ароматических тетракарбоновых кислот протекает с размыканием циклов последних с образованием триметилсилиловых эфиров полиамидокислот, имидизующихся при температуре >200° С с выделением триметилсиланола



Наличие в эфирах полиамидокислот триметилсилильных групп определяет значительно большую устойчивость этих полимеров по сравнению с незамещенными полиамидокислотами, а также повышенную растворимость в неполярных растворителях. Последнее обстоятельство открывает возможность синтеза подобных полимеров не только в диполярных апротонных растворителях типа ДМАА и N-МП, но и в простых эфирах или углеводородах. В ряде случаев эти процессы сопровождаются высаживанием полиамидокислот из растворов (табл. 7), однако практически во всех опробованных растворителях получены полиамидокислоты с высокими логарифмическими вязкостями (табл. 7).

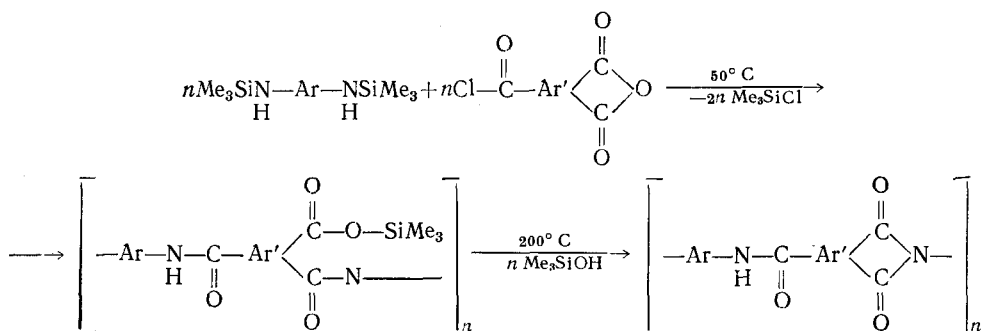
Термическое превращение силилированных полиамидокислот в полиимиды протекает медленнее, а завершение имидизации требует более высоких температур по сравнению с процессами циклизации незамещенных полиамидокислот.

Одностадийные процессы синтеза полиимидов с использованием N-силилированных диаминов [53—55] были применены для получения полиимидов, содержащих остатки алифатических диаминов; такие полиимиды трудно получить в виде высокомолекулярных систем на основе незамещенных алифатических диаминов [54]. Кроме того, эти процессы были успешно использованы для получения полинафтилимидов, отличающихся, согласно [56], повышенной устойчивостью к гидролизу.

Синтез полиимидов с использованием N-силилированных диаминов, как и с использованием незамещенных диаминов, может быть (по ана-

логии с рассмотренным выше применительно к полиамамидам [39]) использован для нанесения тонких пленок на соответствующие субстраты с применением процесса вакуумной безрастворной «осадительной» поликонденсации из газовой фазы [57—59]. При нанесении тонких полиимидных пленок на первой стадии процесса ароматический диамин и диангидрид были под высоким вакуумом нанесены на субстрат, который далее нагревался для осуществления процесса имидизации.

Процессы поликонденсации с использованием N-силилированных диаминов могут быть использованы и применительно к производным ароматических поликарбоновых кислот, содержащих различные электрофильные функциональные группы. Так, взаимодействие 4-хлороформилфталевого ангидрида с N,N'-*бис*-(триметилсилил)замещенным 4,4'-диаминодифенилоксидом протекало через реакции поликонденсации/полиприсоединения с образованием триметилсилиловых эфиров полиамидокислот [60].

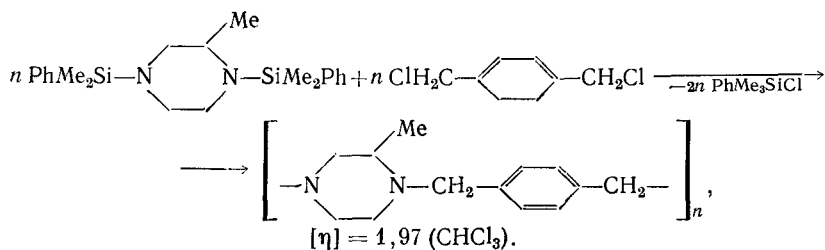


Результаты реакций синтеза форполимеров в различных растворителях приведены в табл. 8.

Как видно из табл. 8, только реакции в среде N-МП и ДМАА протекают гомогенно; тем не менее, практически во всех растворителях были получены полимеры со сравнительно высокими логарифмическими вязкостями растворов. Силилированный форполимер может быть превращен в полиамидоимид путем термообработки в тех же условиях, что и использованные при синтезе полиимидов.

### г) Синтез полиаминов

Несмотря на то, что галоидоалкилы труднее — по сравнению с хлорангидридами карбоновых кислот — вступают в реакции аминолита, они также могут взаимодействовать с N-силилированными аминами [8]. Согласно Клебе [14], бензилхлорид реагирует с N-силилированными аминами при температурах  $>100^{\circ}\text{C}$ , с количественными выходами образуя бензиламин и триалкилсиллхлорид. В этой реакции аммониевые соли и циклический сульфон каталитически увеличивают скорость процесса. Эта реакция была распространена на синтез полиаминов, которые трудно было получить в виде высокомолекулярных соединений при взаимодействии диаминов с дигалогенными соединениями, вследствие протекания побочных процессов. Поликонденсация реакционноспособных дигалогенных соединений типа бензилхлорида с N-силилированным пиперазином, проведенная в расплаве при  $150^{\circ}\text{C}$ , привела к получению высокомолекулярного полиамина [14].



## Синтез сополиамидо-амидокислот в различных растворителях [60]

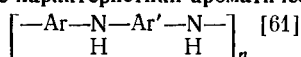
Растворитель	$\eta_{\text{лог}}^*$ , дл/г	Условия протекания реакции
ДМАА	1,82	Р
N-МП	1,48	Р
Ацетонитрил	1,14	О
Нитробензол	1,21	О
бис-Метоксипропиловый эфир	1,00	О
1,4-Диоксан	0,75	О
ТГФ	0,94	О
Хлороформ	0,59	О
Бензол	0,57	О


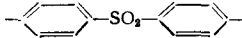

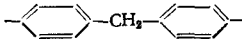
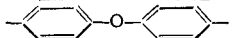

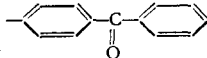

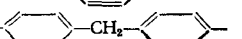
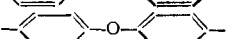
Примечание. Синтез осуществляли взаимодействием N,N'-бис-(триметилсилил) замещенного 4,4'-диаминодифенилоксида с 4-хлороформилфталевым ангидридом при  $-5^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, а затем при  $50^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

\* Логарифмические вязкости измерены для 0,5%-ных растворов в N-МП при  $30^\circ\text{C}$ .

Таблица 9

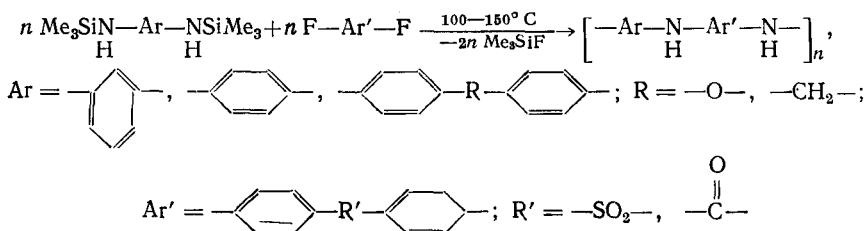
## Условия синтеза и вязкостные характеристики ароматических полиаминов общей формулы



Ar	Ar'	Условия поликонденсации * (температура / время, $^\circ\text{C}/\text{ч}$ )	$\eta_{\text{лог}}^{**}$ , дл/г
		100/7—150/14	0,62
	»	150/12	0,57
	»	150/12	0,42
	»	100/7—150/14	0,60
		100/24—240/48***	0,55
	»	220/48***	0,37
	»	100/24—240/48	0,45
	»	150/48	0,66

\* Поликонденсация проводилась в ДМСО в присутствии KF; \*\* логарифмические вязкости измерены для 0,5%-ных растворов в N-МП при  $30^\circ\text{C}$ ; \*\*\* поликонденсация проведена в тетраметилсульфоне.

