

УДК 541.64

## ФОРМИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ И ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИЕЙ

© 1992 г. *Выгодский Я.С., Панкратов В.А.*

Анализируется влияние функциональности исходных веществ, их изомерии, способа синтеза, кинетики процесса и других факторов на строение (микроструктуру сополимеров), молекулярную массу, степень циклизации и свойства полимеров, получаемых реакциями полициклизации полифункциональных мономеров и олигомеров.

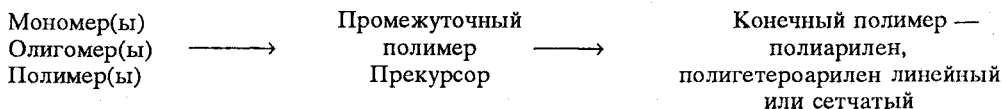
Библиография — 77 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение .....	1864
II. Полициклоконденсация полифункциональных мономеров.....	1865
III. Полициклотримеризация и другие пути синтеза полигетероариленов.....	1872
IV. Заключение.....	1880

### I. ВВЕДЕНИЕ

Полициклизация (полициклоконденсация) — метод получения многочисленных полимеров нового поколения, главным образом высокотепло- и термостойких [1]. Характерная особенность полициклизации заключается в том, что реакции формирования макромолекул (как линейных, так и сетчатых) сопровождаются замыканием небольших по размерам циклов — внутримолекулярной циклизацией. При этом такая циклизация может следовать за полимерообразованием или быть кинетически от последнего не отличима. Не следует думать, что полициклизация является еще одним методом синтеза полимеров, отличным от полимеризации и поликонденсации, именно эти два процесса лежат в основе формирования полимеров. Суть полициклизации заключается в том, что вначале полимеризацией или чаще поликонденсацией получают макромолекулярные предшественники — прекурсоры (называемые в ряде случаев, на наш взгляд, неправильно форполимерами), а затем (зачастую одновременно) имеет место замыкание циклических структур:



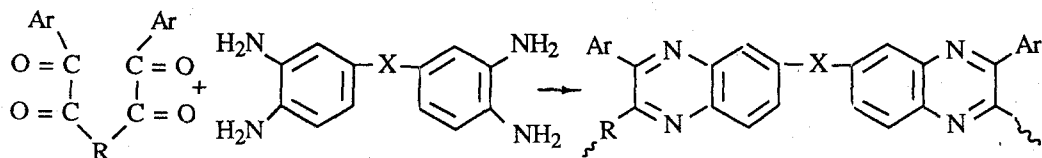
Конечные продукты, содержащие циклические фрагменты, определяющие комплекс физико-химических и эксплуатационных свойств полимеров, можно получить и традиционным способом — синтезировать вначале соответствующие мономеры или реакционноспособные олигомеры, включающие такие циклы, а затем синтезировать из них полимеры обычными методами. Такой прием также широко используют для создания тех или иных полигетероариленов, однако важно отметить, что эти процессы уже не являются полициклизацией. При этом свойства образующихся полимеров могут сильно отличаться от свойств аналогичных полимеров, полученных полициклизацией.

Таким образом, простая перемена последовательности реакционных стадий — «слагаемых» — приводит к изменению «суммы», понимая под последней конечный полимер, его строение, структуру и свойства. Настоящий обзор посвящен анализу влияния различных факторов (строения мономеров, условий реакции) на формирование в процессе полициклизации полимеров с определенным комплексом свойств.

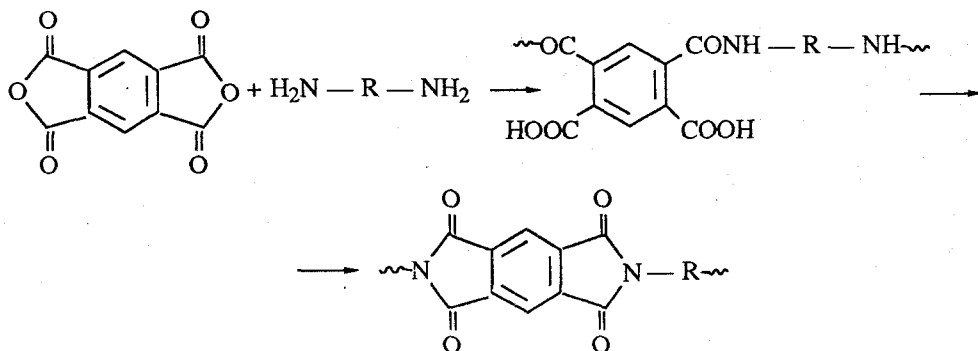
## II. ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Полициклизацией получен ряд новых практически важных полимеров. При этом оказалось необходимым пересмотреть некоторые уже ставшие классическими положения химии высокомолекулярных соединений, в частности вопрос о взаимосвязи функциональности мономеров и строения (линейного или трехмерного) образующихся полимеров [2].

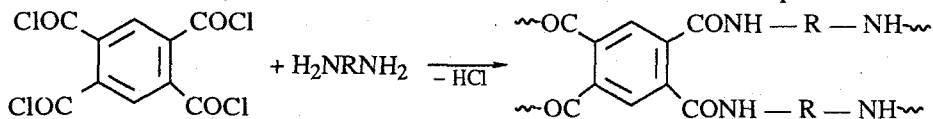
Если использующиеся в процессах полициклизации мономеры содержат кроме функциональных групп, необходимых для роста полимерной цепи, другие функциональные группы, способные формировать циклические фрагменты, линейные полимеры образуются и из полифункциональных полимеров (три- и тетрафункциональных). Один их ярких примеров — синтез полихиноксалинов из двух тетрафункциональных мономеров: тетрааминов и тетракетонов. При наличии расположенных попарно двух аминогрупп в орто-положении и двух кетонных групп в  $\alpha$ -положении очень легко замыкается шестичленный хиноксалиновый цикл и в мягких условиях количественно образуются линейные, высокомолекулярные полихиноксалины:



Более сложным и неоднозначным в этом плане представляется случай образования полиимидов из диаминов и тетракарбоновых кислот. При использовании таких производных последних, как диангидриды, формально рассматриваемые как дифункциональные мономеры, легко образуются линейные высокомолекулярные полиамидокислоты, однако при этом «возникают» еще две функциональные группы — карбоксильные, принимающие на последующей стадии участие в замыкании имидного цикла:



Если исходить из таких производных тетракарбоновых кислот с попарно расположенными в орто-положении двумя карбоксильными группами, как их тетрахлорангидриды, то образуются не линейные, а сшитые сетчатые полимеры:



(Естественно, если в полифункциональных мономерах реакционные центры расположены в неблагоприятных для замыкания циклов положениях, то реакция полимерообразования уже подчиняется «классическим» закономерностям полимерной химии.)

Полициклизацией же можно получить и сетчатые полимеры на основе традиционных дифункциональных мономеров, например полициклотримеризацией различных мономеров, на чем мы остановимся ниже.

Процессы полициклизации протекают в одну или несколько стадий, часто с выделением соответствующего промежуточного полимера. Они являются, как уже отмечалось, разновидностью полимеризационных и поликонденсационных методов получения полимеров, и подчиняются многим закономерностям последних.

Рассмотрим некоторые особенности линейной полициклизации, протекающей по поликонденсационному механизму. Так, при двухстадийных реакциях полициклизации первая стадия по механизму и кинетике практически не отличается от соответствующих реакций поликонденсации с образованием линейных полимеров, часто функциональных полиамидов. Такие процессы бывают обратимыми или необратимыми, равновесными или неравновесными, сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов реакции или последние отсутствуют. Сходными являются и способы проведения реакции, хотя чаще всего для этой цели до настоящего времени используется поликонденсация в растворе. Много общего имеют с обычными поликонденсационными процессами распространенные в настоящее время одностадийные реакции полициклизации, в которых рост полимерной цепи и внутримолекулярная циклизация кинетически не разделимы.

Специфика процесса полициклизации проявляется на стадии собственно реакций замыкания цикла, которые в общем виде можно определить как реакции в цепях полимеров. Поскольку многие из образующихся при этом полимеров неплавки и нерастворимы, процессы проводят на твердых полимерах. Основной прием — термообработка промежуточных полимеров в широком интервале температур. Об эффективности процесса судят по степени циклизации конечного полимера. Отмечается «кинетическое торможение» при увеличении степени циклизации, обусловленное повышением температуры стеклования полимера. Подобное явление наблюдалось в ряде работ на примере циклизации поли-*о*-карбоксиамидов, полигидразидов, полиоксиамидов и др. [3—5].

