

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 расширявших 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].

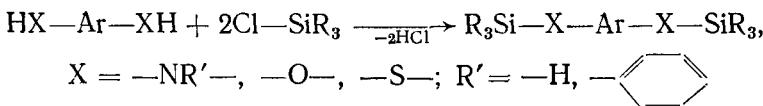
В области синтетической химии полимеров этот подход был впервые использован Клебе с соавт. [7, 8] в середине 60-х — начале 70-х годов и вновь взят на вооружение в последние 5—10 лет. Некоторые достижения в области «силилированной» поликонденсации рассмотрены в [7—10], однако ни один из этих обзоров не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

### II. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИЛИЛИРОВАННЫХ НУКЛЕОФИЛОВ

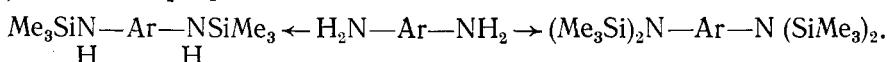
#### 1. Способы получения силилированных нуклеофильных мономеров

Силилирование нуклеофильных мономеров сводится к замещению лабильных атомов водорода в их функциональных группах на *tris*-(гидрокарбиль)сilyльные остатки — чаще всего на триметилсilyльные и диметилфенилсilyльные группы.

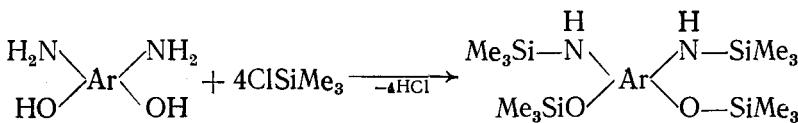
Наиболее распространенным методом силирирования нуклеофилов является обработка их *трист-(гидрокарбиль)хлорсиланом* — чаще всего триметилхлорсиланом — в инертных растворителях в присутствии акцепторов выделяющегося хлористого водорода



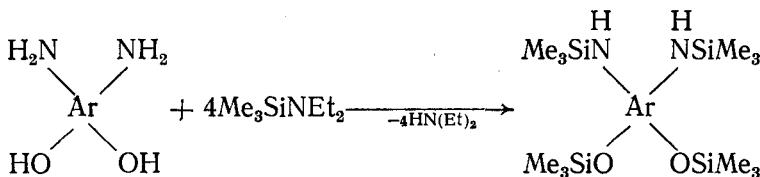
Этот метод был успешно использован для силирирования первичных диаминов [11—13], вторичных диаминов [12—14]; *бис*-фенолов [15—17] и *бис*-тиофенолов [18]. Силирирование вторичных диаминов, *бис*-фенолов и *бис*-тиофенолов приводит к *бис*-силиризованным продуктам, тогда как аналогичные превращения первичных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



Этот же метод силирирования был успешно использован для получения N,N',O,O'-тетракис-(триметилсилил)-*бис*-(o-аминофенолов) [20]



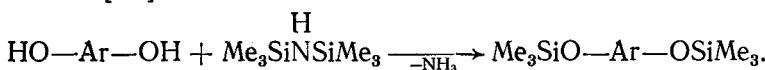
Альтернативный метод силирирования *бис*-(o-аминофенолов) базируется на использовании триалкилсилилдиалкиламинов [21—24], и, в частности, триметилсилилдиэтиламина вместо триметилхлорсилана



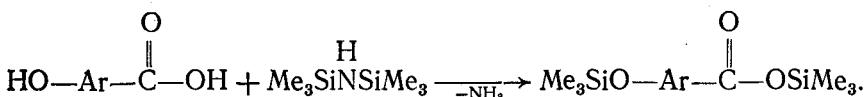
Последний метод имеет ряд существенных преимуществ перед силирированием триметилхлорсиланом — реакция осуществляется в избытке триалкилсилилдиалкиламина в отсутствие растворителя и акцептора HCl, так как побочным продуктом реакций является диэтиламин. Интересно отметить, что, согласно [24], при силирировании аминофенолов первыми в реакции силирирования вступают фенольные гидроксильные, что позволило авторам выделить и охарактеризовать o-, m- и n-изомеры следующих рядов соединений:



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



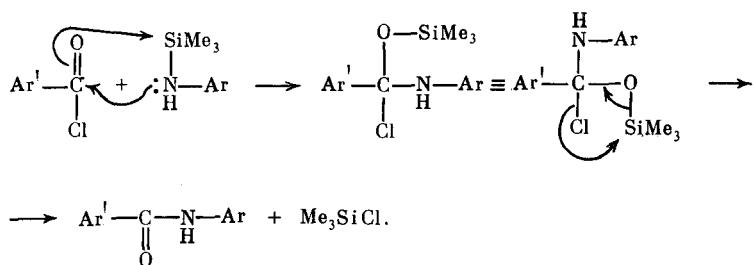
Этот же подход был использован для получения силиризованных производных оксибензойных кислот [16]



## 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 силированным первичным аминам, обладающим повышенной реакционной способностью в реакциях с хлорангидридами карбоновых кислот. Высокая реакционная способность N-силированных аминов может быть объяснена с привлечением представленного ниже механизма [25].

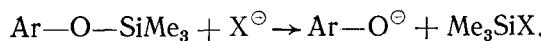
Для кремнийорганических соединений характерно высокое сродство атомов Si к кислороду, фторид- и хлорид-ионам, а также то, что карбкатион в положении 3 к атому Si может быть стабилизирован вследствие  $\sigma-\pi$ -эффекта последнего. С учетом этих особенностей кремнийорганических соединений для нуклеофильного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



На первой стадии реакции притяжение карбонильного кислорода хлорангидрида к Si-атому N-силированного 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-триалкилсилированных тиофенолов может приближаться к реакционной способности N-силированных 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-триметилсилилбензэтсиола (I), N-триметилсилиланилина (II) и O-триметилсилилфенола (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-триалкилсилированные фенолы (триалкилсилоксибензолы) могут реагировать с такими электрофилами, как галогенангидриды кислот и активированные галогенорганические соединения лишь в присутствии ионов хлора или фтора



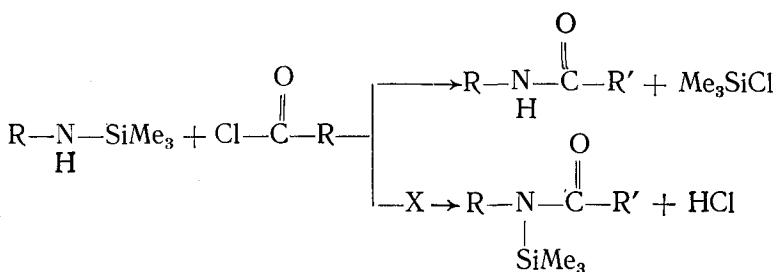
Силилирование таких тетрафункциональных нуклеофилов, как бис-(o-аминофенолы) приводит, в полном соответствии с вышеупомянутым, к активации амино- и пассивации гидроксильных групп [20], что способствует, согласно [27, 28] облегчению селективного проведения первых стадий поликлоконденсационных процессов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

### 3. Конденсационные и аддитивные полимеры на основе силицированных диаминов

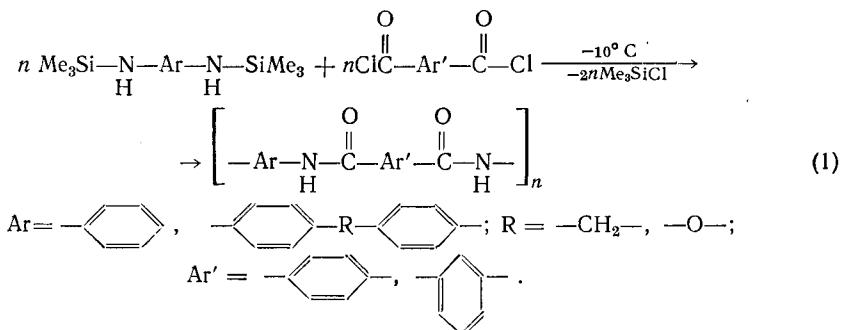
Как было показано выше, N-триалкилсилированные амины являются одними из наиболее реакционноспособных кремнийорганических соединений. Они реагируют с различными электрофилами — галогенангидридами и ангидридами кислот, изоцианатами, галогенбензилами, альдегидами и т. д. [8]. Все эти реакции были использованы для получения азотсодержащих конденсационных и аддитивных 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'-дисилированных ароматических диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе



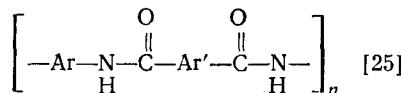
Сравнение рассматриваемого процесса полиамидирования с традиционным методом синтеза ароматических полиамидов — взаимодействием диаминов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот [31—33] — на примере синтеза поли-(*n*-фенилентерефталамида) показало [30], что N,N'-дисилированный *n*-фенилендиамин реагирует с терефталоилхлоридом 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 силицированных диаминов получаются полиамиды с значительно более высокими вязкостными характеристиками, нежели полиамиды на основе свободных диаминов.