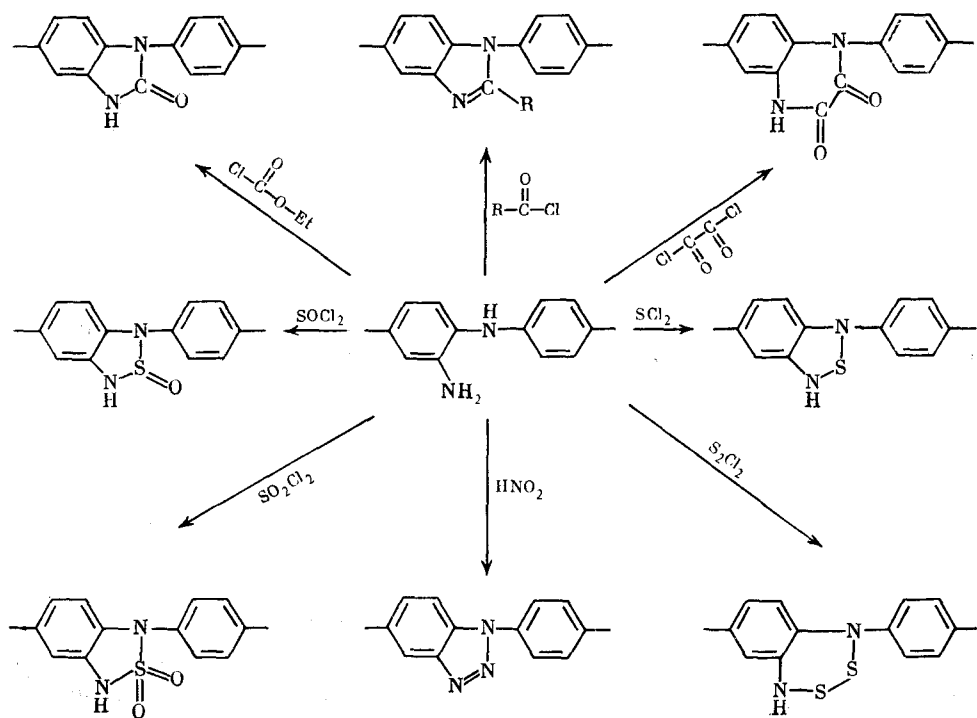
Аналогичная реакция замещения протекала при обработке активированных галогенароматических соединений N-силилированными ароматическими аминами; при этом образовывались вторичные ароматические амины наряду с триметилсилилгалогенными соединениями [61]. Соответственно новые ароматические полиамины были успешно получены из активированных ароматических дифторсоединений и N-силилированных ароматических диаминов [61]



Реакции поликонденсации были проведены в ДМСО в присутствии фторсодержащих катализаторов [KF, CsF] при 100—150°С; в результате получены полиамины со сравнительно высокими вязкостными характеристиками (табл. 9).

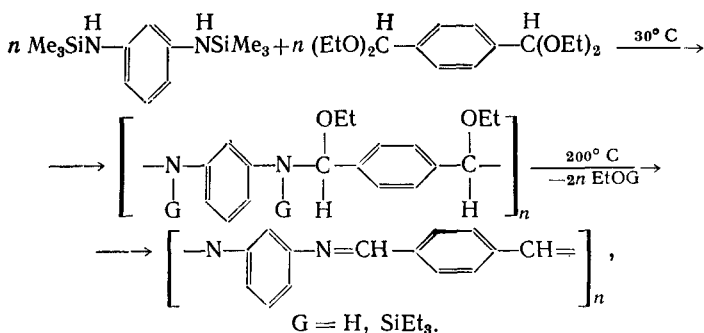
Наличие катализатора существенно для получения высокомолекулярных полиаминов. Использование вместо активированных ароматических дифторидов соответствующих дихлоридов приводило к получению лишь низкомолекулярных полимеров. Введение нитрозаместителей в ароматические дигалогенные соединения увеличивало их реакционную способность и приводило к получению полиаминов с более высокими логарифмическими вязкостями. Эти ароматические полиамины легко растворяются в органических растворителях типа N-МП и имеют  $T_{ст} \sim 200^\circ\text{C}$ ; они относятся к потенциальным инженерным пластикам [61].

В то же время, они легко восстанавливаются до соответствующих поли-(о-амино)аминов [5, 6, 61—65], которые, в свою очередь, могут быть использованы для получения большой гаммы гетероциклических полимеров [65]

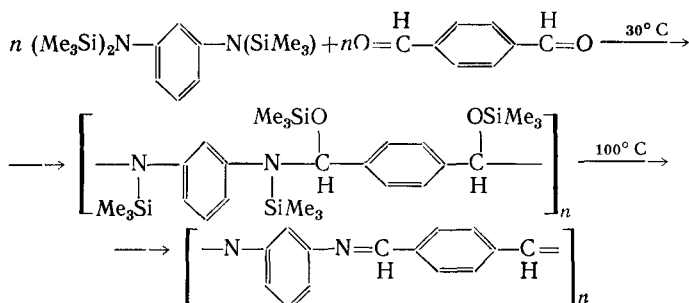


#### д) Синтез полиазометинов

Большинство ароматических полиазометинов не было получено в виде высокомолекулярных соединений вследствие их нерастворимости и неплавкости. Курасаки с сотр. [19, 66] интенсивно исследовали реакции получения ароматических полиазометинов и нашли новые пути синтеза этих систем с использованием N-силилированных ароматических диаминов. Один метод сводится к поликонденсационному взаимодействию N,N'-бис-(триметилсилил)замещенных ароматических диаминов с ароматическими бис-(диэтилацетатами) в N-МП, приводящему к растворимым в органических растворителях форполимерам, которые, будучи переработанными в пленки, превращались при 200°С в нерастворимые полиазометины [66]



Другой метод — полиприсоединение N,N,N',N'-тетракис(триметилсилил)замещенных ароматических диаминов к ароматическим диальдегидам в N-МП с образованием растворимых форполимеров, с последующим превращением (термическим) их в виде пленок в нерастворимые полиазометиновые пленки [19]



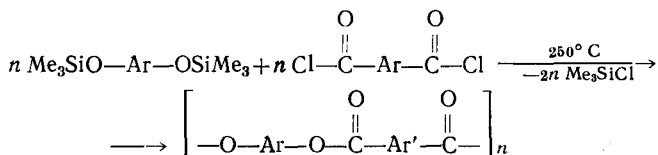
В обоих случаях на первых стадиях образовывались аналогичные форполимеры, претерпевающие последующее β-элиминирование с образованием азометиновых связей в основных цепях макромолекул.

#### 4. Полимеры на основе О-силилированных бис-фенолов

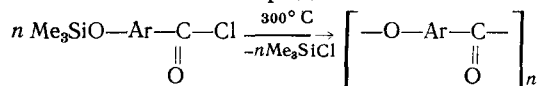
Возможность использования О-силилированных бис-фенолов для получения высокомолекулярных соединений была детально изучена Крихелдорфом с соавт. [15—17, 67—70], синтезировавшими на основе этих мономеров высокомолекулярные сложные и простые полиэфиры.

##### а) Синтез сложных полиэфиров

В 1979 г. была показана возможность синтеза полиарилатов из О-силилированных бис-фенолов и дихлорангидридов дикарбоновых кислот [15]



или из триметилсилоксибензоилхлоридов



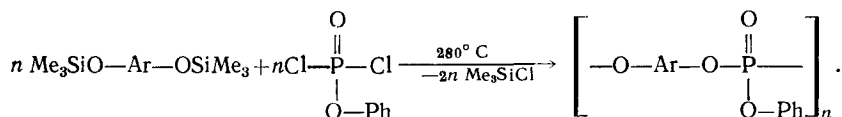
методом поликонденсации в расплаве при 200—300°С.