Вместе с тем циклизация часто эффективно протекает в застеклованном состоянии полимера и это позволяет утверждать, что отмечаемое влияние температуры стеклования циклизуемого полимера, хотя и является существенным, не определяет в полной мере кинетику циклизации и полноту процесса. Очень важными представляются химическое строение циклизуемых групп и активность содержащихся в них фрагментов. Наглядным примером может служить эффективно протекающая в твердом состоянии внутримолекулярная циклизация полиамидокислот и их эфиров [6—8]. При этом, поскольку последние в отличие от первых при имидизации не разрушаются, степень полимеризации полиимидов, синтезированных циклизацией эфиров полиамидокислот, обычно выше, чем соответствующих полиимидов, полученных термической циклизацией полиамидокислот. Однако в силу меньшей активности сложноеэфирных групп по сравнению с карбоксильными для достижения полной конверсии, циклизацию эфиров полиамидокислот обычно заканчивают при более высоких температурах.

Важным фактором, наряду со степенью циклизации для получения оптимальных свойств полимеров, образующихся при полициклизации, является их молекулярная масса [9]. В этом смысле термическая циклизация промежуточных полимеров как в твердом состоянии, так и особенно в растворе, в ряде случаев осложняется различными побочными процессами и приводит к понижению молекулярной массы, ухудшению деформационно-прочностных свойств конечных полимерных материалов. Для исключения или подавления нежелательных процессов в последние годы часто пользуются так называемыми химическими методами, предполагающими катализ циклизации, проведение ее в более мягких условиях [10—13]. При этом удается свести

Свойства полиимидов, полученных термической и химической циклизацией [13]

Свойство	Р/ПМ		О/ПМ		Р/БФ		Р/Бфн	
	Т	Х	Т	Х	Т	Х	Т	Х
$E$ , ГПа	—	8,0	2,7	4,0	8,6	4,6	5,4	5,0
$\sigma$ , МПа	—	162	112	139	321	129	154	143
$\epsilon$ , %	—	15	35	56	23	7	4	40
КТР, м.д./К	—	5,5	31,9	22,3	31,9	8,2	18,1	25,3

Примечание. Р — *p*-фенилендиамин; ПМ — пиромеллитовый диангидрид; О — 4,4'-диамино-дифенилоксид; БФ — диангидрид 3,3', 4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты; Бфн — диангидрид 3,3, 4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты;  $E$  — модуль упругости при растяжении;  $\sigma$  — разрывная прочность;  $\epsilon$  — разрывное удлинение; КТР — коэффициент термического расширения; Т — термическая циклизация; Х — химическая циклизация.

к минимуму деструктивные процессы и получить значительно более качественные полимеры. Улучшение деформационно-прочностных характеристик (табл. 1), на наш взгляд, является главным образом следствием более высокой молекулярной массы полимера.

Таким образом, при синтезе полимеров полициклизацией следует стремиться не только к количественной степени циклизации, от которой в первую очередь зависят тепло-, термостойкость и другие физико-химические свойства полимеров, но и, обязательно, к сохранению высокой молекулярной массы, что важно для достижения оптимальных деформационно-прочностных свойств соответствующих полимерных материалов. Необходимо также иметь в виду, что условия циклизации влияют и на морфологию образующихся полимеров. Так, замечено, что полиимиды, полученные термической циклизацией, значительно хуже растворимы в органических растворителях, чем соответствующие полимеры, полученные в присутствии каталитических систем [9]. При этом плотность первых ниже плотности последних [13].

Нет сомнения, что зависимости, наблюдаемые при циклизации полиамидокислот до полиимидов, в общем справедливы и для многих других полимеров, образующихся в результате внутримолекулярной циклизации промежуточных полимеров.

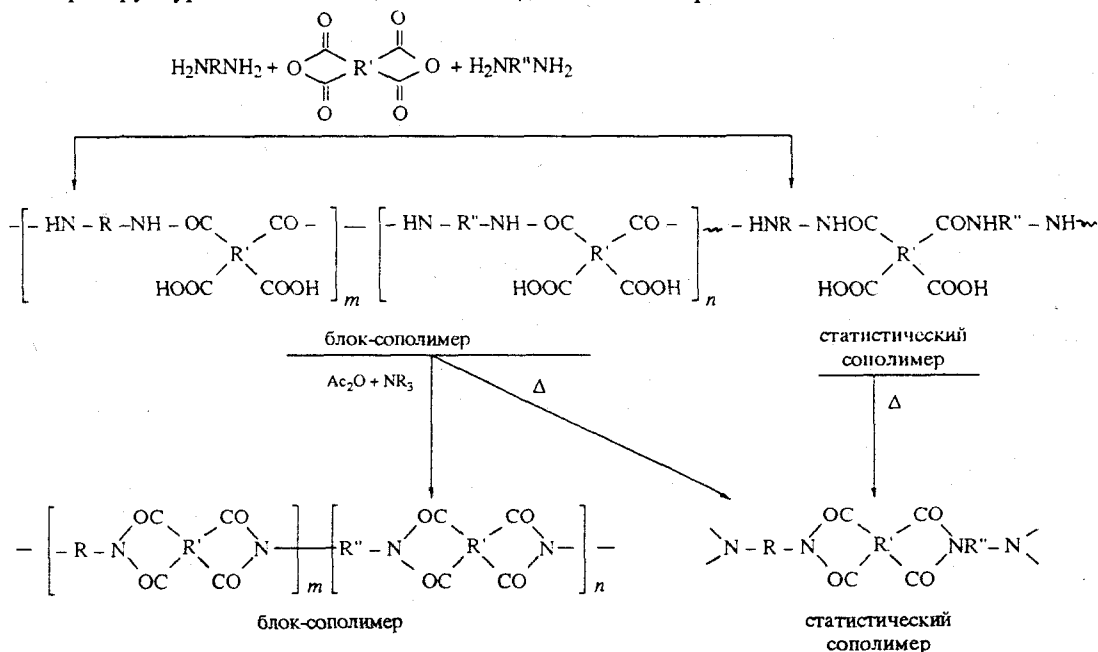
Безусловный интерес в плане познания специфики полициклизации и формирования полимеров с желаемым комплексом свойств представляют исследования, направленные на выявление стереохимических, конформационных особенностей этого процесса [14, 15], его статистики [16] и т.п. Возможно, однако, что отмеченные трудности циклизационных процессов на высокомолекулярных полимерах и обусловили преимущественную разработку одностадийных процессов полициклизации, особенно при получении термопластичных и/или растворимых полигетероариленов.

Полимеры, получаемые одностадийным методом, часто в присутствии катализаторов, характеризуются высокой молекулярной массой и практически количественной степенью циклизации. Наибольшее распространение приобрела полициклизация в среде различных растворителей<sup>1</sup> (высококипящие органические растворители, полифосфорная кислота и т.п.). В зависимости от растворимости образующегося полимера его синтез происходит в течение всего процесса в растворе [17, 18] или сопровождается выпадением полимера на определенной стадии в осадок (осадительная полигетероциклизация), не препятствующим увеличению молекулярной массы и/или степени циклизации полимера [19—21].

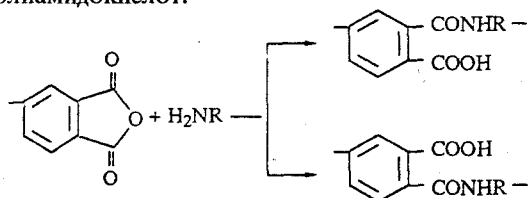
Дополнительные данные о специфике полициклизации получены при изучении образования линейных сополимеров циклоцепного строения [22, 23]. При поэтапном

<sup>1</sup>В последнее время усиливается также интерес к синтезу полигетероариленов в расплаве и твердой фазе.