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

Таблица 1

## Вязкостные характеристики ароматических полиамидов формулы



Ar	Ar'	$\eta_{\text{дл}}$ , дL/g, конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30° C	
		на основе N-силированных диаминов	на основе несилированных 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-пирролидене (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-силирование 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-силирования активируются в такой степени, что их взаимодействие с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях высокотемпературной поликонденсации в среде тетраметиленсульфона приводит к образованию высокомолекулярных поли-(N-фенил)амидов [13, 34, 35]:

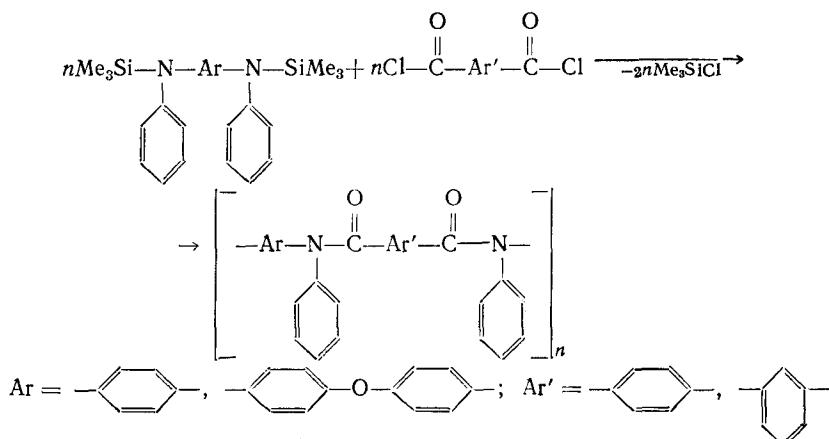
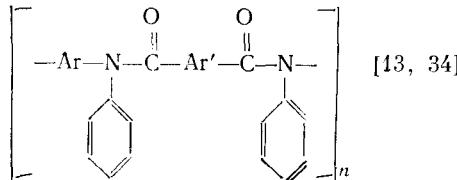


Таблица 2

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



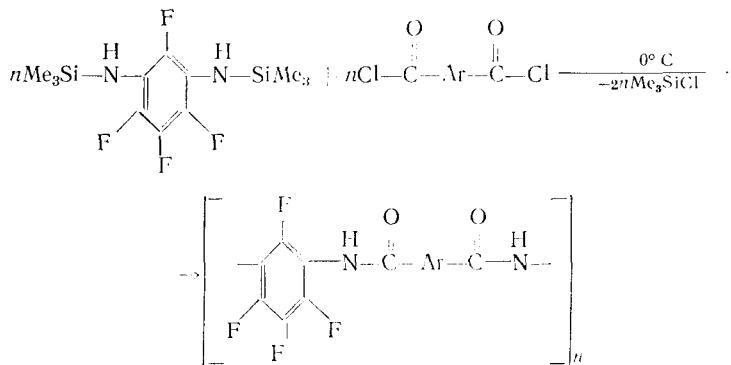
Ar	Ar'	Условия поликонденсации		$\eta_{\text{доп.}}$ , дL/g	$T_{\text{ст.}}$ , °C
		$T, ^\circ\text{C}$	время, ч		
		160	24	1,65	225
		200	6	2,21	255
		160	24	1,24	195
		200	24	1,35	215

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

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-силированных диаминов позволяет получить системы с весьма высокими вязкостными характеристиками. Синтезированные поли(N-фенил)амиды имеют  $T_{\text{ст.}}$   $195$ — $255^\circ\text{C}$ . Они растворяются в различных растворителях, и, в том числе, в ДМФА, *m*-крезоле и хлорформе.

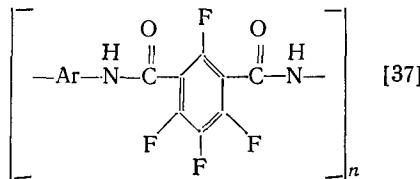
К диаминам с низкой основностью относится и тетрафтор-*m*-фенилендиамин; он также может быть активирован за счет N-силирования [36]. Взаимодействием его N,N'-бис-триметилсилированного производного с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе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



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

Таблица 3

## Некоторые характеристики полiamидов общей формулы

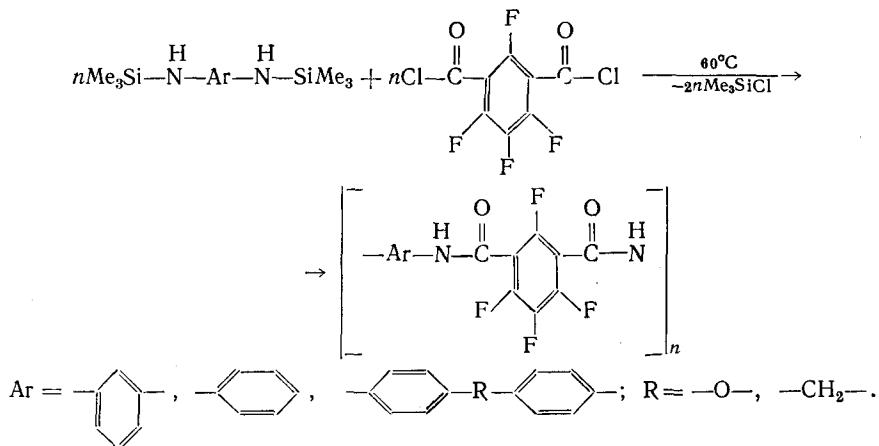


Аг	$\eta_{\text{лог}}^*$ , дЛ/г	$T_{\text{ct}}^{**}$ , °С
	0,43	245
	0,56***	275
	0,63	280
	0,82	280

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

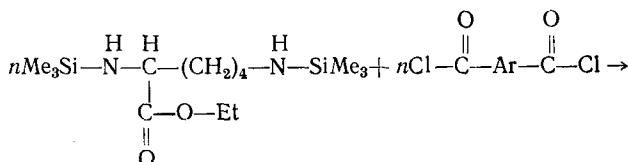
\*  $\eta_{\text{лог}}$  измерены для 0,5%-ных растворов в ДМАА при 30° С; \*\* определены методом ДТА при  $\Delta T = 10^\circ/\text{мин}$  (воздух); \*\*\* поликонденсация осуществлялась при 0° С за 6 ч.

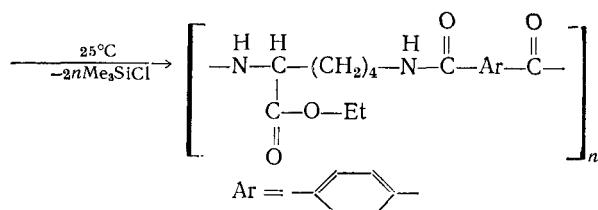
ческих диаминов с тетрафторизофталеилхлоридом в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе [37]



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

Наряду с ароматическими полiamидами на основе N-силированных диаминов были получены и алифатико-ароматические системы; в частности поликонденсацией N-силированного лизина с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот получены высокомолекулярные алифатико-ароматические полiamиды [38]:





В частности, политефталамид, полученный из N-силированного лизина, обладал  $\eta_{\text{прив}} = 1,02$  (ГМФА) [38].

Взаимодействие силицированных диаминов с дихлорангидридами кислот в соответствии со схемой (1) может осуществляться не только в растворителях, но и в условиях вакуумной безрастворной «осадительной» поликонденсации (из газовой фазы), позволяющей получать тонкие пленки на соответствующих субстратах [39]. Тонкие полиарамидные пленки могут быть получены и с использованием несилицированных диаминов [40, 41], однако для удаления HCl, выделяющегося в ходе реакции, требуется температура порядка 100°С. При использовании N-сilyлированных диаминов процесс вакуумной безрастворной «осадительной» поликонденсации из газовой фазы протекает при температурах порядка 60°С с выделением нейтрального trimetilхлорсилен. Вследствие этого способные эрозировать металлические пластины могут использоваться в качестве субстрата и покрываться тонкими полиарамидными пленками. Интересно отметить, что поли-*n*-фенилентерефталамид «Kevlar» — обычно высококристаллический полимер — будучи нанесенным с применением силицированного диамина, образует аморфную и прозрачную пленку.