Недостатком термической поликонденсации двух разных мономеров (А—А и В—В типов) — например, О,О'-триметилсилилзамещенного 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и изофталойлхлорида — является возможность отгонки или сублимации более летучего мономера, что нарушает стехиометрию исходных соединений и ведет к уменьшению степе-

ни полимеризации. Этот недостаток устраняется при гомоконденсации мономеров типа А—В, например триметилсилоксибензоилхлорида. Молекулярная масса полимера, получаемого из производного *м*-оксибензойной кислоты (тип А—В) выше, чем полимера из *О*-силилированного бис-фенола и изофталойлхлорида. Таким образом, метод силилирования наиболее употребим для высокотемпературного получения полиарилатов из мономеров типа А—В.

Реакции гомоконденсации *м*- и *п*-илоксибензоилхлоридов были проведены в блоке и в растворе [67, 68]. Поликонденсация *м*-триметилсилоксибензоилхлорида в блоке при 250°С привела к получению полиарилата с молекулярной массой 10 000—14 000 [67], тогда как поликонденсация *п*-изомера в высококипящем растворителе при 320°С привела к получению полимера с молекулярной массой 20 000—50 000 [68]. В последнем случае в ходе поликонденсации сначала из раствора выделялись кристаллические олигомеры, рост молекулярной массы которых продолжался при нагревании. Поликонденсация ускорялась такими катализаторами, как солянокислый триэтиламин и хлорид бензилтриэтиламмония, приводя к полиарилатам с большими молекулярными массами.

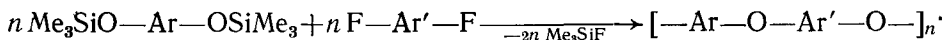
*О*-Силилированные бис-фенолы реагируют и с арилфосфордихлоридатами с образованием ароматических полифосфатов, которые — в широком смысле слова — являются полиэфирами [69, 70]



Поликонденсация в блоке была проведена при 180—300°С в присутствии каталитических количеств бензилтриэтиламмонийхлорида; при этом получены полифосфаты с молекулярными массами до 12 000.

#### б) Синтез простых полиэфиров

Наряду с получением сложных полиэфиров, авторы [16, 17, 71, 73] изучили возможность использования *О,О'*-бис-триметилсилилированных бис-фенолов для получения простых полиэфиров. В качестве сомономеров силилированных бис-фенолов были выбраны активированные дифторароматические соединения



Использование в качестве активированных дифторароматических соединений соответствующих производных дифенилсульфонового [16] и бензофенонового [17] рядов открыло перспективу получения с применением силилированных мономеров практически ценных полиэфирсульфонов [16, 72] и полиэфиркетонов [17, 73].

Обычно эти полимеры получают высокотемпературной поликонденсацией в растворе солей щелочных металлов бисфенолов с активированными дигалогенароматическими соединениями [74—78]. Основным недостатком этих процессов является необходимость очистки целевых полимеров от побочных продуктов реакций — солей металлов, — а также от дорогих высококипящих растворителей, используемых при их получении.

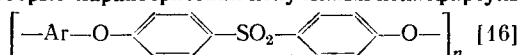
Использование силилированных мономеров открывает возможность получения полимеров, не нуждающихся в очистке от больших количеств солей металлов.

Пониженная реакционная способность силилированных бис-фенолов предопределяет необходимость проведения синтеза простых полиэфиров при повышенных температурах с использованием катализаторов, таких, как KF и CsF.

Взаимодействие *О,О'*-диметилсиллазамещенных бис-фенолов с 4,4'-дифтордифенилсульфоном, осуществленное в блоке при температуре до

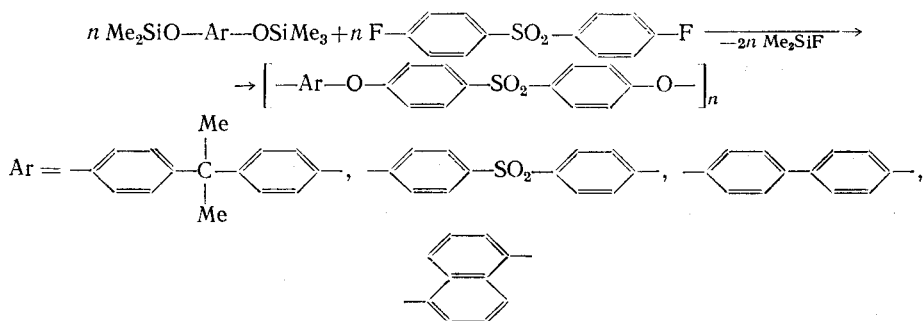


Условия поликонденсации 4,4'-дифтордифенилсульфона с О,О'-триметилсилилзамещенными бис-фенолами и некоторые характеристики полученных полиэфирсульфонов общей формулы

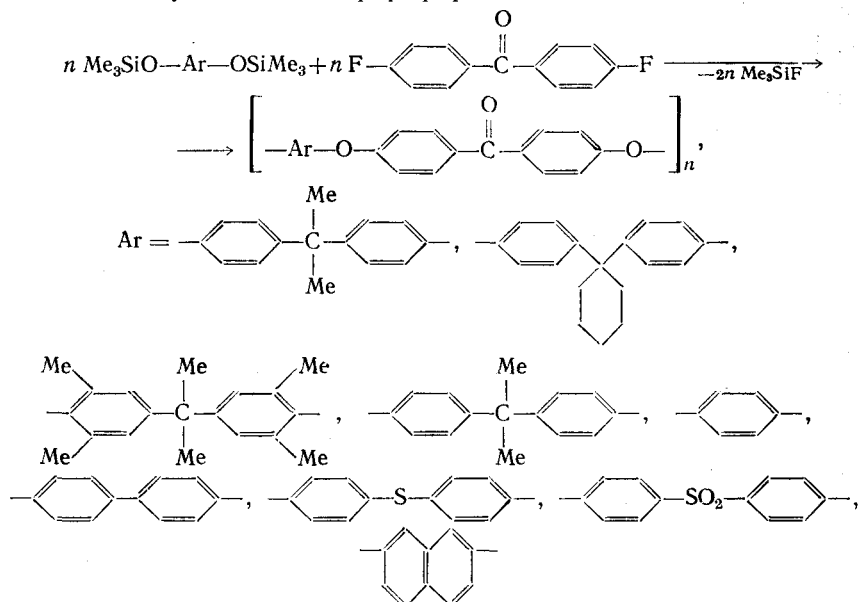


Ar	Условия поликонденсации		Выход, %	T <sub>ст.</sub> °C
	температура, °C	время, ч		
	180/320	0,5/2,5	98	185—195
	270/320/340	0,5/0,5/2,0	97	240—245
	250/320	0,5/2,5	95	240
	250/320	0,5/2,5	93	227

340° С (табл. 10), приводило к получению полиэфирсульфонов с молекулярными массами, достигающими 17 500 [16].

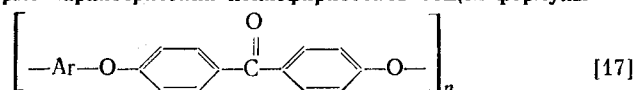


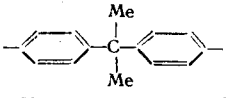
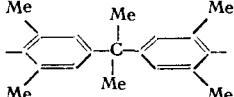
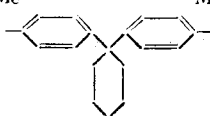
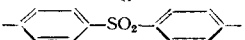
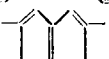


В аналогичных условиях было осуществлено и взаимодействие О,О'-диметилсилилированных бис-фенолов с 4,4'-дифторбензофеноном [17], приведшее к получению полиэфирэфиркетонов.



Некоторые характеристики полученных полиэфиркетонов приведены в табл. 11.