синтезе микроструктура таких сополимеров (статистическая, блочная или чередующаяся) закладывается на первой стадии реакции — формировании полимерной цепи — и определяется известными из теории поликонденсации факторами, а именно обратимостью поликонденсации, соотношением реакционной способности сомономеров, зависимостью между активностями двух реакционных центров интермономера, условиями проведения реакции. Однако в силу особенностей второй стадии полициклизации (см. выше) микроструктура сополимеров может сохраняться или нарушаться. Так, при термической имидизации различных по микроструктуре сополиамидокислот, сопровождаемой их деструкцией, практически всегда образуются лишь статистические сополиимиды. Напротив, в результате каталитической циклизации сополиамидокислот, когда деструкция полимеров не имеет места, образуются сополиимиды, по микроструктуре не отличающиеся от исходных сополимеров

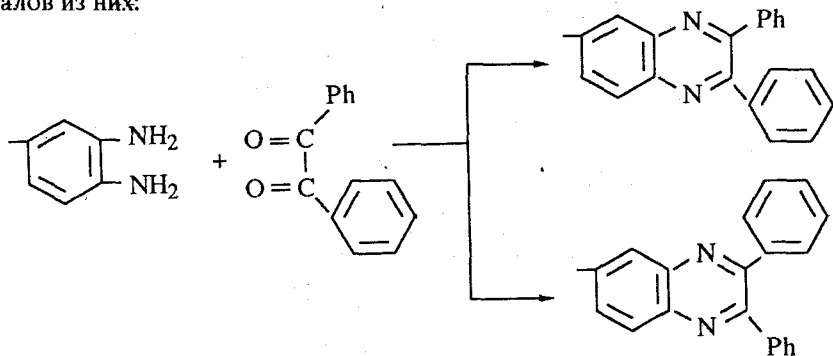


Переходя к анализу связи между строением, структурой и свойствами полимеров, получаемых полициклизацией, отметим, что для них, естественно, справедливы и общие законы полимерной химии. Важнейшим фактором является природа мономеров и соответственно строение образующихся полимеров. Своеобразным представляется влияние различных типов изомерии в полигетероариленах. Так, ввиду множественности реакционных центров в мономерах, используемых в полициклизации, и не столь разительного различия их активностей, образующиеся промежуточные и конечные полимеры содержат в своем составе различные изомеры, влияющие на физическую структуру и свойства полимеров. Яркими примерами являются синтезы полиамидокислот из диангидридов и диаминов [24—26] и полифенилхиноксалинов из бис- $\alpha$ -дикетонных и тетрааминов [27—29]. В первом случае возможность нуклеофильной атаки амином как одного, так и другого карбонильного атома углерода ангидридного цикла обуславливает образование двух изомерных фрагментов в цепях полиамидокислот:

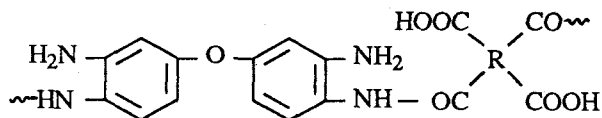


Показательно, что получить лишь один изомер не удастся даже при существенном различии электрофильности указанных углеродных атомов введением различных электронодонорных и электроакцепторных заместителей [25]. Возникающая за счет подобной изомерии разноразность в полиамидокислотах влияет на устойчивость их к деградации [25].

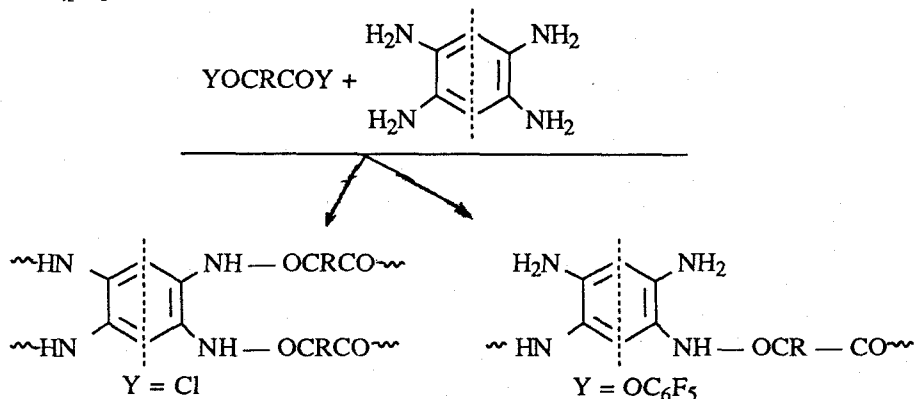
Сходные обстоятельства обуславливают появление изомерных фрагментов в цепях полифенилхиноксалинов и как следствие их аморфную структуру и недостаточно высокую теплостойкость, что, возможно, влияет на прочностные показатели материалов из них:



Вероятно, близкое к статистическому распределение различных изомеров в полифенилхиноксалинах, равно как и во многих полиамидокислотах, обусловлено близкой электрофильностью соответствующих карбонильных углеродных атомов. Вместе с тем даже сравнительно небольшого различия основностей *n*- и *m*-аминогрупп в тетраминах (примерно один порядок величины) оказывается достаточно для того, чтобы ацилирование их ангидридами карбоновых кислот протекало селективно с образованием практически только изомера с амидными группами в пара-положении к мостиковой электронодонорной группе [30, 31]

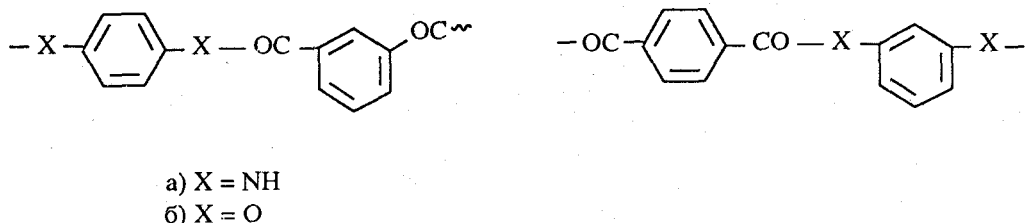


Этот пример интересен еще и потому, что, варьируя активность ацилирующего агента — природу его уходящей группы, — можно получать как линейные, так и сетчатые полимеры. Так, при использовании хлорангидридов карбоновых кислот (как более реакционноспособных их производных) реакция даже в мягких условиях идет по всем четырем аминогруппам и приводит к гелеобразованию. Линейные высокомолекулярные полимеры, напротив, образуются при поликонденсации тетрааминов и активированных эфиров (нитрофениловых, пентафторфениловых) дикарбоновых кислот [32]

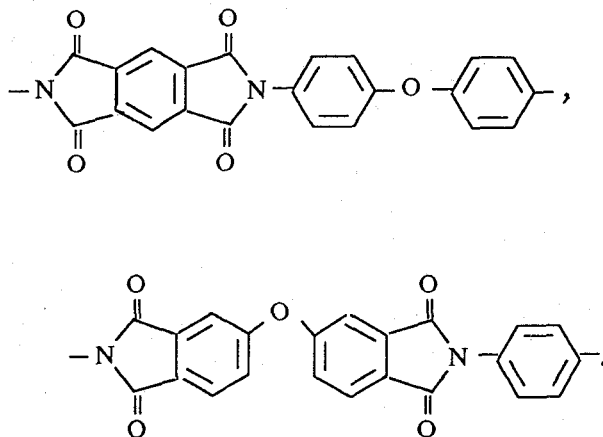


Аналогичная картина наблюдается и при ацилировании **диангидридами** тетракарбоновых кислот. В зависимости от активности последних, взаимного влияния ангидридных групп, природы мостиковых групп образуются как линейные полиаминоамидокислоты (реакция с малоактивными диангидридами с мостиковыми электронодонорными группами, см. выше), так и трехмерные полимеры, если применять активный пиромеллитовый диангидрид.

Другой тип изомерии, весьма своеобразно проявляющийся в полигетероариленах, обусловлен положением мостиковых групп в полимерах относительно гетероцикла. В принципе этот вопрос для гетероцепных полимеров не нов [33, 34], хотя, на наш взгляд, осмыслен недостаточно. Так, полиамид *n*-фенилендиамина и изофталевой кислоты и соответственно полиарилат гидрохинона и изофталевой кислоты более кристалличны по сравнению с изомерными им полиамидом *m*-фенилендиамина и терефталевой кислоты и политерефталатом резорцина



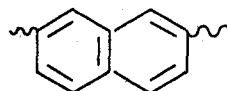
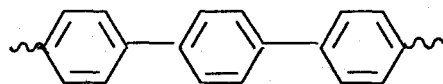
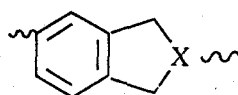
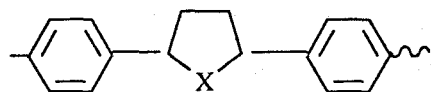
Для полигетероариленов же различие структур и свойств ряда изомерных полимеров, содержащих мостиковые группы в остатках того или иного мономера, во многом связано с различной степенью конденсированности гетероцикла с другими фрагментами, чаще бензольными ядрами [35]. Так, полипиромеллитимид 4,4'-диаминодифенилоксида и полиимид *n*-фенилендиамина и 3,3', 4,4'-дифенилокситетракарбоновой кислоты содержат одно и то же число различных фрагментов, однако в первом имеется конденсированная система из трех циклов, тогда как второй полимер, содержащий фталимидные циклы, имеет систему только из двух конденсированных циклов



В результате первый полимер по теплостойкости существенно (на 50—70°) превосходит второй.