Наряду с реакциями силицированных диаминов с дихлорангидридами кислот для получения полиамидов были использованы реакции «активированной» поликонденсации [3], и, в частности, реакции взаимодействия силицированных диаминов с ди-2,4-динитрофениловыми эфирами дикарбоновых кислот [38]. Эти процессы, сопровождающиеся выделением в качестве побочного продукта О-силицированного 2,4-динитрофенола, представляют собой примеры реакций поликонденсации с использованием активированных как нуклеофила, так и электрофила. Приведенные выше примеры свидетельствуют о возможности применения поликонденсации с участием силицированных диаминов для эффективного получения различных полиамидов.

### б) Синтез полимочевин

Силилированные диамины были использованы для получения полимочевин с привлечением как поликонденсационных [12], так и полиаддитивных [42] процессов. В частности, при взаимодействии N,N'-ди(триметилсилилированных) ароматических диаминов с N,N'-дихлороформил-*p*-дианилиновензолом [12], протекающем в соответствии со схемой (2) были получены частично, или полностью N-фенилированные

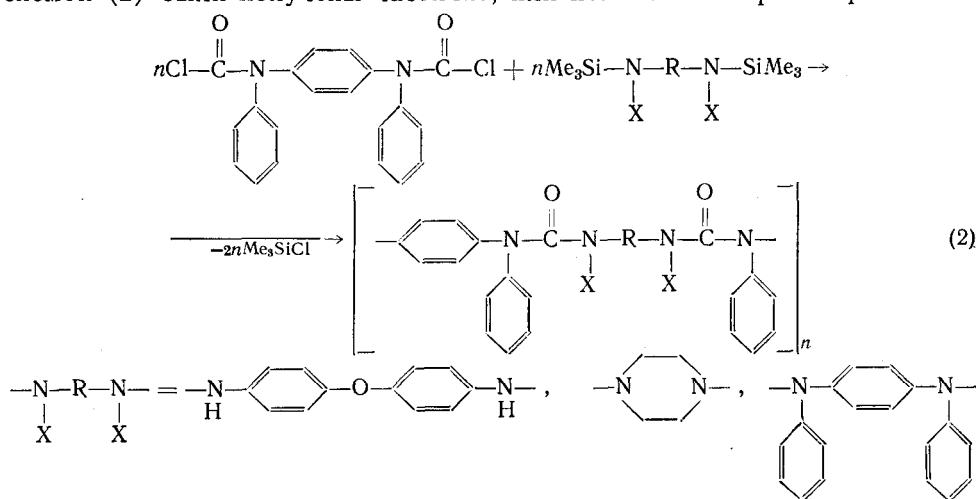
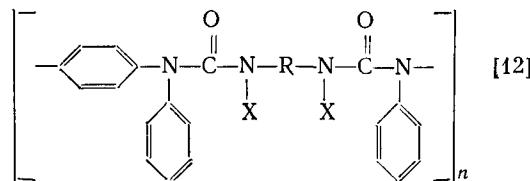


Таблица 4

## Условия синтеза и некоторые характеристики полимочевин общей формулы

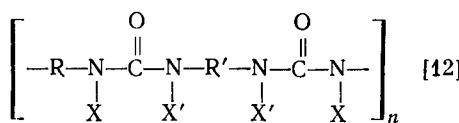


$\text{--N}(\text{X})-\text{R}-\text{N}(\text{X})-$	Условия поликонденсации *			Свойства полимеров	
	растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	время, ч	выход, %	$\eta_{\text{лог}}, \text{dl/g}^{**}$
$\text{--N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-$	сим-ТХЭ	120	5	80	0,13
	анизол	120	5	80	0,19
	<i>o</i> -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
$\text{--N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-$	сульфолан	80	24	92	0,22***
	»	120	3	85	0,21***
	»	160	24	85	0,35***
	»	200	24	82	0,26***
$\text{--N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-$	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 моль N, N'-дихлороформил-*p*-дианилиновензола с 1 моль силицированного диамина в 3 мл растворителя в токе  $\text{N}_2$ ; \*\* вязкости измерены для 0,5%-ных растворов в N-МП при  $30^\circ\text{C}$ ; \*\*\* вязкости измерены в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Таблица 5

## Термические характеристики полимочевин общей формулы



R	R'	X	X'	$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}^*$	
				на воздухе	в $\text{N}_2$
$\text{--C}_6\text{H}_4-$	$\text{--C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{--C}_6\text{H}_4-$	H	265	295
$\text{--C}_6\text{H}_4-$	$\text{--N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{H})-$	»	H	385	420
$\text{--C}_6\text{H}_4-$	$\text{--C}_6\text{H}_4-$	»	$\text{--C}_6\text{H}_4-$	520	520
$\text{--C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	»	H	H	335	340

\*  $T_{\text{разл.}}$  — температура потери 10% массы полимеров (TGA,  $\Delta T = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ).

полимочевины, 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 силицирования аминов на вязкостные характеристики полимочевин — на основе несилицированных диаминов были получены полимеры со значительно меньшими вязкостными характеристиками. Полностью и частично фенилированные полимочевины,

Таблица 6

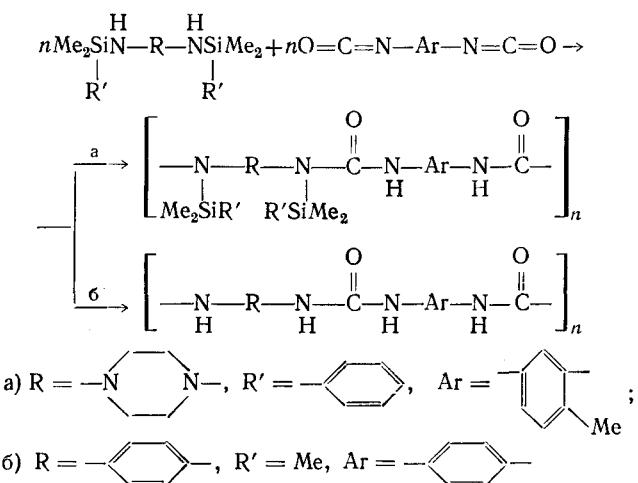
Растворитель	$\eta_{\text{лог}}$ , дл/г
ДМСО	0,54
Тетраметиленсульфон	0,60
Тетрахлорэтан	0,91
Анизол	0,77
Нитробензол	0,65
Толуол	0,74

**Примечание.** Взаимодействие  $N,N'$ -бис-(триметилсилил) замещенного 4,4'-диаминофениллоксида и 2,4-толуилендизиазицаната проводили при 100° С в течение 10 ч; вязкости измерены для 0,5%-ных растворов в конц.  $H_2SO_4$  при 30° С.

полученные на основе силицированных ароматических диаминов, легко растворялись в органических растворителях — ДМАА, ТГФ, *m*-крезоле,— значительно превосходя в этом плане незамещенные ароматические полимочевины, а также полимеры на основе силицированного пiperазина, 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 гетероцепенных и гетероциклических полимеров [43].

Аддитионный 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 метанолизирующихся в незамещенные полимочевины



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

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

в) Синтез полиимидов

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

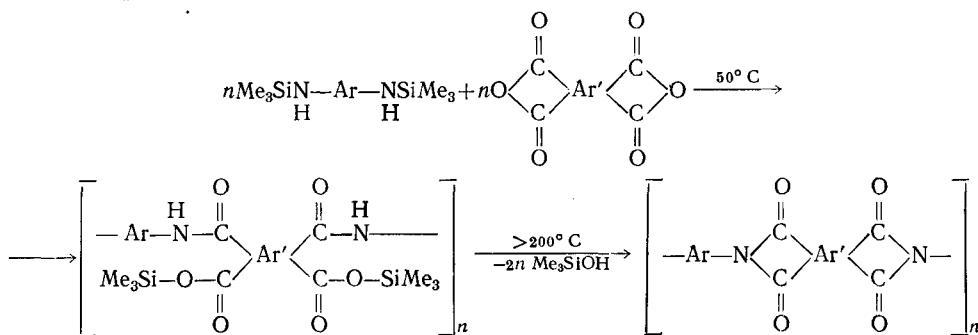
Таблица 7

## Синтез полиамидокислот в различных растворителях [52]

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

Примечание. Синтез полиамидокислот проводили взаимодействием N,N'-бис-( trimетилсил) замещенного бис-4-аминофенилового эфира с пиromеллитовым 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; P — реакции, протекающие в растворе; O — образование осадка в ходе процесса.