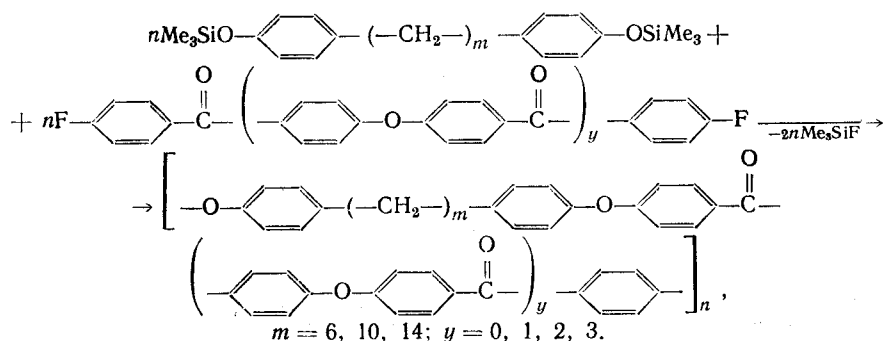
Некоторые характеристики полиэфиркетонов общей формулы



Ar	$\eta_{\text{отн}}^*$	$\overline{M}_n^{**}$	$\overline{M}_w^{***}$	$T_{\text{ст}}^{****}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}^{****}, ^\circ\text{C}$
	1,11	11 500	60 000	151—153	—
	1,06	1 700	3 200	143—145	—
	1,09	9 000	40 000	173—175	—
	1,46	7 000	—	184—186	—
	—	нр	нр	152—154	241—243
	2,21	—	—	—	343—345
	1,85	—	—	—	420—422

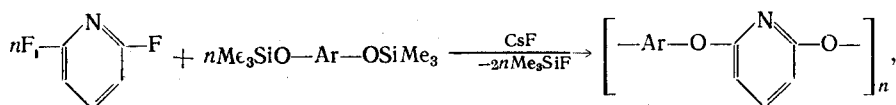
\* Измерены для растворов 1%-ной концентрации в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$ ; \*\* измерены методом осмометрии в хлороформе; \*\*\* измерены методом ГПХ в ТГФ; \*\*\*\* определены методом ДСК при скорости подъема температуры  $20^\circ/\text{мин}$ .

В продолжение этих исследований был осуществлен синтез жирно-ароматических полиэфиркетонов с чередующимися алифатическими «развязками» (спейсерами) и ароматическими эфир-кетонными блоками [73]



Полученные таким образом полиэфиркетоны являются кристаллическими веществами, не образующими мезофазы.

Еще одним активированным дифторароматическим соединением, введенным во взаимодействие с силилированными бис-фенолами, является 2,6-дифторпиридин [71]



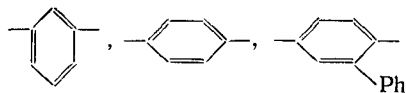


Таблица 12

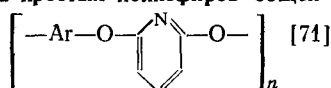
$$\left[ -\text{Ar}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{O}- \right]_n \quad [71]$$

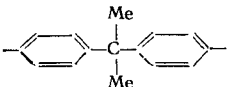
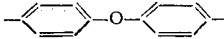
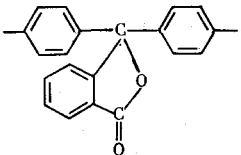
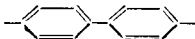

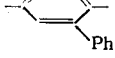

\* Измерены для растворов ( $c = 2$  г/л) в смеси метилхлорида, муравьиной кислоты и трифторуксусной кислоты (мол. соотношение: 70:10:20) при 25° С.

Как видно из данных табл. 12, полиэфиры получались почти во всех случаях с выходами, превышающими 90%, и с  $\eta_{\text{лог}}$ , лежащими в пределах 0,20—1,40 дл/г. Наибольшие вязкостные характеристики присущи пленкообразующим простым полиэфирам, полученным на основе О,О'-дисулфилированного фенилгидрохинона.

1510

## Свойства простых полиэфиров общей формулы



Ar	$\eta_{\text{лог}},$ дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3},$ Моль	$T_{\text{ст}}^{**},$ °C	$T_{\text{пл}}^{**},$ °C	Температуры потери масс, °C, %		
					5	10	50
	0,133	95	108	—	442	462	520
	—	—	90	—	419	445	550
	0,128	—	195	—	458	469	570
	нр	—	119	253	430	458	620
	нр	—	100	272	360	430	555
	0,140	1200	71	—	425	451	485
	0,223	2900	116	—	445	460	560

\* Измерены для растворов в метиленхлориде ( $c = 2$  г/л); \*\* данные ДСК при скорости нагрева  $20^\circ/\text{мин.}$

Наряду с синтезом гомополимерных простых полиэфиров в рамках работы (71) был предпринят синтез сополимерных структур, основанный на использовании в качестве электрофильных сомономеров эквимольных смесей 2,6-дифторпиридина с 4,4'-дифторбензофеноном или 4,4'-дифторфенилсульфоном

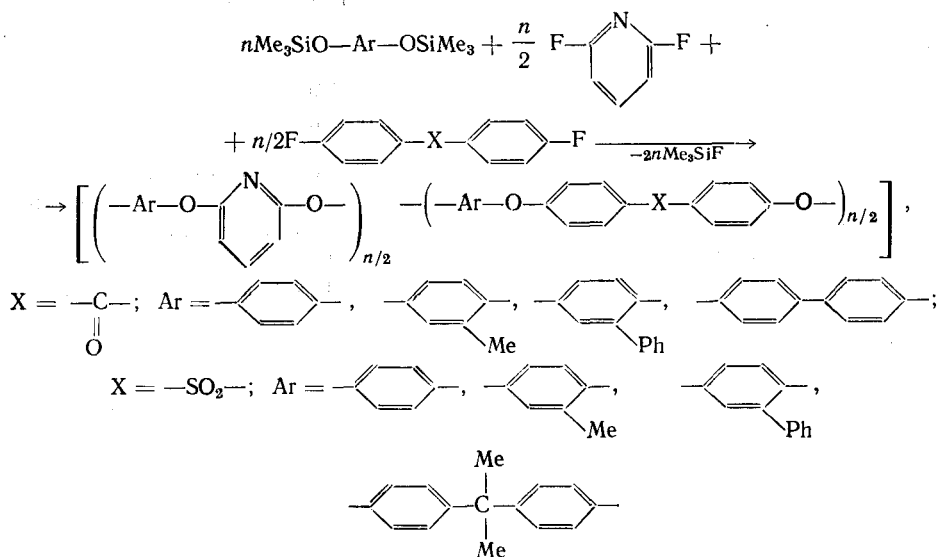
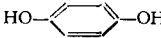
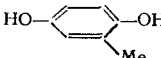
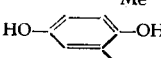
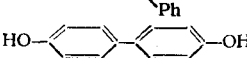


Таблица 14

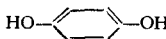
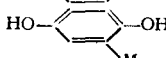
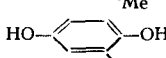
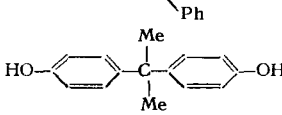
Выходы и некоторые свойства сополимеров, полученных термической соконденсацией 2,5-дифторпиридина с 4,4'-дифторбензофеноном и силилированными бис-фенолами [71]

бис-Триметилсилилированный бис-фенол	Выход, %	$\eta_{\text{лог}}^*$ , дл/г	$T_{\text{ст}}$ , °C
	87	1,05	120**
	89	0,70	118
	97	0,44	123
	95	нр	128***

\* Измерены в смеси метиленхлорида, муравьиной и трифторуксусной кислот (70:10:20),  $c = 2$  г/л при 25° C; \*\* после отжига при 180° C/1 ч,  $T_{\text{пл}} = 278^\circ \text{C}$ ; \*\*\*  $T_{\text{пл}} = 293^\circ \text{C}$ .