Следует отметить, что степень конденсированности гетероцикла и других фрагментов макромолекулы является важнейшим фактором, определяющим многие свойства полигетероариленов. Последние можно условно разделить на два типа [36]. В первом гетероциклы соединены ординарными связями с другими группами, их можно рассматривать как аналоги полифениленов. Во втором гетероциклы конденсированы с

другими элементами полимерной цепи, их аналогом можно считать полпнафталин. Предельным случаем полимеров второго типа являются лестничные полимеры

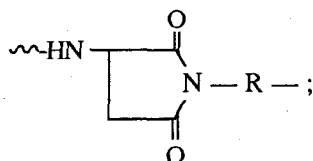


X = гетероатом

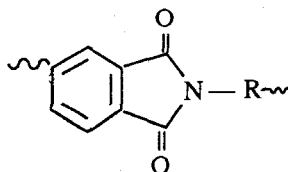
(I)

(II)

К полимерам первого типа (I) относятся поли-1,3,4-оксадиазолы, политриазины, политиadiaзолы, второго типа (II) — ароматические полиимиды, полибензимидазолы, полифенилхиноксалины, полибензоксазолы. Можно привести примеры, когда гетероцикл входит в состав как того, так и другого типа полимеров. Так, полиаспарагинимиды (А) содержат изолированные имидные циклы в отличие от ароматических полиимидов (Б), для которых характерны системы из двух, трех и более конденсированных имидных циклов, бензольных ядер и других гетероциклов:



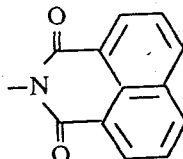
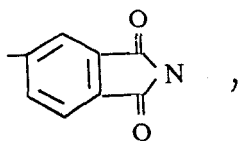
А



Б

Естественно, что меняя степень конденсированности бензольных ядер и гетероциклов, можно варьировать различные свойства полимеров, в первую очередь их теплостойкость.

Существенным фактором, обуславливающим создание линейных циклоцепных полимеров с желаемым комплексом свойств, является размер гетероцикла в таких полимерах. Наибольшее распространение получили полигетероарилены с пятичленными гетероциклами. К ним относятся полибензимидазолы, полибензоксазолы, полибензтиазолы, поли-1,3,4-оксадиазолы, большинство полиимидов. Однако для последних известны представители, содержащие в своем составе шестичленные имидные циклы



замыкание которых происходит заметно легче, чем аналогичных фталимидных циклов. Спецификой образования полиимидов с шестичленными циклами является то, что



полициклизацию не удается остановить на стадии промежуточного полимера — полиамидокислоты. Ярким примером полимеров с шестичленными циклами являются полифенилхиноксалины. И в этом случае полициклизация протекает таким образом, что рост цепи полимера и замыкание шестичленного хиноксалинового цикла происходят практически одновременно. Большая легкость замыкания шестичленного цикла по сравнению с пятичленным (известны, конечно, и исключения) предопределяет ряд преимуществ в свойствах, в частности повышенную хемотройкость. Большая глубина циклизации должна положительно отражаться и на термостойкости полимеров.

К настоящему времени очень много полимеров получают реакциями полициклизации, наиболее распространены среди них полиимиды. Следует отметить, что, по-видимому, это обусловлено удачным сочетанием термических и механических свойств в таких полимерах, доступностью мономеров и сравнительной простотой синтеза. Это привело к тому, что сейчас наблюдается интенсивное развитие имидсодержащих полимеров, которые уже относятся к разряду массовых полимеров. Создаются новые типы мономеров для полиимидов, разрабатываются новые методы (в том числе и каталитические) их синтеза.

### III. ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ И ДРУГИЕ ПУТИ СИНТЕЗА ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Второй важной разновидностью полициклизации является получение линейных и сетчатых поли(гетеро)ариленов полимеризационным путем. Этот метод имеет, на наш взгляд, ряд особенностей, отличающих его как от традиционных методов синтеза полимеров, так и от поликонденсации. В этом случае синтез полициклических полимеров осуществляется несколькими путями.

Первый — это полимеризация (сополимеризация) различных ди- и полифункциональных соединений (мономеров, олигомеров и полимеров) с раскрытием кратных гомо- и гетеросвязей, приводящих к образованию карбо- и гетероциклов.

Второй — полициклизация, элементарным актом которой является взаимодействие небольших (как правило трехчленных) циклов с функциональными группами, содержащими кратные связи, в результате чего образуются новые (чаще пятичленные) устойчивые циклические структуры.

Примерами других направлений полимеризационной полициклизации служат сополимеризация двух различных ненасыщенных циклов с образованием новой циклической структуры (реакции типа Дильса—Альдера), а также раскрытие неустойчивых четырехчленных (например, уретдионовых) циклов с образованием стабильных шестичленных фрагментов. Перечисленные пути полициклизации, по-видимому, не ограничивают все многообразие возможных вариантов этих реакций.

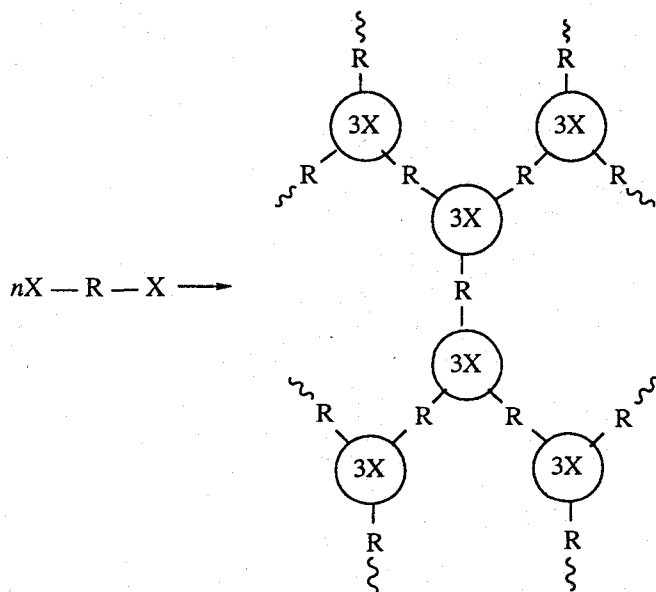
Одно из важнейших отличий полимеризации различных соединений с раскрытием кратных связей или напряженных циклов от поликонденсации состоит в отсутствии выделения каких-либо продуктов в ходе реакции. Это обстоятельство определяет основные закономерности данного метода полициклизации и позволяет решать трудную проблему переработки полициклических полимеров, обладающих, как правило, повышенной тепло- и термостойкостью. При этом не только линейные циклоцепные полимеры, но и сетчатые термостойкие структуры могут быть сформированы в изделия непосредственно из жидких или низкотеплостойких мономеров и олигомеров.

Циклическими фрагментами, образующимися в результате полициклизации по полимеризационному механизму, могут быть четырех-, пяти- и шестичленные карбо- и гетероциклы, например полимеры, содержащие в цепи такие циклы, как уретдионовые [37], иминопроизводные уретдионов [38], 1,2,4-оксадиазольные [39], иминогидантоиновые [40], оксазолиновые [41], изоксазолиновые [42], оксазолидоновые [43], иминооксазолидоновые [44], 1,3,5- и 1,3,4-фениленовые [45], пиридиновые [46], 2,4,6-триазиновые [47], циануратные [48], изоциануратные [47] и др.

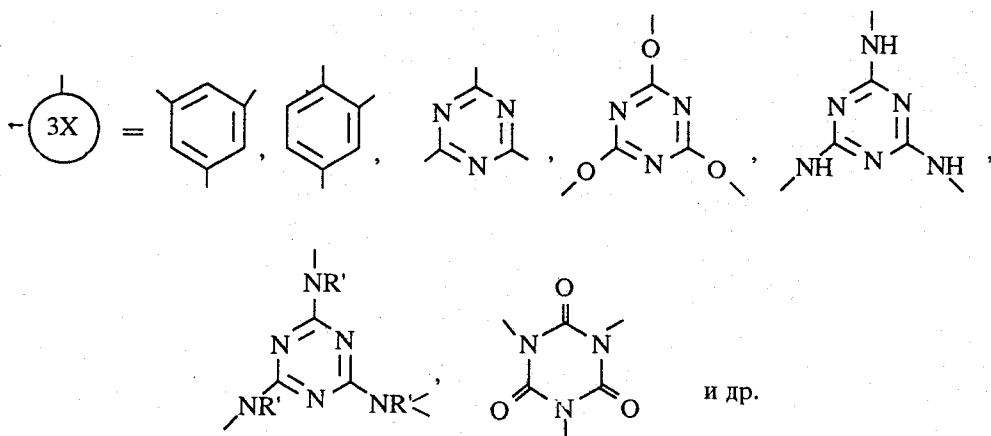
В небольшом по объему обзоре мы не ставили своей целью рассмотреть многочисленные работы в этом направлении, а ограничились некоторыми наиболее

характерными примерами подобных реакций, подчеркивающими их специфику. Одной из наиболее подробно изученных реакций является полициклотримеризация [47].