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



Наличие в эфирах полиамидокислот trimетилсилильных 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 аprotонных растворителях типа ДМАА и N-МП, но и в простых эфирах или углеводородах. В ряде случаев эти процессы сопровождаются высаждением полиамидокислот из растворов (табл. 7), однако практически во всех опробованных растворителях получены полиамидокислоты с высокими логарифмическими вязкостями (табл. 7).

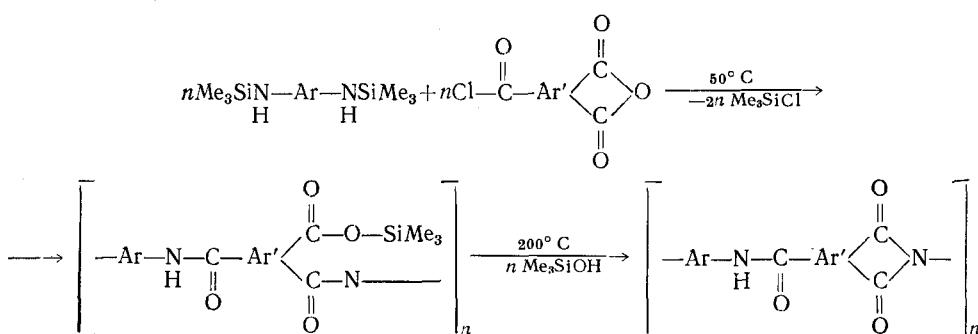
Термическое превращение силированных полиамидокислот в полиимиды протекает медленнее, а завершение имидизации требует более высоких температур по сравнению с процессами циклизации незамещенных полиамидокислот.

Одностадийные процессы синтеза полиимидов с использованием N-силированных 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-силированных диаминов, как и с использованием незамещенных диаминов, может быть (по ана-

логии с рассмотренным выше применительно к полиамидам [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-силированных диаминов могут быть использованы и применительно к производным ароматических поликарбоновых кислот, содержащих различные электрофильные функциональные группы. Так, взаимодействие 4-хлороформил-фталевого ангидрида с N,N'-бис-(триметилсилил)замещенным 4,4'-диаминодифенилоксидом протекало через реакции поликонденсации/полиприсоединения с образованием триметилсилиловых эфиров полиамидо-кислот [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. Силированный 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 аминолиза, они также могут взаимодействовать с N-силированными аминами [8]. Согласно Клебе [14], бензилхлорид реагирует с N-силированными аминами при температурах  $>100^\circ\text{C}$ , с количественными выходами образуя бензиламин и триалкилсилхлорид. 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-силированным пiperазином, проведенная в расплаве при  $150^\circ\text{C}$ , привела к получению высокомолекулярного полиамина [14]

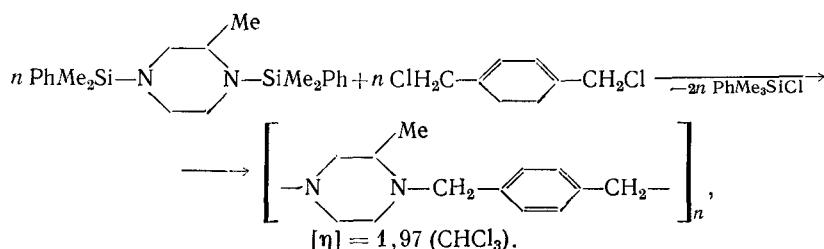


Таблица 8

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

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

Примечание. Синтез осуществляли взаимодействием N,N'-бис-(триметилсilyл) замещенного 4,4'-диаминодифенилосида 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

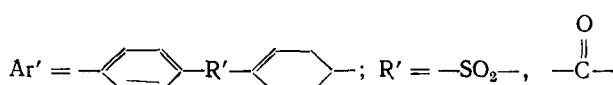
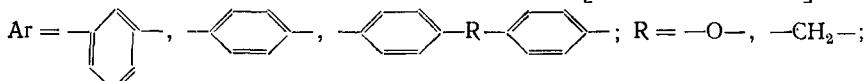
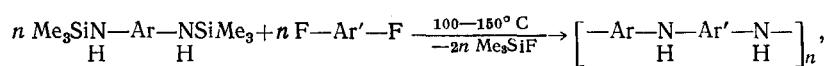
Условия синтеза и вязкостные характеристики ароматических полiamинов общей формулы  

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Ar}-\text{N}-\text{Ar}'-\text{N} \\ | \qquad | \\ \text{H} \qquad \text{H} \end{array} \right]_n$$
 [61]

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 тетраметиленсульфоне.

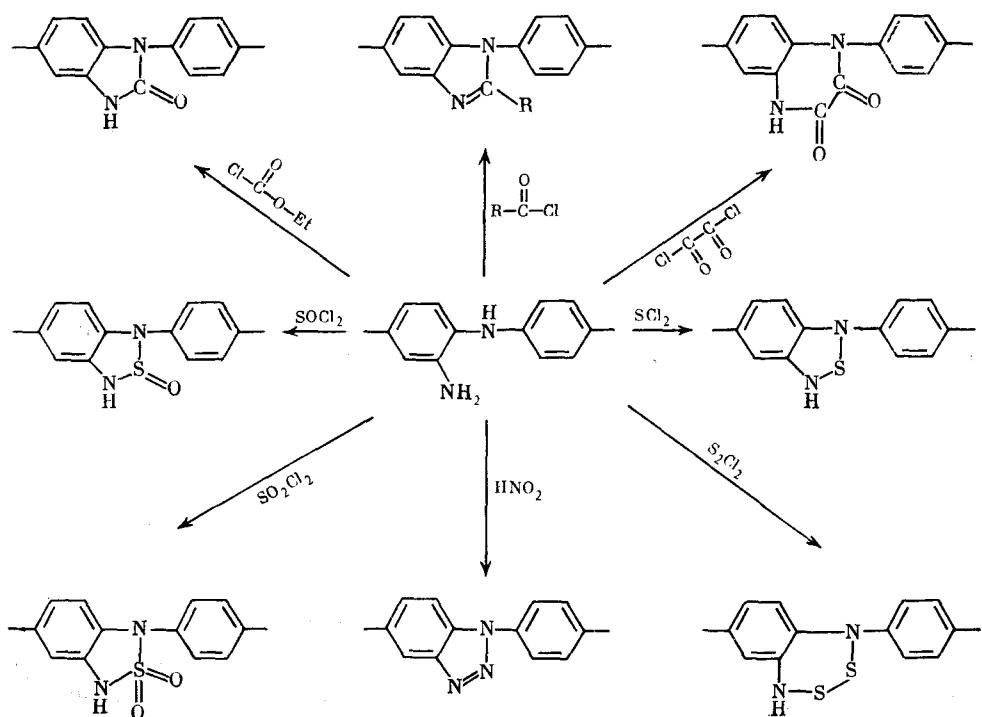
Аналогичная реакция замещения протекала при обработке активированных галогенароматических соединений N-силированными ароматическими аминами; при этом образовывались вторичные ароматические амины наряду с триметилсilyлгалогенными соединениями [61]. Соответственно новые ароматические полiamины были успешно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



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

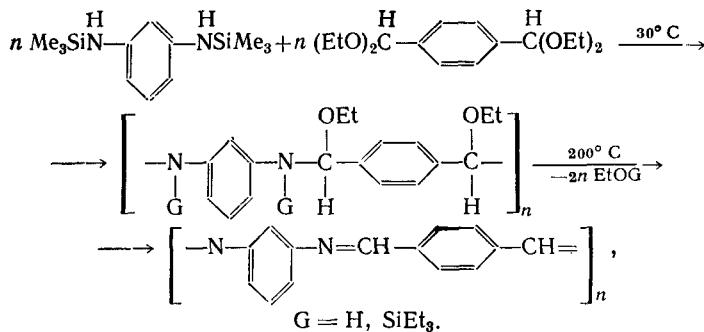
Наличие катализатора существенно для получения высокомолекулярных полиаминов. Использование вместо активированных ароматических дифторидов соответствующих дихлоридов приводило к получению лишь низкомолекулярных полимеров. Введение нитрозаместителей в ароматические дигалогенные соединения увеличивало 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  $T_{ct} \sim 200^\circ\text{C}$ ; они относятся к потенциальным инженерным пластикам [61].