Таблица 15

Выходы и свойства простых сополиэфиров, полученных блочной сополиконденсацией 2,6-дифторпиридина и 4,4'-дифтордифенилсульфона с различными силилированными бис-фенолами [71]

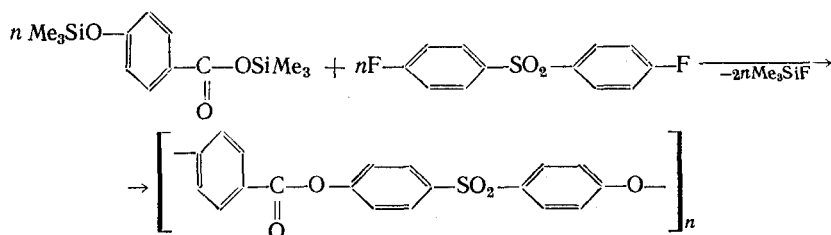
бис-Триметилсилилированный бис-фенол	Выход %	$\eta_{\text{лог}}^*$ , дл/г	$T_{\text{ст}}$ , °C
	85	0,47	131
	89	1,19	138
	94	1,55	147
	97	1,56	147

\* Измерены для растворов в смесях метиленхлорида, муравьиной и трифторуксусной кислот (70:10:20) при  $c = 2$  г/л.

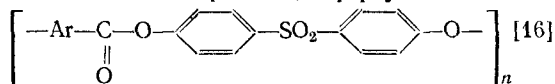
Как следует из данных, приведенных в табл. 14 и 15, в результате сополиконденсации получались полимеры, обладающие довольно высокими  $\eta_{\text{лог}}$  (0,44—1,56 дл/г) в сочетании с  $T_{\text{ст}}$ , лежащими в пределах 118—147° C.


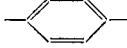
#### в) Синтез сополимеров, содержащих простые и сложные эфирные группы

Наряду с получением простых и сложных полиэфиров силилированные мономеры были использованы для синтеза высокомолекулярных соединений, содержащих как простые, так и сложные эфирные группы [16]. С этой целью было осуществлено взаимодействие диметилсилилированных *m*- и *p*-оксибензойных кислот с 4,4'-дифтордифенилсульфоном [16]:



Условия проведения блочной поликонденсации 4,4'-дифтордифенилсульфона с дилилированными оксибензойными кислотами и некоторые характеристики сополимеров общей формулы



Ar	Условия проведения реакции		Выход, %	T <sub>ст</sub> , °C
	температура, °C	время, ч		
	250/320	0,5/2,5	91	137
	250/320	0,5/2,5	96	215

Условия проведения поликонденсационных процессов, выходы и свойства целевых сополимеров приведены в табл. 16.

Следует отметить, что попытки вовлечения в реакции образования простых эфирных связей активированных дихлорароматических соединений — 4,4'-дихлорфенилсульфона, 4,4'-дихлорбензофенона — оказались безуспешными; эти соединения слишком мало реакционноспособны для вступления в реакции поликонденсации с фенольными группами, пассивированными в результате их силилирования.

### 5. Полимеры на основе N, O-силилированных аминифенолов

Синтез полимеров на основе мономеров, содержащих силилированные гидроксильные и аминные группы, широко представлен синтезом полибензоксазолов с использованием N,N',O,O'-тетракис-(триметилсил)-бис-(o-аминофенолов) и дихлорангидридов дикарбоновых кислот [20, 22, 79—81].

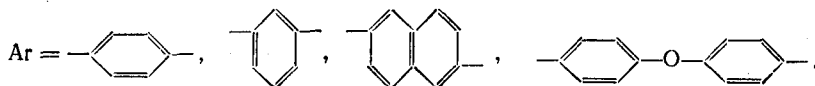
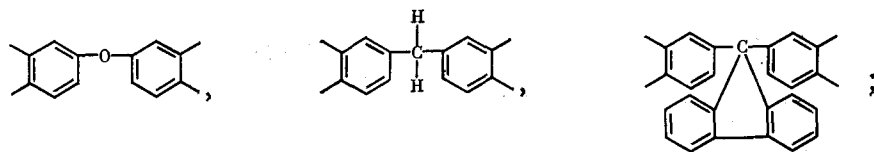
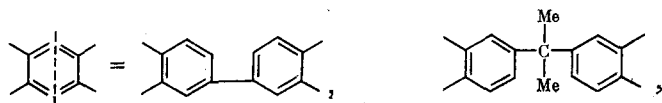
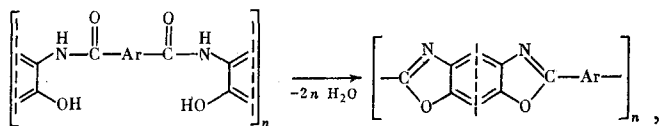
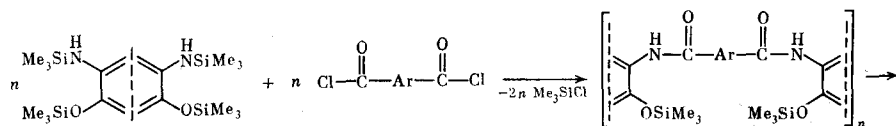
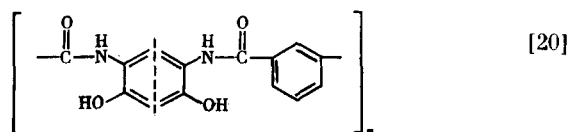
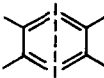
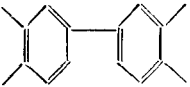
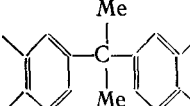


Таблица 17

Сопоставление  $\eta_{\text{лог}}$  поли-(*о*-оксиамидов) из бис-(*о*-аминофенолов) и их силилированных производных

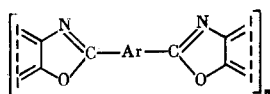


	Метод А	Метод Б
	0,33	0,50
	0,16	0,55

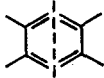
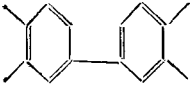

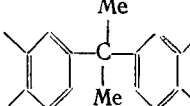

Примечания. Метод А — поликонденсация с использованием несилилированного бис-(*о*-аминофенола); метод Б — поликонденсация с использованием силилированного бис-(*о*-аминофенола); поликонденсация проведена взаимодействием 2,5 ммоль бис-(*о*-аминофенола) с 2,5 ммоль изофталонилхлорида в 5 мл ДМАА при 0—5° С в течение 8 ч в токе N<sub>2</sub>; все полимеры получены с количественными выходами; вязкости измерены в ДМАА при 30° С и  $c=0,5$  г/дл.

Таблица 18

Некоторые характеристики полибензоксазолов общей формулы



и полибензоксазольных пленок [20]

	Ar	T <sub>ст</sub> *, °C	T <sub>разл</sub> **, °C		Свойства пленок	
			на воздухе	в N <sub>2</sub>	σ <sub>разр</sub> , кг/см <sup>2</sup>	в, %
		290	570	620	1980	7
		240	500	530	530	2

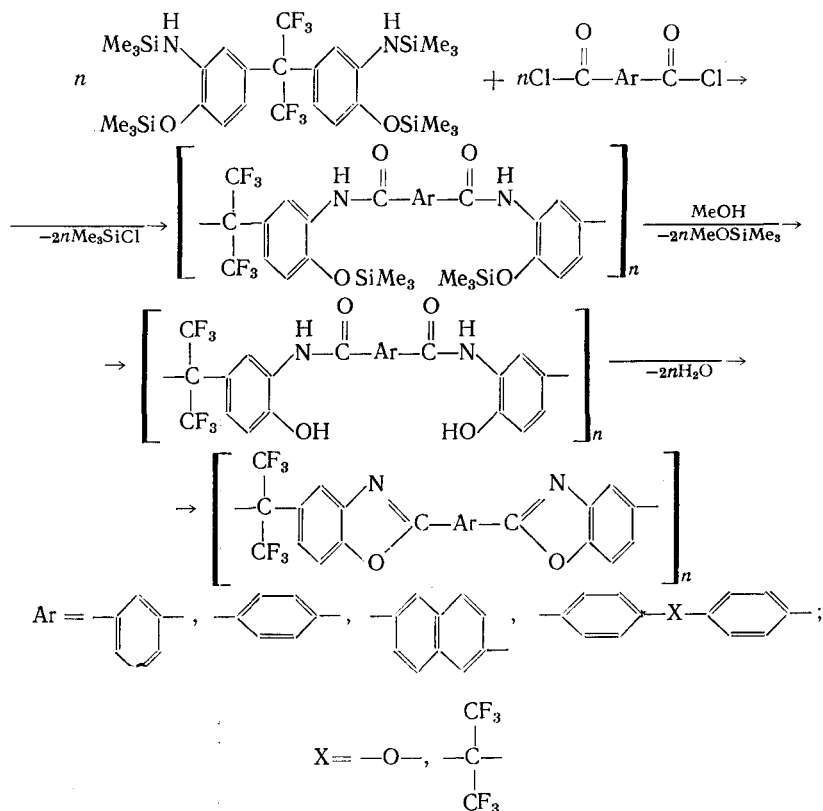
\* Определены методом термомеханического анализа при скорости нагрева 10°/мин на воздухе; \*\* температура потери 10% исходной массы (метод ТГА, скорость нагрева 10°/мин).