Полициклотримеризация мономеров (либо олигомеров и полимеров), содержащих две и более функциональные группы с кратными связями между гомо- и гетероатомами, должна приводить к образованию гипотетических сетчатых полимерных структур с одинаковыми межузловыми фрагментами и устойчивыми шестичленными ароматическими карбо- и гетероциклами в качестве узлов сетки:



где  $X = -C\equiv CH, -C\equiv N, -O-C\equiv N, -NH-C\equiv N,$   
 $-NH-C\equiv N, -N=C=O, -N=C=N-$  и др.,

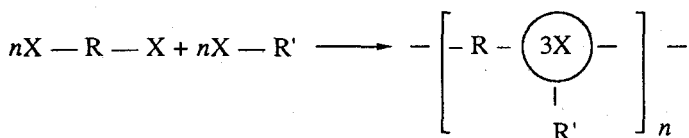


При наличии у таких полимеров в качестве межузловых фрагментов термостойких ароматических или элементоорганических радикалов от этих смесей можно ожидать высокой термической устойчивости. В случае небольших по величине межузловых фрагментов ( $M_c$ ) термостойкость таких частосетчатых структур должна быть также высокой.

Следует отметить, что преимущества реакции полициклотримеризации могут быть реализованы при выполнении ряда условий, например реакция должна протекать высокоселективно при практически полной конверсии функциональных групп, так как только в этом случае структура полимера не будет нарушена фрагментами, образовавшимися в результате каких-либо побочных реакций, или остаточными незациклизованными функциональными группами.

В литературе [47] имеются сведения о полимерах, полученных полициклотримеризацией таких соединений, как этильные производные ( $\text{—R—C}\equiv\text{CH}$ ), нитрилы ( $\text{—R—C}\equiv\text{N}$ ), цианаты ( $\text{—R—O—C}\equiv\text{N}$ ), изоцианаты ( $\text{—R—N=C=O}$ ), незамещенные ( $\text{—R—NH—C}\equiv\text{N}$ ) и N-замещенные ( $\text{—R—NR'—C}\equiv\text{N}$ ) цианамиды и карбодиимиды ( $\text{—R—N=C=N—R—}$ ). В будущем могут быть использованы другие типы соединений, содержащих кратные связи между различными атомами.

Полициклотримеризация является одним из примеров, подтверждающих необходимость пересмотра некоторых классических положений химии высокомолекулярных соединений. Так, если бифункциональные мономеры, например диизоцианаты, вступая в реакцию с бифункциональными аминами или диолами, образуют линейные полимочевины, или полиуретаны, то при полициклотримеризации тех же диизоцианатов образуются частосетчатые полимеры регулярной химической структуры, изображенные на приведенной выше схеме полициклотримеризации. Как известно, в «классической» поликонденсации введение монофункционального мономера приводит к обрыву цепи и ограничению (регулированию) молекулярной массы полимеров [2]. При полициклотримеризации же введением монофункционального мономера можно получить линейный полимер по следующей схеме:



Близость ряда основных закономерностей гелеобразования при полициклотримеризации дицианатов и диизоцианатов, т.е. различных классов мономеров, а также исследование молекулярно-массовых характеристик в ходе реакции до точки геля и золевой фракции после точки геля позволило сформулировать общие представления о формировании топологической структуры геля при таком методе синтеза сетчатых полимеров [49—52]. В ряде случаев экспериментальные данные близки теоретическим [53], развитым для процесса гелеобразования в реакциях полициклотримеризации. Имеющиеся различия объясняются отсутствием в теории учета макроциклизации, связанной со значительной разветвленностью макромолекул [49, 53].

Традиционные методы синтеза сетчатых полимеров из мономеров, олигомеров или полифункциональных полимеров осложнены такими факторами, как различие реакционной способности функциональных групп, не приводящее к разветвлению, трудно регулируемое распределение по молекулярным массам и типам функциональностей для исходных олигомеров и полимеров и многие другие. Все это затрудняет синтез сетчатых полимеров с химически регулярной структурой.

При синтезе полимеров реакцией полициклотримеризации удастся преодолеть большинство этих трудностей и получить регулярно сшитые (на молекулярном уровне) полимеры. При данном методе синтеза вступление каждой функциональной группы в реакцию сопровождается разветвлением макромолекулы, за исключением «потери» функциональных групп на макроциклизацию.

Подробное исследование процесса гелеобразования и молекулярно-массовых характеристик показало [49—53], что реакцию макроциклизации можно регулировать, варьируя условия синтеза полимеров. Это в свою очередь обуславливает изменение их топологической структуры. Показанная возможность воздействия на топологию (т.е. более высокий, чем молекулярный, уровень структурной организации) сеток откры-

вает большие перспективы для направленного регулирования физических свойств сетчатых полимеров.

Интересной особенностью, обнаруженной у ряда полимеров, полученных полициклотримеризацией, является их способность к кристаллизации [54—56]. В известных [57—61] кристаллических сетчатых полимерах межузловыми сегментами служат гибкие алифатические и силоксановые фрагменты с  $M_c$  не ниже 2100 [57—59]. Причем, кристаллическая структура сшитых полимеров аналогична структуре исходных кристаллических олигомеров и по существу ими обуславливается.

На примере полициануратов впервые получены сетчатые жесткоцепные частосетчатые полимеры совершенно иной кристаллической структуры, чем исходный кристаллический мономер. Иными словами, образование кристаллической структуры сетчатого полимера происходит в ходе его синтеза. При изучении полицианурата на основе 1,4-дицианатобензола ( $M_c = 108$ ) рентгенографическим методом показано, что, регулируя условия синтеза, можно получать полимеры одинакового химического строения, но различной структуры [54].

Склонность к кристаллизации обнаружена также и у других полициануратов на основе ароматических дицианатов [47, 55, 56], а также у некоторых частосетчатых полимеров иной химической структуры, полученных реакцией полициклотримеризации мономеров с C—N-кратными связями [47]. По-видимому, при соответствующем подборе исходного мономера и условий циклизации подобные структуры могут быть получены в высококристаллическом состоянии.

Способность к кристаллизации сетчатых полигетероариленов, полученных полимеризационной полицикллизацией, как и многие другие необычные свойства этих полимеров, является следствием их регулярного строения, реализующегося в результате высокоселективного процесса циклизации функциональных групп исходных мономеров и практически количественной его завершенностью.

При рассмотрении систематического ряда полициануратов на основе двухъядерных ароматических дицианатов, отличающихся природой мостиковой группы между фенильными радикалами, прежде всего обращает на себя внимание, что полимеры дицианатов, имеющих гибкую мостиковую группу и небольшие заместители у центрального углеродного атома, в отличие от всех известных частосетчатых ароматических полимеров имеют аномально высокие показатели удельной ударной вязкости (до 30 кДж/м<sup>2</sup>). Кроме того, блочные образцы ароматических и ряда элементоорганических полициануратов обладают высокими показателями прочности на изгиб, твердостью по Бринеллю 100—170 МПа, прочностью на растяжение 100 МПа, модулем упругости в интервале 3000—5000 МПа и относительным удлинением при разрыве 3—6%. Эти полимеры сохраняют хорошие физико-механические свойства и при повышенных температурах [47, 48, 63].

Для выяснения причин необычных механических свойств полициануратов был исследован процесс формирования надмолекулярной структуры этих полимеров на разных стадиях синтеза, начиная от исходного мономера 2,2-бис-(4-цианатофенил) пропана и кончая регулярной сетчатой системой с практически количественной конверсией функциональных групп [64]. Оказалось, что в процессе полициклотримеризации вначале на фоне характерной мелкокристаллической структуры мономера наблюдается образование материала с глобулярной структурой. Размер глобул в процессе полимеризации не оставался постоянным, а постепенно уменьшался с ~ 500 до 100—200 Å. При этом в дальнейшем наблюдалась агрегация глобул, приводящая на конечной стадии полимеризации (при конверсии N≡C—O-групп ~ 98%) к фибриллоподобным образованиям [64].