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

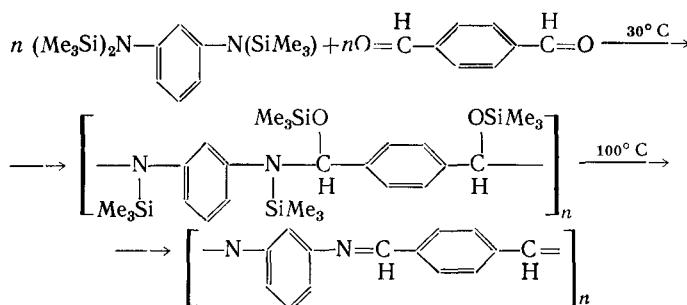


#### д) Синтез полиазометинов

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-силированных ароматических диаминов. Один метод сводится к поликонденсационному взаимодействию N,N'-бис-(триметилсилил)замещенных ароматических диаминов с ароматическими бис-(диэтилацеталями) в N-МП, приводящему к растворимым в органических растворителях форполимерам, которые, будучи переработанными в пленки, превращались при 200°C 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]



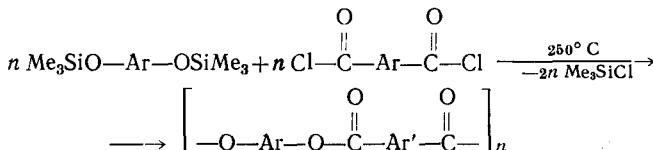
В обоих случаях на первых стадиях образовывались аналогичные форполимеры, претерпевающие последующее  $\beta$ -эlimинирование с образованием азометиновых связей в основных цепях макромолекул.

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

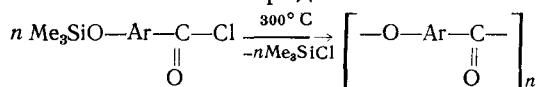
Возможность использования О-силированных бис-фенолов для получения высокомолекулярных соединений была детально изучена Крихелдорфом с соавт. [15—17, 67—70], синтезировавшими на основе этих мономеров высокомолекулярные сложные и простые полиефиры.

##### a) Синтез сложных полиефиров

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



или из триметилсилоксибензоилхлоридов



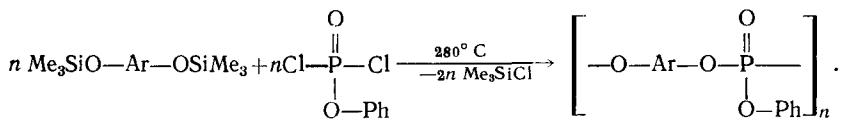
методом поликонденсации в расплаве при 200—300° С.

Недостатком термической поликонденсации двух разных мономеров (A—A и B—B типов) — например, O,O'-триметилсилилзамещенного 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и изофталоилхлорида — 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 триметилсиликсибензоилхлорида. Молекулярная масса полимера, получаемого из производного *m*-оксибензойной кислоты (тип А—В) выше, чем полимера из О-силицированного бис-фенола и изофталаилхлорида. Таким образом, метод силирирования наиболее употребим для высокотемпературного получения полиарилатов из мономеров типа А—В.

Реакции гомоконденсации *m*- и *n*-силиксибензоилхлоридов были проведены в блоке и в растворе [67, 68]. Поликонденсация *m*-триметилсиликсибензоилхлорида в блоке при 250°С привела к получению полиарилата с молекулярной массой 10 000—14 000 [67], тогда как поликонденсация *n*-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.

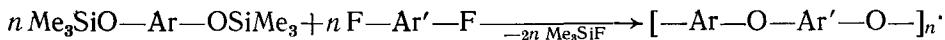
О-Силицированные бис-фенолы реагируют и с арилфосфордихлоридатами с образованием ароматических полифосфатов, которые — в широком смысле слова — являются полиэфирами [69, 70]



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-триметилсилицированных бис-фенолов для получения простых полиэфиров. В качестве сомономеров силицированных бис-фенолов были выбраны активированные дифторарomaticические соединения



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

Обычно эти полимеры получаются высокотемпературной поликонденсацией в растворе солей щелочных металлов бисфенолов с активированными дигалогенарomaticическими 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.

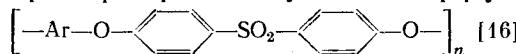
Использование силицированных мономеров открывает возможность получения полимеров, не нуждающихся в очистке от больших количеств солей металлов.

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

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

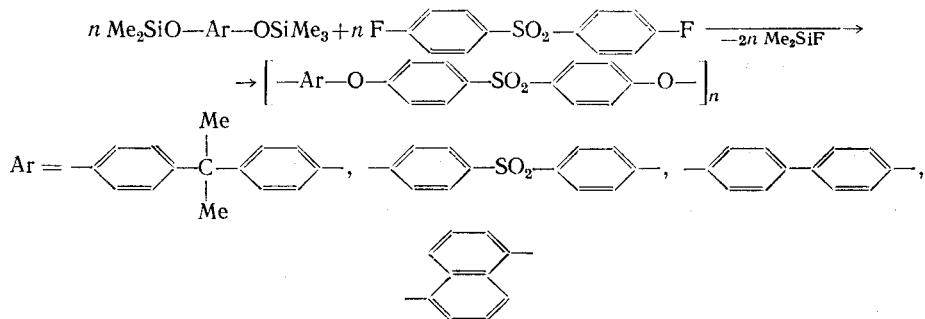
Таблица 10

**Условия поликонденсации 4,4'-дифтордифенилсульфона с O,O'-тристетилсилилзамещенными бис-фенолами и некоторые характеристики полученных полиэфирсульфонов общей формулы**

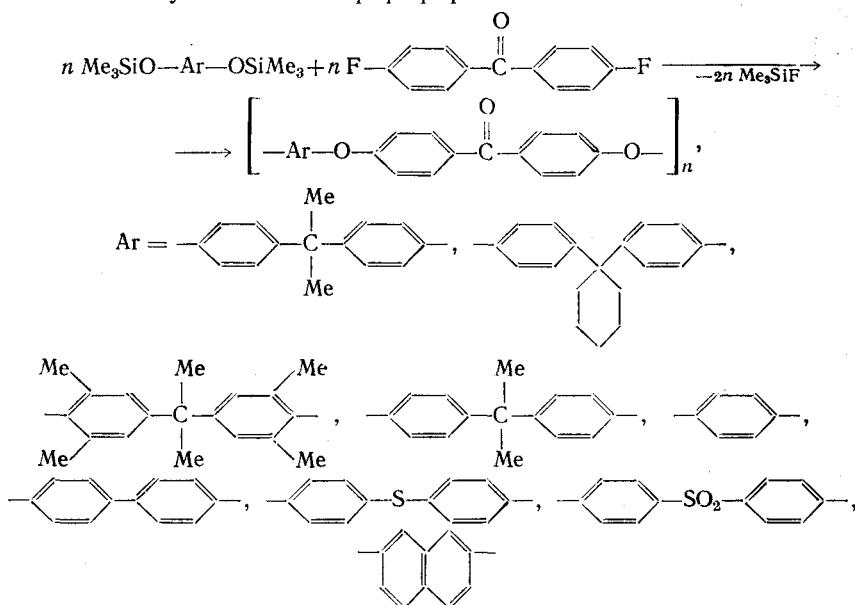


Аг	Условия поликонденсации		Выход, %	$T_{\text{ст}}^{\circ}\text{C}$
	температура, °С	время, ч		
	180/320	0,5/2,5	98	185—195
	270/320/340	0,5/0,5/2,0	97	240—245
	250/320	0,5/2,5	95	240
	250/320	0,5/2,5	93	227

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



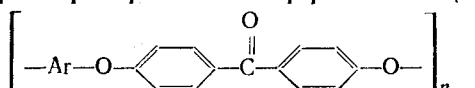
В аналогичных условиях было осуществлено и взаимодействие O,O'-диметилсилированных бис-фенолов с 4,4'-дифторбензофенононом [17], приведшее к получению полиэфиркетонов.



Некоторые характеристики полученных полиэфиркетонов приведены в табл. 11.