Синтез полибензоксазолов на основе силилированных бис-(*о*-аминофенолов) был осуществлен двустадийным [20, 79, 81] и одностадийным [80] методами. Детальное изучение двухстадийного процесса [20], и, в частности, его первой стадии, показало, что, как и в вышерассмотренных реакциях синтеза полиамидов, использование силилированных нуклеофильных мономеров приводит к получению значительно более высокомолекулярных систем, нежели использование несилилированных

Данные, приведенные в табл. 17, относятся к поли-(*о*-окси)амидам, лишенным силильной защиты у фенольных гидроксидов путем выделения реакционных растворов полимеров в метанол. Снятие силильной защиты представляется необходимым для увеличения нуклеофильной реакционной способности фенольного гидроксидов на стадии циклозамыкания. Реакции полициклодегидратации полученных таким образом поли-(*о*-окси)амидов проведены нагреванием их при 250—260°С в вакууме в течение 30 ч. Полученные полибензоксазолы растворялись только в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; как следствие, переработка их в различные материалы — например, пленки — была осуществлена на стадии поли-(*о*-окси)амидов, растворимых в ДМФА, N-МП, ДМСО и пиридине. Некоторые характеристики полибензоксазолов и пленок на их основе приведены в табл. 18.

Наиболее интересным синтез полибензоксазолов из силилированных мономеров представляется применительно к системам, базирующимся на низкоосновных бис-*о*-аминофенолах; одним из таких мономеров является 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан. Дополнительный интерес к полимерам на его основе связан с тем обстоятельством, что ароматические поликонденсаты, содержащие гексафторизопропилиденные группы, характеризуются сочетанием повышенной растворимости и хороших термических характеристик [82].

Детальное изучение гексафторизопропилиденсодержащих полибензоксазолов, полученных в соответствии со схемой:


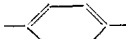
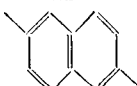
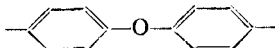
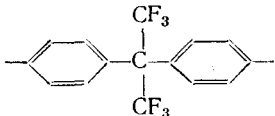


предпринятое в рамках работы [20], показало, что силилирование 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана приводит к увеличению нуклеофильной реакционной способности этого мономера. Так, для полиизофталамида на основе несилилированного мономера  $\eta_{\text{лог}}$  равна 0,08 дл/г, тогда как для синтезированного в тех же условиях поли-(*о*-окси)амида на основе силилированного мономера  $\eta_{\text{лог}}$  — 0,64 дл/г.

Введение гексафторизопропилиденных группировок сообщало, в полном соответствии с [82], повышенную растворимость не только поли-(*о*-окси)амидам, но и полибензоксазолам (табл. 19).



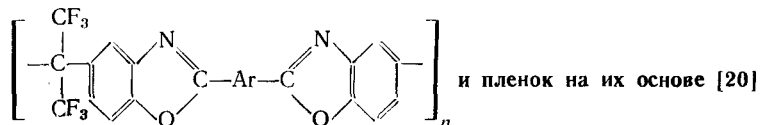
**Растворимость гексафторизопропилиденсодержащих поли-(О-окси)амидов и полибензоксазолов [20]**


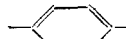
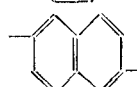
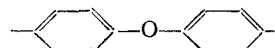
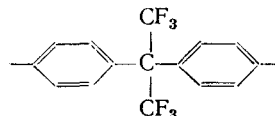
Ar	Растворимость поли-(О-окси)амида растворимость полибензоксазола						
	N-МП	ДМСО	ДМФА	PhN	ТГФ	Me <sub>2</sub> CO	о-хлорфенол
	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{+}{+}$
	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{-}{-}$
	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{-}{-}$
	$\frac{++}{+}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{+}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{+}{-}$	$\frac{+}{++}$
	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{+}{++}$

Примечание. (++) — растворим при комнатной температуре; (+) — частично растворим или набухает; (—) — нерастворим.

Таблица 20

**Некоторые характеристики полибензоксазолов общей формулы**



Ar	$\eta_{\text{дог}}$ , дл/г (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30° C)	$T_{\text{ст}}^*$ , °C	$T_{\text{разд}}$ , °C		Свойства пленок	
			на воздухе	в N <sub>2</sub>	$\sigma_{\text{разр}}$ , кг/см <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
	—	260	530	545	—	—
	—	310	545	555	—	—
	0,76	325	540	560	930	6
	0,49	300	525	530	430	2
	0,46	295	545	555	680	3

Определены методом термомеханического анализа при скорости нагрева 10°/мин на воздухе.

Вязкостные и термические характеристики гексафторизопропилиденсодержащих полибензоксазолов, а также прочностные характеристики пленок на их основе приведены в табл. 20.

Термические характеристики гексафторизопропилиденсодержащих полибензоксазолов, приведенных в табл. 20, несколько превосходят со-

Условия синтеза и вязкостные характеристики ароматических полисульфидов общей формулы  $[-S-Ar-S-Ar'-]_n$  [18]

Ar	Ar'	Условия синтеза *			$\eta_{\text{лог}}^{**}$ дл/г
		растворитель	T, °C	время, ч	
		ГМФА	50	24	0,64
		»	50	24	0,67
		»	50	24	0,76
		ТМС	220	24	0,29
		»	220	24	0,30
		»	220	24	0,30

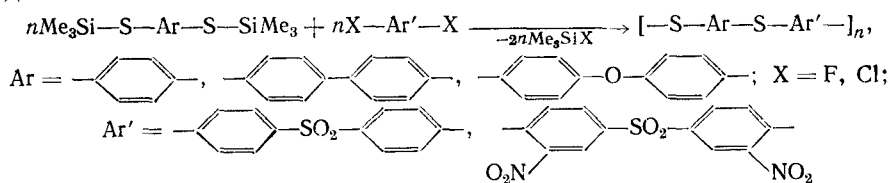
\* Растворители для проведения поликонденсационного процесса: ГМФА — гексаметилфосфорамид, ТМС — тетраметилсульфон; \*\*  $\eta_{\text{лог}}$  измерены в ГМФА при 30° С.

ответствующие характеристики аналогичных систем, полученных методом восстановительной полигетероциклизации [5, 6, 83, 84], что находится в соответствии с имеющимися представлениями [85] о влиянии методов синтеза полибензасолов на их свойства.

Несколько удивительными представляются низкие прочностные характеристики пленок, полученных из гексафторизопропилиденсодержащих полибензоксазолов (табл. 20); тем не менее, авторы работы [20] рассматривают эти полимеры как многообещающие термостойкие полимерные материалы.

## 6. Полимеры на основе S-силилированных дитиолов

Несмотря на то, что реакционная способность S-триалкилсилилированных тиолов близка к реакционной способности N-силилированных аминов, реакции с участием соединений, содержащих связь Si—S, привлекли незначительное внимание исследователей. Тем не менее, в рамках работы [18] было осуществлено взаимодействие S-силилированных ароматических дитиолов с активированными дигалоидароматическими соединениями:



Свойства полученных полисульфидов приведены в табл. 21. Как видно из табл. 21, ароматические полисульфиды с умеренными  $\eta_{\text{лог}}$  (0,6—0,7 дл/г) были получены при взаимодействии (ГМФА, 50° С) S-силилированных дитиолов с бис-(4-хлор-3-нитрофенил)сульфоном. Меньшей реакционной способностью обладают бис-(4-фторфенил)сульфон; его взаимодействие в растворе с S-силилированными дитиолами было осуществлено в ТМС при 220° С с использованием CsF в качестве катализатора. Полученные полисульфиды обладали  $\eta_{\text{лог}}$ , близкими к 0,3 дл/г.