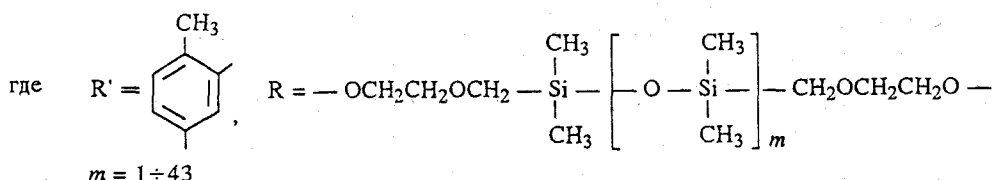
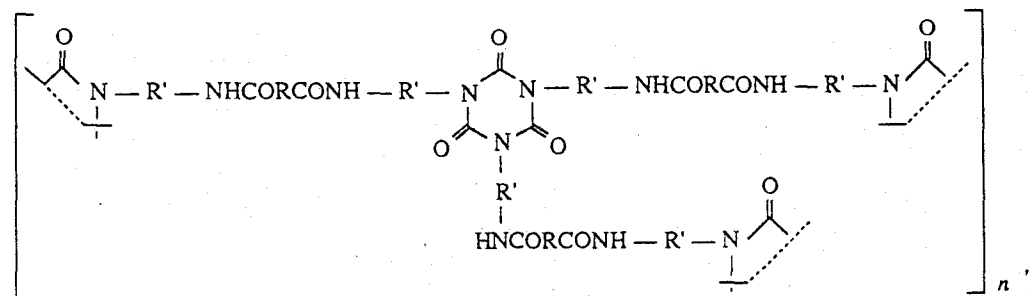
Параллельно с исследованием надмолекулярной структуры полициануратов были изучены релаксационные свойства образующихся твердых сеток на разных стадиях превращения NCO-групп исходного мономера. По мере увеличения степени превращения релаксационные кривые сначала сдвигаются в область более высоких напряжений, а затем, после ~ 90%-ного превращения мономера, начинают смещаться в область меньших напряжений. Рассчитаны параметры уравнения Кольрауша для

различных стадий процесса. Полученные данные свидетельствуют о том, что по мере углубления процесса полициклотримеризации арилдицианатов и с увеличением вследствие этого регулярности образующейся сетки происходит изменение характера надмолекулярной структуры полимера, что в свою очередь приводит к закономерному изменению механических свойств сетчатых систем — снижению хрупкости и повышению эластичности [64]. Возможно, что если удастся получить регулярную бездефектную сетку и в случае обычных термореактивных систем, то можно будет получить и полимерные тела с повышенными сопротивляемостью ударным воздействиям и эластичностью.

Введением различных органических и элементоорганических (содержащих B, F, Si) радикалов в межузловую фрагмент полицианатов синтезированы высокотермостойкие каучуки с  $T_c = -120^\circ\text{C}$  и высокотеплостойкие системы с  $T_c = \sim 400^\circ\text{C}$ . Карборан-содержащие полицианаты сохраняют высокие ( $\sim 100\%$ ) коксовые остатки до  $900-1000^\circ\text{C}$  [47, 48, 63].

Дизайн теплостойких сетчатых полимеров на основе дицианатов может быть осуществлен не только за счет изменения структуры исходных дицианатов, но и за счет сополимеризации их с диизоцианатами, бис-малеимидами, олигоэпоксидными и другими соединениями [47, 63, 65—67].

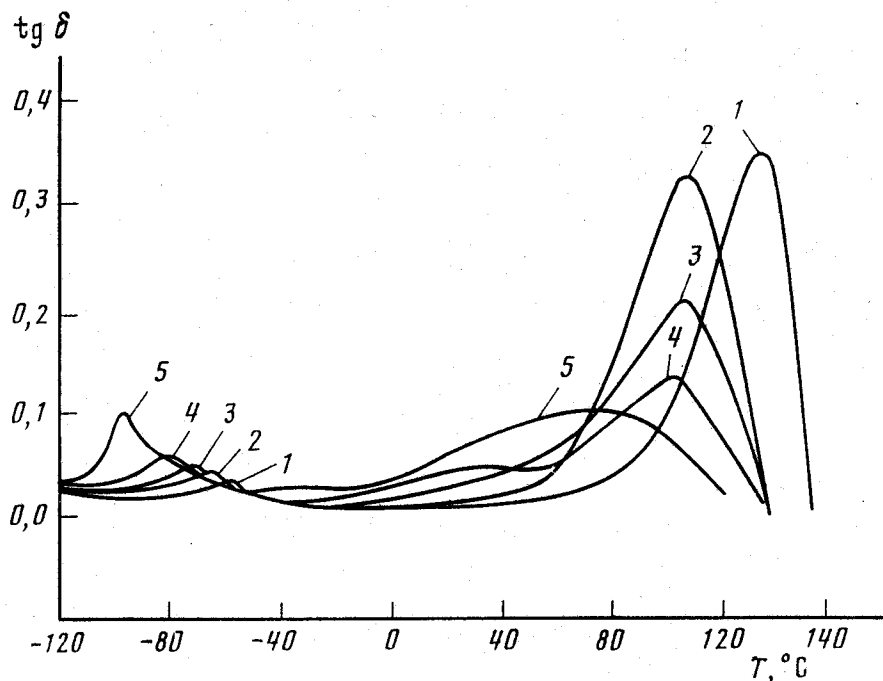
Осуществлен синтез телехелевых олигомеров с гибкими (алифатическими и силоксановыми) фрагментами между функциональными изоцианатными группами. Реакцией полициклотримеризации этих олигомеров получены прозрачные сетчатые полимеры с различной направленно регулируемой длиной между узлами сетки [68]



Сочетание жестких узлов сетки с ароматическим обрамлением и гибких силоксановых цепочек различной длины приводит к тому, что наблюдаются два температурных перехода. На зависимости тангенса угла механических потерь от температуры отражено расстекловывание силоксановых и затем жестких изоциануратных фрагментов (рисунок).

В системе имеет место фазовое разделение, которое подтверждено электронной микроскопией и данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Эти данные показывают, что содержание кремния и азота на поверхности и внутри образца стекла сильно различается. Это свидетельствует о выдавливании силоксановой фазы на поверхность стекла [68].

Если обычные органические стекла имеют модуль упругости порядка  $10^3$  МПа, то здесь были получены полимеры с широким набором значений модуля упругости от  $3 \cdot 10^3$  до 3 МПа в зависимости от значения  $n$ . В то же время эти полимеры ведут себя

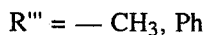
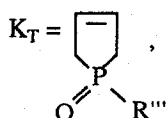
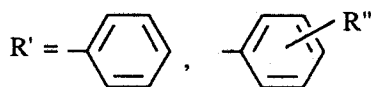
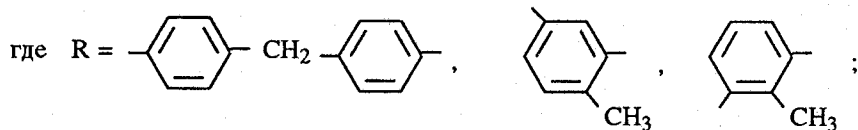
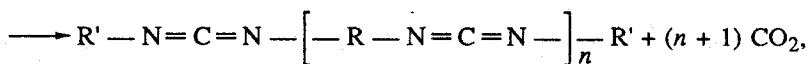
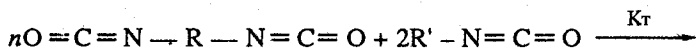


Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  для блочных образцов полиизоциануратов с длиной меж-узловых кремнийорганических фрагментов  $m = 1,2$  (1),  $2,1$  (2),  $3,2$  (3),  $5,4$  (4),  $9,2$  (5)

подобно стеклообразным (упругим). Данное обстоятельство открывает новые возможности в методе фотоупругости и других областях техники [68, 69].

Перспективным путем дизайна новых полимерных структур с интересными свойствами является синтез линейных полимеров и олигомеров, содержащих в цепи регулярно чередующиеся функциональные группы, способные вступать в реакции полициклизации:  $\dots\text{—X—R—X—R—X—R—}\dots$ , где X — функциональная группа, R — ароматический, алифатический, элементоорганический радикалы.

Представителями такого типа полимеров являются поликарбодиимиды [47, 70, 71]. Синтезирован [47, 70, 71] ряд линейных растворимых в органических растворителях, низкоплавких ( $T_{\text{разм}} = 50 \div 150^\circ\text{C}$ ) олигокарбодиимидов на основе 4,4'-диизоцианатодифенилметана и 2,4-толуилendiизоцианата:

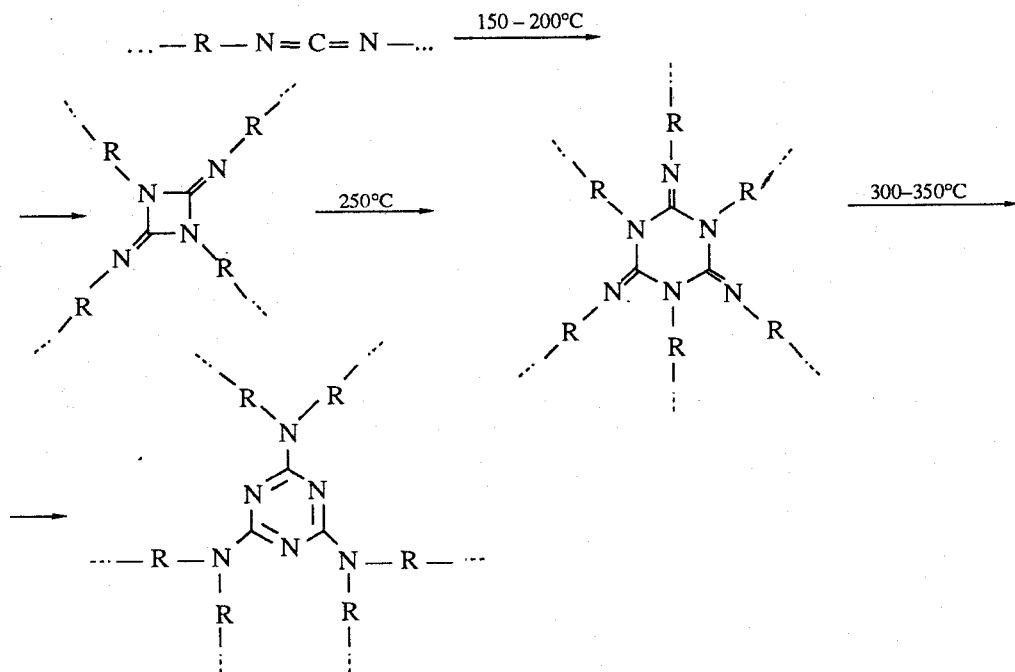


Свойства композиционных материалов на основе олигокарбодиимидов

Свойство	$T, ^\circ\text{C}$	Углепластики	Стеклопластики	Клеи
$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$	20	962	440	—
	300	466	390	—
		(После выдержки 200 ч)		
	350	765	—	—
	400	452	—	—
$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$	20	900	400	—
	20	—	3,8—4,2	—
$\epsilon$	300	—	3,9—4,7	—
	20	—	0,009—0,01	—
$\text{tg}\delta$	300	—	0,020—0,025	—
	20	—	—	15—18
$\tau_{\text{сдв}}, \text{МПа}$	250	—	—	12—13

Примечание.  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость.

Полимеризацией их при повышенных температурах получают полициклические сетчатые структуры с температурами начала разложения 420—450°C и начала деформации 350—450°C [47, 72—75]:

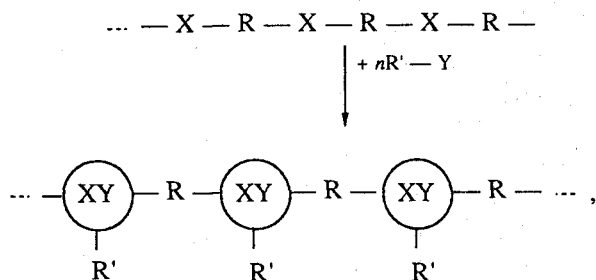


Поликарбодиимиды (полифункциональные линейные полимеры), используемые в качестве полимерных матриц высокопрочных теплостойких композиционных материалов, сочетают в себе преимущества термо- и реактопластов [76].

Олигокарбодиимиды представляют собой многоцелевые термореактивные олигомеры, способные перерабатываться в различные тепло- и термостойкие композиционные материалы для современных отраслей техники (табл. 2) [76].

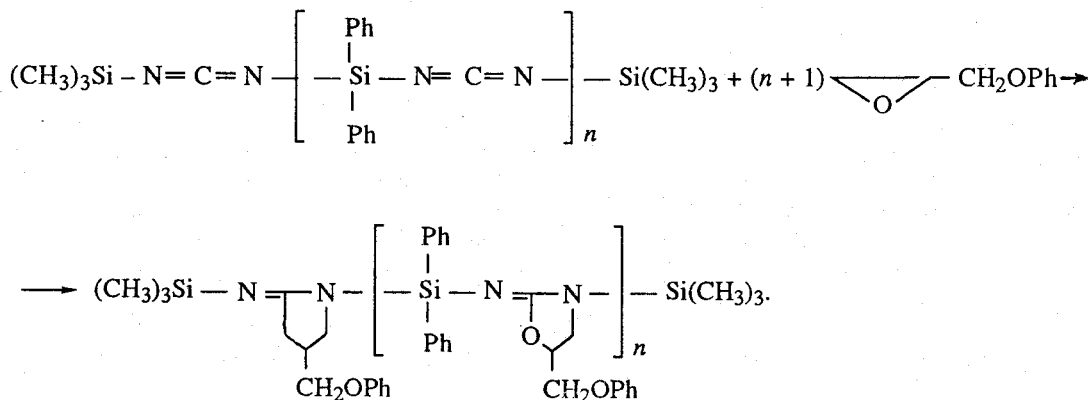
Олигомеры и полимеры, содержащие чередующиеся по цепи функциональные группы типа карбодиимидных, способны не только гомополимеризоваться с образованием сетчатых полигетероариленов, но и могут вступать в реакции сополимеризации

с различными соединениями, образуя линейные циклоцепные полимеры по схеме:

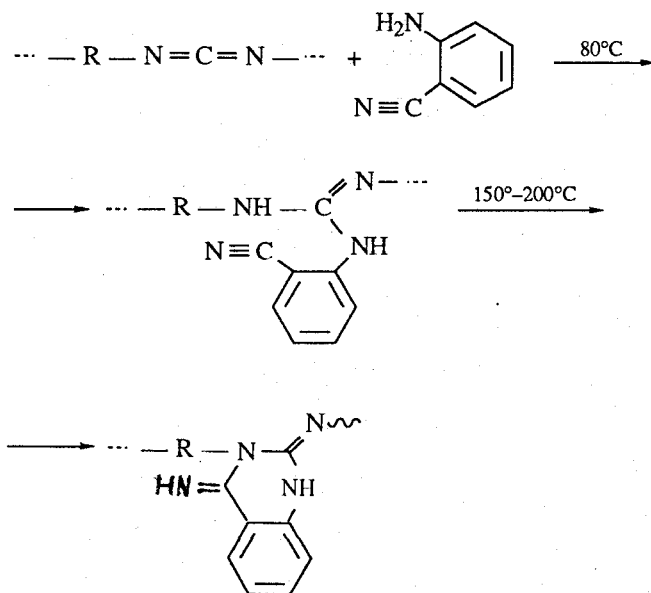


где X, Y — функциональные группы.

Так, полисиллкарбодиимиды взаимодействуют с фенолглицидиловым эфиром, образуя полимеры с иминооксазолиновыми фрагментами в цепи [77]:

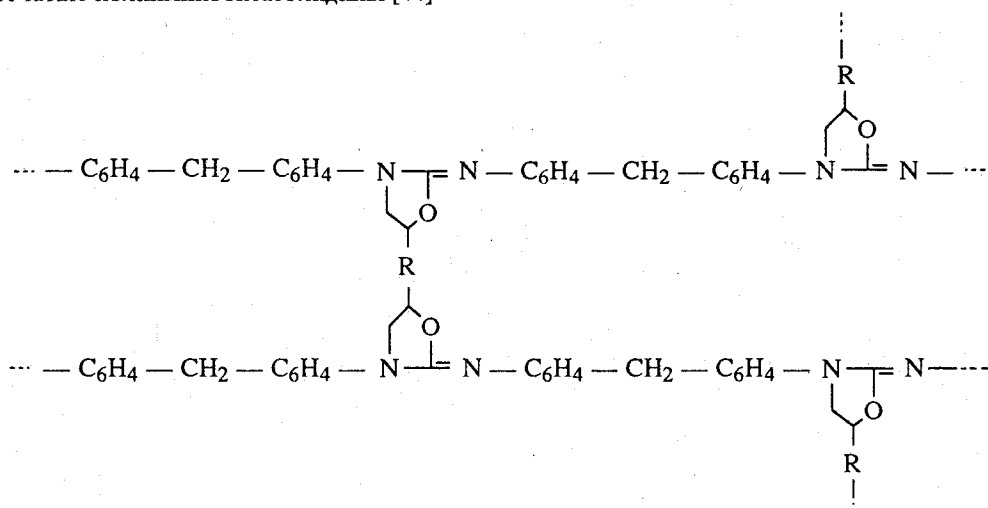


Реакцией ароматических поликарбодиимидов с нитрилом антралиновой кислоты получены линейные полигетероарилены с иминохиназолиновыми циклами в цепи [77]:





При взаимодействии ди- и поли- $\alpha$ -оксидов с поликарбодиимидами образуются сетчатые полииминооксазолидины [44]



Показано [44], что наряду с иминооксазолидиновыми образуются и другие гетероциклические фрагменты (изомеламиновые, уретдииминовые), получающиеся в результате гомополимеризации карбодиимидных групп. Изменяя соотношение карбодиимидных и эпоксидных групп в исходной смеси олигомеров, авторы [44] регулировали содержание различных гетероциклических фрагментов в конечном продукте. При избытке олигокарбодиимидов в структуре полимера преобладают уретдииминовые циклы, которые при высоких температурах отверждения (250°C) превращаются в изомеламиновые. С увеличением содержания эпоксидного компонента в исходной смеси преимущественно идут реакции образования иминооксазолидиновых циклов [44].

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Со времени появления первых публикаций по полигетероариленам, в основе синтеза которых лежат реакции полициклизации, прошло более 30 лет, однако возможности этого интересного направления химии полимеров далеко не исчерпаны. Синтезируются новые мономеры для получения полимеров с заданным комплексом свойств, развиваются новые способы их синтеза, прежде всего каталитические. Представляют интерес процессы полициклизации, включающие параллельно-последовательные реакции, протекающие по полимеризационному и поликонденсационному механизмам. Особое внимание привлекают процессы по типу мономер (олигомер)-изделие, типа RIM-технологии. И наконец, последние годы ознаменованы появлением сведений по синтезу полимеров типа поликатенанов и полиротаксанов, базирующемуся опять-таки на полициклизационных процессах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 85.
2. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972. 96 с.
3. Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимины — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. С. 36.
4. Коршак В.В., Берестнева Г.Л., Брагина И.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. С. 1036.
5. Праведников А.Н., Кардаш И.Б., Телешов Э.Н. // Там же. 1971. Т. 13А. С. 425.
6. Слонимский Г.Л., Выгодский Я.С., Геращенко З.В. и др. // Там же. 1974. Т. 16А. С. 2449.
7. Lando J.B. // Polymer Preprints. 1964. V. 5. P. 579.

8. Коршак В.В., Берестнева Г.Л., Ломтева А.Н., Зимин Ю.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. С. 598.
9. Нечаев П.П., Выгодский Я.С., Заиков Г.Е., Виноградова С.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18А. С. 1667.
10. Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Воробьев В.Д. и др. // Там же. 1974. Т. 16А. С. 506.
11. Котон М.М., Мелешко Т.К., Кудрявцев Г.И. и др. // Там же 1982. Т. 24А. С. 715.
12. Свиридов Е.Б., Ламская Е.В., Василенко Н.А., Котов Б.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. С. 404.
13. Yamamoto Y., Kitahashi M., Etoh S. // Polymer Preprints. Jap. 1990. V. 37. P. E400.
14. Милевская И.С., Лукашева Н.В., Ельяшевич А.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 1302.
15. Зубков В.А. Квантовохимический анализ реакций синтеза и структуры полиимидов: Дис. ... докт. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1988. 275 с.
16. Korshak V.V., Urman Ya.G., Vygodskii Ya.S. et al. // Makromolek. Chem., Rapid Commun. 1984. B 5. S. 695.
17. Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Коршак В.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. С. 1987.
18. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. // Acta Polymerica. 1977. B. 28. S. 439.
19. Коршак В.В., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Юдин Б.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. С. 1405.
20. Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х. и др. // Тез. докл. XXII конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 79.
21. Коршак В.В., Русанов А.Л., Черников А.Я. и др. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. С. 375.
22. Алексеева С.Т., Виноградова С.В., Воробьев В.Д. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21Б. С. 883.
23. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. et al. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. S. 235.
24. Алексеева С.Г., Виноградова С.В., Воробьев В.Д. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18Б. С. 803.
25. Алексеева С.Г., Виноградова С.В., Воробьев В.Д. и др. // Там же. 1979. Т. 21А. С. 2207.
26. Денисов В.М., Светличный В.М., Гиндин В.А. и др. // Там же. 1979. Т. 21А. С. 1498.
27. Relles H.M., Orlando C.M., Heath D.R. et al. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15.
28. Урман Я.Г., Забелников Н.С., Алексеева С.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. С. 2236.
29. Gründemann E., Raibach H. // Acta Polymerica. 1979. B. 30. S. 83.
30. Казанцева Е.А., Западский Б.И., Урман Я.Г., Лиогонький Б.И. // Тез. докл. XXII конф. по высокомолекуляр. соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 73.
31. Матвелашиви Н.Г., Русанов А.Л., Пономарев И.И., Урман Я.Г. // Тез. докл. Междунар. школы-семинара «Нетрадиционные методы синтеза полимеров». Алма-Ата, 1990, С. 118.
32. Кацарава Р.Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. С. 1555.
33. Васнев В.А., Выгодский Я.С. // Новые поликонденсационные полимеры. М.: Мир, 1969.
34. Салазкин С.Н. Исследования в области карбоновых полимеров: Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХИ АН СССР, 1979. 571 с.
35. Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1975. Т. 7. С. 14. (Итоги науки и техники).
36. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 998 с.
37. Hess H., Grögl G., Kopp R. Заявка ФРГ 3232736 // РЖХим. 1985. 3С.545.
38. Панкратов В.А., Лактионов В.М., Ахмедов А.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 79.
39. Klein D.A. // Macromolecules. 1968. V. 1. P. 318.
40. Янишевский А.В., Флерова А.Н., Телешов Э.Н., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. С. 133.
41. Kurita K., Hirakawa N. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 2567.
42. Кривошеев Н.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 2279.
43. Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Файнлейб А.М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1018.
44. Pankratov V.A., Frenkel Ts.M., Fainleib A.M., Korshak V.V. // Crosslinked Epoxies. Berlin, 1987.
45. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Панкратов В.А. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 148.

46. *Сергеев В.А., Шитиков В.К., Курапов А.С. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 1629.
47. *Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишний В.Н., Мацюли С.Г.* Политриазины. Ереван. 1987. 615 с.
48. *Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 530.
49. *Панкратов В.А.* // Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1984. Вып. 26. С. 70.
50. *Korshak V.V., Pankratov V.A., Ladovskaya A.A.* // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16.
51. *Панкратов В.А., Ладовская А.А., Коршак В.В., Виноградова С.В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21А. С. 1014.
52. *Gupta A.M.* // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 3459.
53. *Панкратов В.А., Ладовская А.А., Павлова С.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1978. Т. 20А. С. 1074.
54. *Коршак В.В., Панкратов В.А., Цванкин Д.Я.* // Там же. 1974. Т. 16Б. С. 324.
55. *Pankratov V.A., Korshak V.V., Vinogradova S.V.* // Plaste und Kautschuk. 1973. B20. S. 481.
56. *Коршак В.В., Панкратов В.А., Аскадский А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. С. 981.
57. *Матвеева Г.Н., Папкова Э.С., Сельская О.Г.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 173. С. 364.
58. *Berlin A.A.* // Europ. Polymer J. 1969. V. 5. P. 15.
59. *Андрианов К.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. С. 85.
60. *Smith K.J.* // Polymer Eng. and Sci. 1976. V. 16. P. 168.
61. *Wu W.* // Polymer Preprints. 1978. V. 19. P. 294.
62. *Панкратов В.А., Чеснокова А.Е.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 1528.
63. *Панкратов В.А., Чеснокова А.Е.* // Пласт. массы. 1990. № 9. С. 5.
64. *Коршак В.В., Слонимский Г.Л., Панкратов В.А.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. С. 621.
65. *Дорошенко Ю.Е., Саморядов А.В., Коршак В.В.* // Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИ, 1981. Т. 15. С. 72. (Итоги науки и техники).
66. *Bauer M., Tänzler W., Much H., Ruchmann R.* // Acta Polymerica. 1989. B. 40. S. 335.
67. *Bauer J., Bauer M.* // J. Macromol. Sci. 1990. V. 27. P. 97.
68. *Аскадский А.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. С. 1517.
69. *Аскадский А.А., Суров Г.В., Маршалкович А.С. и др.* // Механика композитных материалов. 1991. № 1. С. 3.
70. *Williams A., Ibrahim I.T.* // Chem. Rev. 1981. V. 81. P. 589.
71. *Wagner K., Findeisen K., Schafer S., Dietrich W.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1981. V. 20. P. 819.
72. *Линдеман С.В., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. и др.* // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 1.
73. *Панкратов В.А., Лактионов В.М., Ахмедов А.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 79.
74. *Панкратов В.А., Грибкова П.Н., Лактионов В.М. и др.* // Там же. 1984. Т. 26А. С. 129.
75. *Pankratov V.A., Laktionov Y.M., Achmedov A.I. et al.* // Acta Polymerica. 1986. B. 37. S. 39.
76. *Панкратов В.А.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. С. 459.
77. *Панкратов В.А.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Нальчик, 1990. С. 5.

Институт элементоорганических  
соединений им А.Н. Несмеянова РАН

Дата поступления  
10.06.1992 г.

## FORMULATION OF LINEAR AND NETWORK POLYMERS BY POLYCYCLIZATION

Vygodskii Ya.S., Pankratov V.A.

The effect of functionality of initial monomers as well as their isomeric content, synthetic route, process kinetics and other factors influencing the structure, molecular weight, cyclization degree and properties of polymers being obtained by polycyclization has been examined.

The bibliography includes 77 references.