Таблица 11

## Некоторые характеристики полиэфиркетонов общей формулы

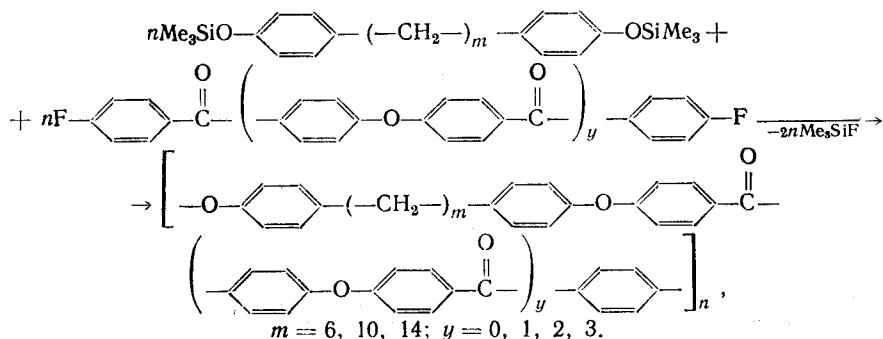


[17]

Ar	$\eta_{\text{отн}}^*$	$\bar{M}_n^{**}$	$\bar{M}_w^{***}$	$T_{\text{ct}}^{***}$ , °C	$T_{\text{пл}}^{****}$ , °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

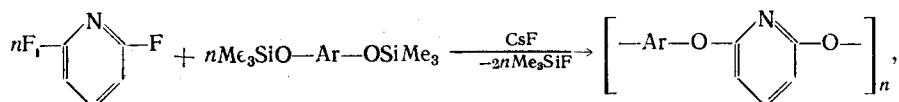
\* Измерены для растворов 1%-ной концентрации в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25° С; \*\* измерены методом осмометрии в хлороформе; \*\*\* измерены методом ГПХ в ТГФ; \*\*\*\* определены методом ДСК при скорости подъема температуры 20°/мин.

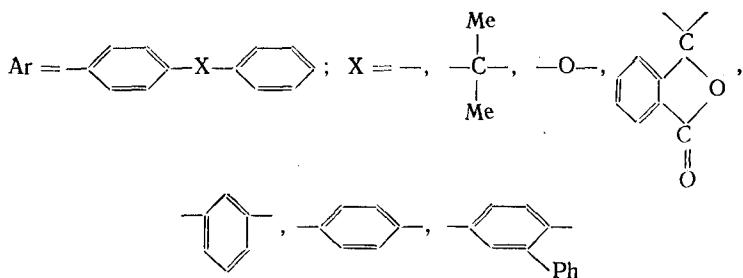
В продолжение этих исследований был осуществлен синтез жирно-ароматических полиэфиркетонов с чередующимися алифатическими «развязками» (спейсерами) и ароматическими эфир-кетонными блоками [73]



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

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

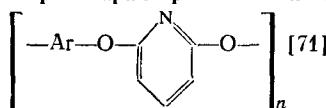




По аналогии с синтезом выше рассмотренных простых полиэфиров эти процессы проводились в расплаве при максимальной температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$  с использованием в качестве катализатора  $\text{CsF}$  (табл. 12). Вследствие низкой температуры кипения 2,6-дифторпиридина ( $123^\circ\text{C}$ ) часть его удалялась из сферы реакции; поэтому процессы поликонденсации проводились при небольшом избытке 2,6-дифторпиридина (табл. 12).

Таблица 12

Условия получения и некоторые характеристики полиэфиров общей формулы



$\text{Ar}$	Избыток 2,6-дифторпиридина, мол.	Выход, %	$\eta_{\text{лог}}^*, \text{дл/г}$
	0	99	0,25
	1,0	96	0,41
	3,0	96	0,47
	0	96	0,20
	1,0	97	0,42
	1,0	98	0,50
	0	91	0,45
	1,0	94	1,00
	—	96	1,40
	1,0	60	0,51

\* Измерены для растворов ( $c = 2 \text{ г/л}$ ) в смеси метиленхлорида, муравьиной кислоты и трифторуксусной кислоты (мол. соотношение: 70:10:20) при  $25^\circ\text{C}$ .

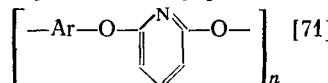
Условия проведения процессов взаимодействия 2,6-дифторпиридина с силицированными бис-фенолами и вязкостные характеристики полученных полиэфиров приведены в табл. 12.

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  $O,O'$ -дисилицированного фенилгидрохинона.

Молекулярно-массовые и термические характеристики продуктов взаимодействия 2,6-дифторпиридина с силицированными бис-фенолами приведены в табл. 13.

Таблица 13

## Свойства простых полиэфиров общей формулы



Ar	$\eta_{\text{дл}}^*$ , дл/г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$ , Моль	$T_{\text{ct}}^{**}$ , °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
	hp	—	119	253	430	458	620
	hp	—	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 эквимолярных смесей 2,6-дифторпиридина с 4,4'-дифторбензофеноном или 4,4'-дифторфенилсульфоном.

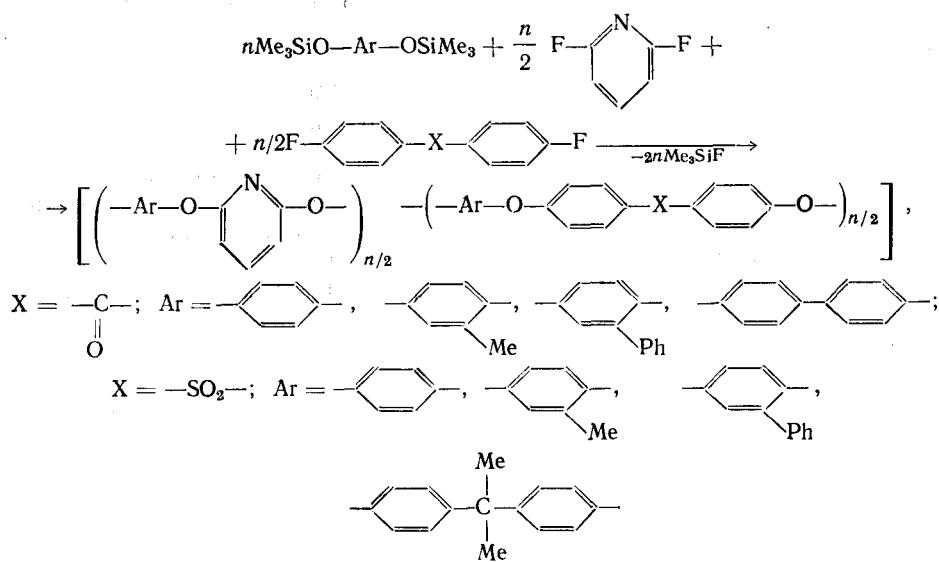


Таблица 14

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

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

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

Таблица 15

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

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

\* Измерены для растворов в смесях метиленхлорида, муравьиной и трифтормукусной 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° С.

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

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

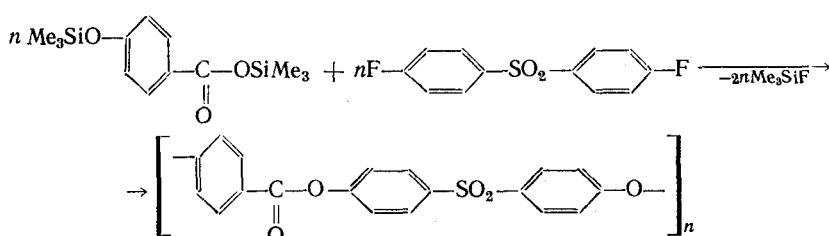
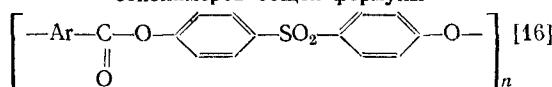


Таблица 16

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



Ar	Условия проведения реакции		Выход, %	$T_{ct}$ , °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 силирирования.

## 5. Полимеры на основе N, O-силлированных аминофенолов

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

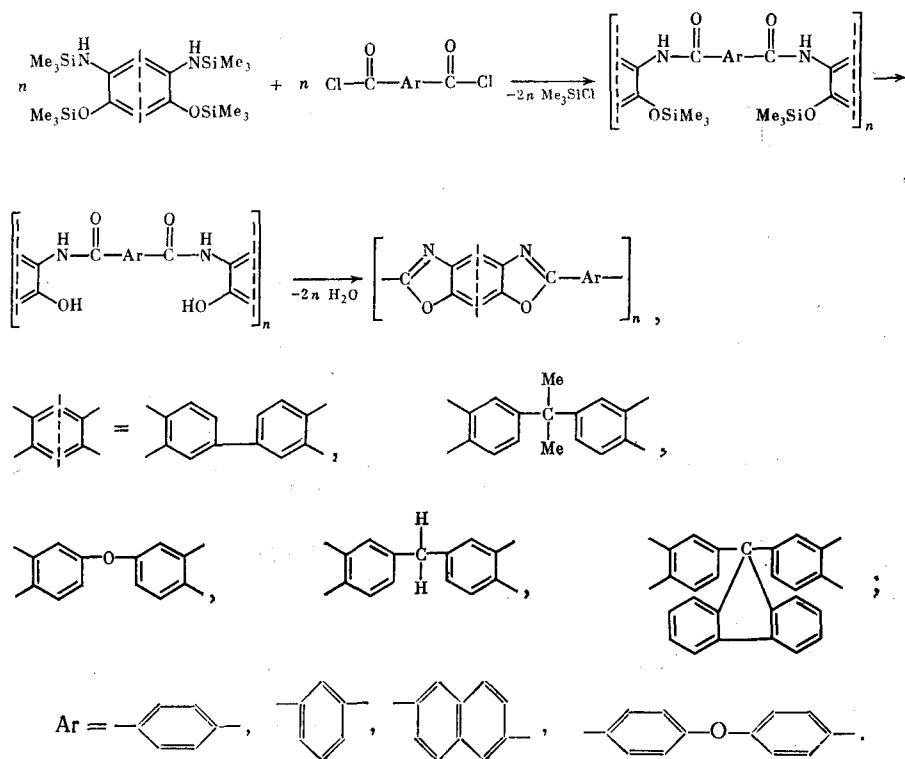
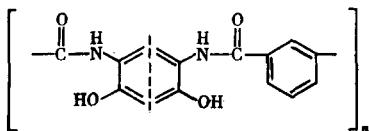


Таблица 17

Сопоставление  $\eta_{\text{дог}}$  поли-(*o*-оксиамидов) из бис-(*o*-аминофенолов) и их силицированных производных



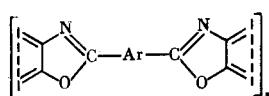
[20]

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

Примечания. Метод А — поликонденсация с использованием несилицированного бис-(*o*-аминофенола); метод Б — поликонденсация с использованием силицированного бис-(*o*-аминофенола); поликонденсация проведена взаимодействием 2,5 мМоль бис-*o*-аминофенола с 2,5 мМоль изофталоилхлорида в 5 мл ДМАА при 0—5° С в течение 8 ч в токе  $N_2$ ; 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	$T_{\text{ст}}^*, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разл}}^{**}, ^\circ\text{C}$		Свойства пленок	
			на воздухе	в $N_2$	$\sigma_{\text{разр}}, \text{kг}/\text{см}^2$	$\delta, \%$
		290	570	620	1980	7
		240	500	530	530	2

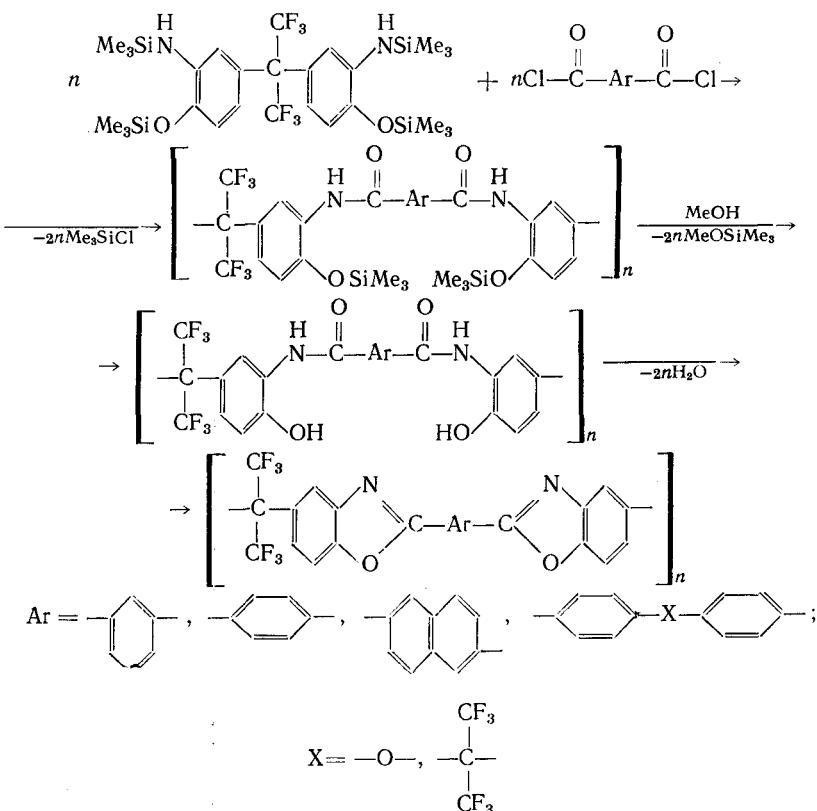
\* Определены методом термомеханического анализа при скорости нагрева 10°/мин на воздухе;  
\*\* температура потери 10% исходной массы (метод ТГА, скорость нагрева 10°/мин).

Синтез полибензоксазолов на основе силицированных бис-(*o*-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 выше рассмотренных реакциях синтеза полiamидов, использование силицированных нуклеофильных мономеров приводит к получению значительно более высокомолекулярных систем, нежели использование несилицированных (табл. 17).

Данные, приведенные в табл. 17, относятся к поли-(*o*-окси) амидам, лишенным сильной защиты у фенольных гидроксилов путем выделения реакционных растворов полимеров в метанол. Снятие сильной защиты представляется необходимым для увеличения нуклеофильной реакционной способности фенольного гидроксила на стадии циклизации. Реакции полициклогидратации полученных таким образом поли-(*o*-окси) амидов проведены нагреванием их при 250—260°C 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-(*o*-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-*o*-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 гексафторизопропилиденовые 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 силирирование 2,2-бис-(3-амино-4-оксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана приводит к увеличению нуклеофильной реакционной способности этого мономера. Так, для полизофталамида на основе несилирированного мономера  $\eta_{\text{лог}}$ , равна 0,08 дL/g, тогда как для синтезированного в тех же условиях поли(*o*-окси) амида на основе силирированного мономера  $\eta_{\text{лог}} = 0,64$  дL/g.

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

Таблица 19

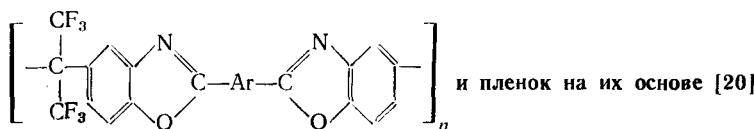
## Растворимость гексафторизопропилиденсодержащих поли-(О-окси)амидов и полибензоксазолов [20]

Ar	Растворимость поли-(О-окси)амида растворимость полибензоксазола						
	N-МП	DMSO	DМFA	PhN	TГФ	Me <sub>2</sub> CO	o-хлорфенол
	++ —	++ —	++ —	++ —	++ —	++ —	++ —
	++ —	++ —	++ —	± —	— —	— —	— —
	++ —	++ —	++ —	++ —	++ —	± —	— —
	++ +	++ —	++ —	++ +	++ —	± —	++ ++
	++ ++	++ ++	++ ++	++ ++	++ —	++ —	++ ++

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

Таблица 20

## Некоторые характеристики полибензоксазолов общей формулы



и пленок на их основе [20]

Ar	$\eta_{\text{доп}}$ , 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-

Таблица 21

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

Ar	Ar'	Условия синтеза *			$\eta_{\text{дл/г}}$ , дл/г
		растворитель	T, °C	время, ч	
<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)S(=O)(=O)c3ccc(cc3)[N+]([O-])=[O]</chem>	ГМФА	50	24	0,64
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)</chem>	»	»	50	24	0,67
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2Oc3ccc(cc3)</chem>	»	»	50	24	0,76
<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)</chem>	TMC	220	24	0,29
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)</chem>	»	»	220	24	0,30
<chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2Oc3ccc(cc3)</chem>	»	»	220	24	0,30

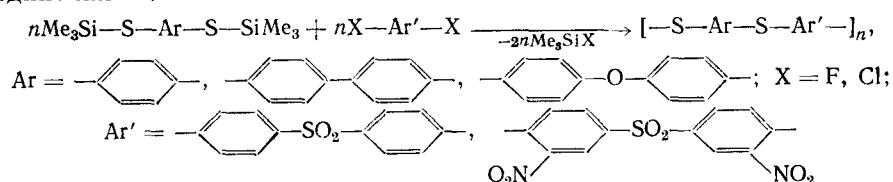
\* Растворители для проведения поликонденсационного процесса: ГМФА — гексаметилфосфорамид, TMC — тетраметиленсульфон; \*\*  $\eta_{\text{дл/г}}$  измерены в ГМФА при 30° С.

ответствующие характеристики аналогичных систем, полученных методом восстановительной полигетероциклизации [5, 6, 83, 84], что находится в соответствии с имеющимися представлениями [85] о влиянии методов синтеза полибензазолов 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-силированных дитиолов

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



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

Резюмируя все вышеупомянутое о реакциях поликонденсации и по-

Таблица 22

**Влияние LiCl, CaCl<sub>2</sub> и Me<sub>3</sub>SiCl в растворителях на η<sub>log</sub> поли-3,8-фенантридинондиил-терефталамида [86]**

Растворитель	LiCl				Me <sub>3</sub> SiCl			CaCl <sub>2</sub>
	1*	2	3	4,5	1	2	3	
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 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 полиприсоединения 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 терефталоилхлоридом в смеси N-МП/ГМФА при 0°C, проводимом в присутствии триметилсилилхлорида [86]:

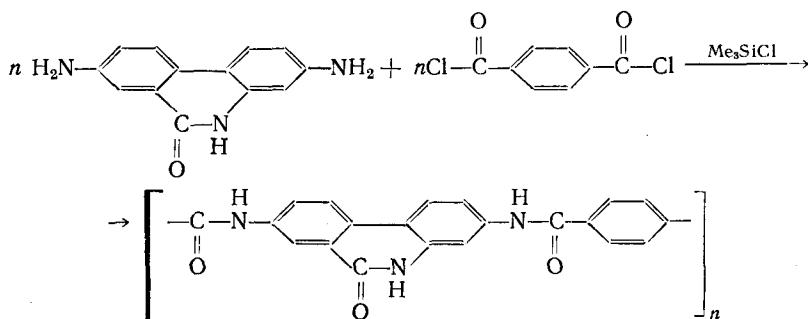


Таблица 23

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

Мономеры	Мольное соотношение $\text{SiCl}_4$ /мономер	[Мономер], Моль/л	Выход, %	$[\eta]^*$ , дл/г	$M_n$
	0,50 0,62 0,63	0,74 0,67 1,00	41 96 99	0,31 1,43 1,97	— 1 100 13 400
	0,80	0,56	94	0,60	5 300
	0,62	0,66	98	0,51	—

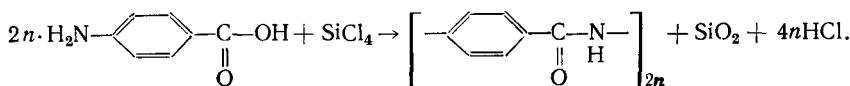
Примечание. Поликонденсация проводилась при 0° С в течение 24 ч.

\* Измерены в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 30° С; \*\* 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*-фенилендиамина с терефталевой кислотой, а также *m*-фенилендиамина 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 получаются при взаимодействии *n*-фенилендиамина 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-силированных диаминов — является легким и многообещающим путем синтеза высокомолекулярных конденсационных полимеров. В настоящее время в стадии разработки находятся новые реакции поликонденсации с использованием силированных мономеров, однако в целом эта область продолжает оставаться мало изученной. Наиболее характерной отличительной чертой метода силилирования является то, что силированные 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. *Васнецов В. А., Русанов А. Л., Кештров М. Л., Овчинников М. К.*//*Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений*. М.: Изд-во ВИНТИ, 1987. Т. 23. С. 3.
3. *Кацарава Р. Д.*//*Высокомолекулярные соединения*. 1989. Т. 31А. С. 1555.
4. *Imai Y.*//*Yukigosay kagaku*. 1984. V. 42. P. 1095.
5. *Коршак Б. 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.*//*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.*//*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 Б. 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., Карапетян 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 Б. В., Русанов А. Л.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1970. С. 289.
28. *Коршак Б. В., Русанов А. Л.*//*Polimery*. 1970. V. 15. P. 400.
29. *Bowser I. R., Williams P. J., 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 А. 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.*//*LIII Chem. Soc. Japan. Annual Meeting Prepr.* 1986. P. 25.
38. *Katsarava 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 Б. 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. *Адрюса Н. А., Бессонов М. И., Лайкус Л. А., Рудаков А. П.*//*Полиимида — новый класс термостойких полимеров*. Л.: Наука, 1968. 211 с.
46. *Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайкус Л. А.*//*Полиимида — 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. *Бюллэр К. У.*//*Тепло- и термостойкие полимеры*. М.: Химия, 1984. С. 585.

50. Коршак В. В., Русанов А. Л., Батиров И. //Новое в области термостойких полимеров. Душанбе: Дониш, 1986. 103 с.

51. Boldeback 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. Р. 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. В. 28. Р. 440.

58. Salem J. R., Sequeda F. O., Ouran J. et al. //J. Vac. Sci. Technol. 1986. В. A4. Р. 369.

59. Takahashi Y., Tuima M., Inagawa K. et al. //Polym. Prepr. Japan. 1987. В. 36. Р. 304.

60. Oishi Y., Kakimoto M., Imai Y. //Ibid. 1987. В. 36. Р. 315.

61. Oishi Y., Padmanabam M., Kakimoto M., Imai Y. //Ibid. 1987. В. 36. Р. 318.

62. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М. и др. //Докл. АН ССР. 1989. Т. 240. С. 346.

63. Русанов А. Л., Тугуши Д. С., Шубашвили А. С. и др. //Высокомолек. соединения. 1979. Т. 21A. 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. Muneho T., Miyazawa K., Matsumoto T., Kurosoaki T. //Polym. Prepr. Japan. 1987. В. 36. Р. 325.

67. Kricheldorf H. R., Zang G. Z., Schwarz G. //Polymer. 1982. В. 23. Р. 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. В. A23. Р. 1337.

70. Kricheldorf H. R. //Makromol. Chem. Rap. Commun. 1988. В. 9. Р. 217.

71. Kricheldorf H. R., Schwarz G., Erxieben 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. В. 22. Р. 517.

74. Johnson R. N., Farnham A. G., Clendinning R. A. et al. //J. Polymer. Sci. 1967. В. 15A. Р. 2375.

75. Attwood T. E., Barr D. E., King T. et al. //Polymer. 1977. В. 18. Р. 359.

76. Attwood T. E., Dawson P. C., Freeman J. L. et al. //Ibid. 1981. В. 22. Р. 1096.

77. Mullins M. J., Woo E. P. //J. Macromol. Sci. Rev. Chem. Phys. 1987. В. C27. Р. 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. Р. 187.

79. Виноградова С. В., Коршак В. И. 1975. № 26. С. 69.

80. Семенов В. П., Цейтли 1979. № 19. С. 82.

81. Имаи Иосио, Какимото 62-283127. Япония//РЖ

82. Коршак В. В., Кнунянц 1979. № 7. С. 90.

83. Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л. и др. А. с. 648.570 ССР//Б. И.

84. Коршак В. В., Русанов А. Л., Гвердцители И. М. //Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21A. 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.

Бондаревский Г. С. и др. А. с. 477.177. ССР//  
Б. И. 1975. № 26. С. 69.

Цецик П. М. и др. А. с. 663.699 ССР//Б. И.  
1979. № 19. С. 82.

Оиси Иосиюки, Маруяма Хироси. Заявка  
4C621 П.

Ивахнов А. Л., Лившиц Б. Р. //Успехи химии. 1987. Т. 61. С. 489.

Бондаревский Г. С. и др. А. с. 648.570 ССР//Б. И.  
1979. № 7. С. 90.

Коршак В. В., Гвердцители И. М., Русанов А. Л. и др. А. с. 648.570 ССР//Б. И.  
1979. Т. 21A. С. 1855.

Коршак В. В., Казакова Г. В., Русанов А. Л. //Там же. 1989. Т. 31. С. 5.

Канеда Т., Ишикава С., Даинан Х. и др. //Макромол. химия. 1981. В. 183. С. 417.

Канеда Т., Ишикава С., Даинан Х. и др. //Идентичные патенты. 1981. В. 183. С. 433.

Строхриг А., Гайзнер У., Векер Г. //Макромол. химия. 1985. В. 6. С. 111.

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