Резюмируя все вышеупомянутое о реакциях поликонденсации и по-

Влияние  $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  в растворителях на  $\eta_{\text{лог}}$  поли-3,8-фенантридиндиил-терефталамида [86]

Растворитель	$\text{LiCl}$				$\text{Me}_3\text{SiCl}$			$\text{CaCl}_2$
	1*	2	3	4,5	1	2	3	1
ГМФА—N-МП (1:1)	3,71	3,74	3,79	—	6,13	6,68	—	—
N-МП—ДМАА (1:1)	0,83	2,62	3,91	4,01	0,74	—	1,84	4,48

\* 1 моль  $\text{LiCl}$  на 1 моль диамина и т. д.

липрисоединения с использованием силилированных нуклеофилов [10], следует отметить, что:

1) силилирование нуклеофильных мономеров приводит к легко подвергаемым очистке соединениям; в частности, силилированные продукты могут очищаться перегонкой;

2) силилированные мономеры в большинстве своем хорошо растворяются в органических растворителях, что облегчает проведение процессов поликонденсации и липрисоединения в различных реакционных средах — от низко- до высококипящих и/или полярных растворителей;

3) поликонденсационные процессы с использованием силилированных мономеров могут проводиться в нейтральных средах с выделением в качестве побочных продуктов нейтральных соединений, и, в частности, триметилсилилхлорида, который может быть вновь использован для получения силилированных мономеров;

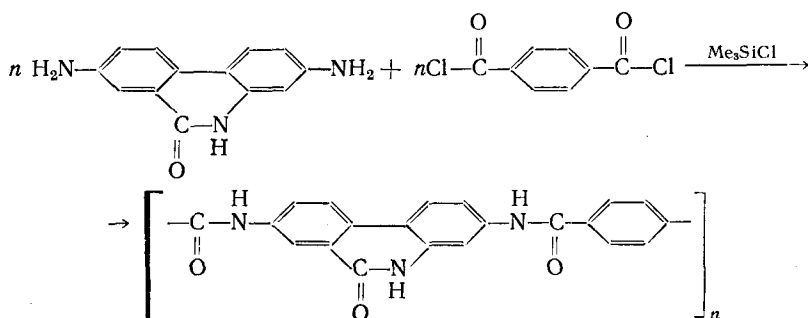
4) в ряде случаев силилирование нуклеофильных мономеров приводит к увеличению их реакционной способности, что позволяет проводить процессы синтеза полимеров в более мягких условиях и с большими скоростями. В отдельных случаях силилирование является эффективным путем вовлечения в процессы синтеза полимеров нереакционноспособных нуклеофильных соединений;

5) силилирование мультифункциональных мономеров, используемых в реакциях полигетероциклизации, может приводить к увеличению различия в реакционной способности соседних реакционных центров, способствуя таким образом более гладкому протеканию процессов селективного полиацилирования.

Рассмотренные достоинства реакций с использованием силилированных мономеров предопределили интерес исследователей и к реакциям поликонденсации в присутствии силилированных агентов.

### III. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ СИЛИЛИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Поскольку реакции синтеза полимеров с использованием силилированных мономеров требуют предварительных синтеза и очистки последних, более простым путем получения полимеров представляется их синтез в присутствии силилирующих агентов. Так, при взаимодействии 3,8-диаминофенантридинона с терефталойлхлоридом в смеси N-МП/ГМФА при  $0^\circ\text{C}$ , проводимом в присутствии триметилсилилхлорида [86]:



Условия синтеза ароматических полиамидов в присутствии  $\text{SiCl}_4$  [88]

Мономеры	Мольное соотношение $\text{SiCl}_4$ /мономер	[Мономер], моль/л	Выход, %	$[\eta]^*$ , дл/г	$M_n$
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	0,50	0,74	41	0,31	—
	0,62	0,67	96	1,43	1 100
	0,63	1,00	99	1,97	13 400
$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	0,80	0,56	94	0,60	5 300
$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}(=\text{O})\text{OH})-\text{C}(=\text{O})\text{OH} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	0,62	0,66	98	0,51	—

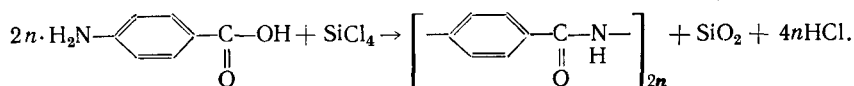
Примечание. Поликонденсация проводилась при  $0^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

\* Измерены в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $30^\circ\text{C}$ ; \*\* растворитель — пиридин; \*\*\* растворитель — хлорбензол:пиридин (2:1)

были получены более высокомолекулярные полиамиды, чем в присутствии таких широко распространенных аддитивов, как  $\text{LiCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  (табл. 22).

Аналогичный подход к получению высокомолекулярных полиамидов был использован при синтезе сополимеров [87].

Другим примером проведения поликонденсационного процесса в присутствии силилирующего агента является гомоконденсация *n*-аминобензойной кислоты в пиридине в присутствии  $\text{SiCl}_4$  [88]:



Тетрахлорсилан был использован в качестве силилирующего агента и при взаимодействии *n*-фенилендиамин с терефталевой кислотой, а также *m*-фенилендиамин с изофталевой кислотой [88]. Результаты этих процессов, относящихся к одной из разновидностей «прямой» поликонденсации [1, 2], приведены в табл. 23.

Как следует из данных, приведенных в табл. 23; при использовании стехиометрического количества  $\text{SiCl}_4$  получается олигомер с выходом 41%. При использовании 20%-ного избытка  $\text{SiCl}_4$  полиамид получается с количественным выходом, а его молекулярная масса составляет 13 400. Полиамиды с меньшими молекулярно-массовыми характеристиками получают при взаимодействии *n*-фенилендиамин с терефталевой кислотой; это, по-видимому, связано с низкой растворимостью терефталевой кислоты в реакционной среде.

Интересным аспектом этого синтетического метода является то, что в процессе реакции образуются наполненные материалы, так как в результате поликонденсации образуется  $\text{SiO}_2$ .

\* \*  
\*

Показано, что метод силилирования — особенно процессы с использованием *N*-силилированных диаминов — является легким и многообещающим путем синтеза высокомолекулярных конденсационных полимеров. В настоящее время в стадии разработки находятся новые реакции поликонденсации с использованием силилированных мономеров, однако в целом эта область продолжает оставаться мало изученной. Наиболее характерной отличительной чертой метода силилирования является то, что силилированные нуклеофильные мономеры заметно от-

личаются по реакционной способности от исходных нуклеофилов. Таким образом, этот метод может найти новые области применения для получения новых конденсационных полимеров и разработки новых путей синтеза для получения различных известных полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ueda M.//Kobunshi. 1986. V. 35. P. 128.
2. Васнев В. А., Русанов А. Л., Кештов М. Л., Овечкин М. К.//Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНТИ, 1987. Т. 23. С. 3.
3. Кацарава Р. Д.//Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. С. 1555.
4. Imai Y.//Yukigosay kagaku. 1984. V. 42. P. 1095.
5. Коршак В. В., Русанов А. Л., Тугуши Д. С.//Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 2250.
6. Korshak V. V., Rusanov A. L., Tugushi D. S.//Polymer. 1984. V. 25. P. 1539.
7. Kiebe J. F.//Acc. Chem. Res. 1970. V. 3. P. 229.
8. Kiebe J. F.//Adv. org. Chem. 1972. V. 8. P. 97.
9. Imai V.//Kobunshi. 1988. V. 37. P. 892.
10. Imai Y., Oishi Y.//Progr. Polym. Sci. 1989. V. 14. P. 173.
11. Kricheldorf H. R.//Lieb. Ann. Chem. 1973. V. 772.
12. Oishi Y., Padmanaban M., Kakimoto M.-A., Imai V.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. P. 3387.
13. Kakimoto M., Oishi Y., Imai Y.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. S. 557.
14. Kiebe J. F.//J. Polymer Sci. 1964. V. A2. P. 2673.
15. Kricheldorf H. R., Schwarz G.//Polym. Bull. 1979. V. 1. P. 383.
16. Kricheldorf H. R., Bier G.//J. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 2283.
17. Kricheldorf H. R., Bier G.//Polymer. 1984. V. 25. P. 1151.
18. Hara A., Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y.//Polym. Prepr. Japan. 1987. V. 36. P. 316.
19. Miyazawa K., Munetoh T., Matsumoto T., Kurosaki T.//Ibid. 1987. V. 36. P. 324.
20. Maruyama Y., Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y.//Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1305.
21. Коршак В. В., Бондаревский Г. С., Валецкий П. М. и др. А. с. № 464590 СССР//Б. И. 1975. № 11. С. 67.
22. Бондаревский Г. С., Калачев А. И., Валецкий П. М. и др.//IV Междунар. симп. по химии кремнийорганических соединений. М., 1975. Т. 2. Ч. 1. С. 81.
23. Бондаревский Г. С., Калачев А. И., Валецкий П. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 920.
24. Наркон А. Л., Бахмутов В. И., Карапетьян Ш. А. и др.//Там же. 1979. С. 1090.
25. Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y.//Macromolecules. 1988. V. 21. P. 547.
26. Schwarz G., Alberts H., Kricheldorf H. R.//Lieb. Ann. Chem. 1981. S. 1257.
27. Коршак В. В., Русанов А. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 289.
28. Коршак В. В., Русанов А. Л.//Polimery. 1970. V. 15. P. 400.
29. Bowser I. R., Williams P. I., Kurz K.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 4111.
30. Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y.//Macromolecules. 1987. V. 20. P. 703.
31. Морган П. У.//Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970. 448 с.
32. Соколов Л. Б.//Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: Химия, 1966. 332 с.
33. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. П., Беляков В. К.//Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1976. 256 с.
34. Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y.//J. Polymer. Sci. Polymer. Chem. Ed. 1987. V. 25. P. 2493.
35. Sawamoto M.//Polymer Yearbook/Ed. R. A. Pethrick. Harwood: Acad. Publ., 1989. V. 5. P. 165.
36. Oishi Y., Harada S., Kakimoto M., Imai Y.//Polym. Prepr. Japan. 1987. V. 36. P. 313.
37. Oishi Y., Harada S., Kakimoto M., Imai Y.//LIH Chem. Soc. Japan. Annual Meeting Prepr. 1986. P. 25.
38. Katsarawa R. D., Kharadze D. P., Japaridze M. Sh. et al.//Makromolek. Chem. 1985. B. 186. S. 939.
39. Takahashi Y., Tuima M., Inagawa K. et al.//LIV Chem. Soc. Japan. Annual Meeting Prepr. 1987. P. 1549.
40. Ikeda R. M., Angelo R. I., Boettcher F. P. et al.//J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. P. 1391.
41. Tuima M., Takahashi Y., Inagawa K., Itoh A.//Shinku. 1985. V. 28. P. 437.
42. Kiebe J. F.//J. Polymer Sci. 1964. V. B2. P. 1079.
43. Коршак В. В., Русанов А. Л.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 812.
44. Oishi Y., Padmanaban M., Kakimoto M., Imai Y.//Polym. Prepr. Japan. 1987. V. 36. P. 317.
45. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П.//Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 211 с.
46. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.//Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 307 с.
47. Sroog C. E.//J. Polymer Sci. Macromol. Revs. 1976. V. 11. P. 161.
48. Cassidy P. E. Thermally stable Polymers. N. Y.: Dekker, 1980. P. 163.
49. Бюллер К. У.//Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. С. 585.

50. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И. // Новое в области термостойких полиимидов. Душанбе: Дониш, 1986. 103 с.
51. Boldebusch E. M., Klebe J. F. Пат. 3.303.157 США. 1967.
52. Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y. // LIII Chem. Soc. Annual Meeting Prepr. 1986. P. 26.
53. Выгодский Я. С., Виноградова С. В., Нагиев З. И. и др. // Acta Polymerica. 1982. В. 33. С. 131.
54. Korshak V. V., Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S. et al. // Macromol. Chem. 1983. В. 184. С. 235.
55. Выгодский Я. С., Нагиев З. М., Коршак В. В. и др. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. С. 690.
56. Korsak V. V., Vinogradova S. V., Vigodskiy Ya. S. // Faserforsch u. Textiltechn. 1977. В. 28. С. 439.
57. Takahashi Y., Tuima M., Inagawa K., Itah A. // Shinku. 1985. V. 28. P. 440.
58. Salem J. R., Sequeda F. O., Ouran J. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. V. A4. P. 369.
59. Takahashi Y., Tuima M., Inagawa K. et al. // Polym. Prepr. Japan. 1987. V. 36. P. 304.
60. Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y. // Ibid. 1987. V. 36. P. 315.
61. Oishi Y., Padmanabam M., Kakimoto M., Imai Y. // Ibid. 1987. V. 36. P. 318.
62. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 240. С. 346.
63. Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. и др. // Высокомолек. соединения. 1979. Т. 21А. С. 1873.
64. Hara E., Senoo M., Mori K., Taketani Y. Пат. 4.069.206. США. 1978.
65. Hara E., Senoo H., Mori K., Taketani Y. Пат. 4.086.209. США. 1978.
66. Munetoh T., Miyazawa K., Matsumoto T., Kurosaki T. // Polym. Prepr. Japan. 1987. V. 36. P. 325.
67. Kricheldorf H. R., Zang G. Z., Schwarz G. // Polymer. 1982. V. 23. P. 1821.
68. Kricheldorf H. R., Schwarz G. // Makromolek. Chem. 1983. В. 184. С. 475.
69. Kricheldorf H. R., Koziel H. // J. Macromol. Sci. Chem. 1986. V. A23. P. 1337.
70. Kricheldorf H. R. // Makromol. Chem. Rap. Commun. 1988. V. 9. P. 217.
71. Kricheldorf H. R., Schwarz G., Erxleben J. // Makromolek. Chem. 1988. В. 189. С. 2255.
72. Kricheldorf H. R., Bier G. Пат. 1591.258. ФРГ 1982.
73. Kricheldorf H. R., Delias U. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 517.
74. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A. et al. // J. Polymer. Sci. 1967. V. 15A. P. 2375.
75. Attwood T. E., Barr D. E., King T. et al. // Polymer. 1977. V. 18. P. 359.
76. Attwood T. E., Dawson P. C., Freeman J. L. et al. // Ibid. 1981. V. 22. P. 1096.
77. Mullins M. J., Woo E. P. // J. Macromol. Sci. Rev. Chem. Phys. 1987. V. C27. P. 313.
78. Rose J. B. // High Performance Polymers: Their Origin and Development. / Eds R. B. Seymour, G. S. Kirshenbaum New York — Amsterdam — London: Elsevier, 1986. P. 187.
79. Виноградова С. В., Коршак В. И. 1975. № 26. С. 69. Бондаревский Г. С. и др. А. с. 477.177. СССР //
80. Семенов В. П., Цейтли 1979. № 19. С. 82. лецкий П. М. и др. А. с. 663.699 СССР // Б. И.
81. Имаи Йосиоки, Какимото Оиси Йосиоки, Маруяма Хироси. Заявка 62-283127. Япония // РЖ 1С621 П.
82. Коршак В. В., Кнунянц А. Л., Лившиц Б. Р. // Успехи химии. 1987. Т. 61. С. 489.
83. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л. и др. А. с. 648.570 СССР // Б. И. 1979. № 7. С. 90.
84. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 1855.
85. Коршак В. В., Казакова Г. В., Русанов А. Л. // Там же. 1989. Т. 31. С. 5.
86. Kaneda T., Ishikawa S., Dainan H. et al. // Makromol. Chem. 1981. В. 183. С. 417.
87. Kaneda T., Ishikawa S., Dainan H. et al. // Ibid. 1981. В. 183. С. 433.
88. Strohrige A., Heitz W., Weker G. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. В. 6. С. 111.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва