

УДК 541.64:542.953

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ
МЕТОДАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

А. А. Берлин

В последнее время наблюдается тенденция к расширению понятия «поликонденсация» на все реакции, сопровождающиеся гибелью активного центра в каждом акте роста полимерной цепи [1]. Мы полагаем, что такие представления не могут быть приняты, так как не отражают специфику поликонденсационных реакций, связанную с элиминированием низкомолекулярных продуктов, иногда сопровождающимся сложными перегруппировками на стадии переходного соединения или промежуточных продуктов.

Общим для ступенчатых полиреакций, не сопровождающихся регенерацией активного центра при росте цепи, по-видимому, является образование молекулярного комплекса реагентов, часто лимитирующего скорость процесса. Именно поэтому создается впечатление об общности механизма типичной поликонденсации, полиприсоединения, миграционной полимеризации, полирекомбинации и т. п. Однако общность одного из элементарных актов еще не определяет тождество общего механизма сложных процессов.

Если рассмотреть возможные превращения реакционного комплекса в элементарном акте роста цепи, базируясь на известных механизмах органических реакций [2, 3], то можно прийти к выводу, что переход к конечным продуктам протекает за счет реакций замещения, отщепления, перегруппировок или присоединения.

Учитывая сказанное и представления, развиваемые рядом исследователей [4–6], мы предлагаем рассматривать поликонденсацию как ступенчатую полиреакцию, протекающую по механизму реакций замещения с гибелью активных центров в каждом акте роста полимерной цепи.

Развивая аналогичный подход для процессов полиприсоединения и миграционной полимеризации, можно было бы их характеризовать как ступенчатые полиреакции, протекающие за счет актов присоединения или молекулярных перегруппировок реакционного комплекса при росте полимерных цепей.

Рассматривая поликонденсацию как сложный процесс, протекающий через ряд переходных состояний и промежуточных продуктов, целесообразно классифицировать эту полиреакцию по характеру элементарных процессов, ведущих к образованию новой связи.

В связи с этим, в первом приближении можно различить следующие типы поликонденсационных процессов: 1) поликонденсация, протекающая по механизму замещения (S_N , S_E); 2) поликонденсация, включающая акты присоединения-отщепления.

К первому типу можно отнести окислительную поликонденсацию, поликонденсацию, сопровождающуюся дегалогенированием, дегидрогалоген-

нированием или дезазотированием, полиазосочетание, поликоординацию, ониевую полимеризацию* и т. п.

Второй тип включает реакции, в которых промежуточная стадия реализуется за счет присоединения атакующего реагента к поляризованным атомам кратной связи, чаще всего, карбонильной группы, с последующим отщеплением низкомолекулярных продуктов. Сюда относится реакция полиазинирования, поливинилирования (с использованием реакции Виттига), конденсация карбонилсодержащих мономеров с фенолами и ароматическими аминами, полиэтерификация, полиамидирование, циклополиконденсация и др.

Учитывая сказанное, к реакциям полимеризации следует относить полиреакции, протекающие по цепному механизму. Таким образом, предлагаемая систематика учитывает три основных типа полиреакций: цепную полимеризацию, полиприсоединение и поликонденсацию.

Рассматривая процесс формирования макромолекул с полисопряженными связями (ПСС) методами поликонденсации, следует учитывать большую склонность этих веществ к образованию прочных ассоциатов за счет интермолекулярного обменного взаимодействия делокализованных по цепи сопряжения неспаренных электронов и π -электронов кратных связей [7]. Поэтому при отсутствии пространственных препятствий рост цепи макромолекул ПСС сопровождается их агрегированием и связанным с этим ухудшением растворимости образующегося полимера. Непосредственным следствием этого процесса является уменьшение доступности функциональных групп для реагента и изменение их реакционной способности за счет мезомерии, обусловленной интер- и интрамолекулярной делокализацией π -электронов [7, 8]. Отмеченная специфика формирования макромолекул ПСС затрудняет получение высокомолекулярных полимеров и их переработку в различные изделия и материалы. В связи с этим возникают трудности синтеза растворимых или плавких олигомеров и высокополимеров с системой сопряжения и их превращения в пространственно-сетчатые, паркетные или лестничные полимеры в стадии переработки. Указанные трудности в синтезе ПСС могут быть преодолены при использовании реагентов, позволяющих получать полисопряженные макромолекулы, содержащие боковые ответвления или группы, препятствующие плотной упаковке цепей. Наряду с этим приобретают значение методы, основанные на синтезе ПСС, содержащих полярные и, в частности, ионогенные группы, обуславливающие специфическую сольватацию и растворимость полимера в полярных средах.

Для получения ПСС с большим значением среднего молекулярного веса (например полигетероариленов) кроме упомянутых методов часто пользуются двустадийным синтезом, включающим образование растворимых полимеров с π -электронной делокализацией, ограниченной малыми структурными элементами, с последующим превращением в ПСС за счет интрамолекулярных реакций.

Этот переход может быть осуществлен при синтезе или последующей обработке выделенного высокомолекулярного продукта. Учитывая способность молекул ПСС к ассоциации, затрудняющей или исключающей их переработку через растворы или расплавы, превращение высокополимера в ПСС в процессе синтеза может быть целесообразно лишь в том случае, если структура макромолекул образующегося полисопряженного высокополимера неблагоприятна для их плотной упаковки [7, 8].

Таким образом, решение проблемы целенаправленного синтеза полисопряженных олигомеров и высокополимеров может быть успешным при учете специфики физико-химии полисопряженных систем [8]. Значитель-

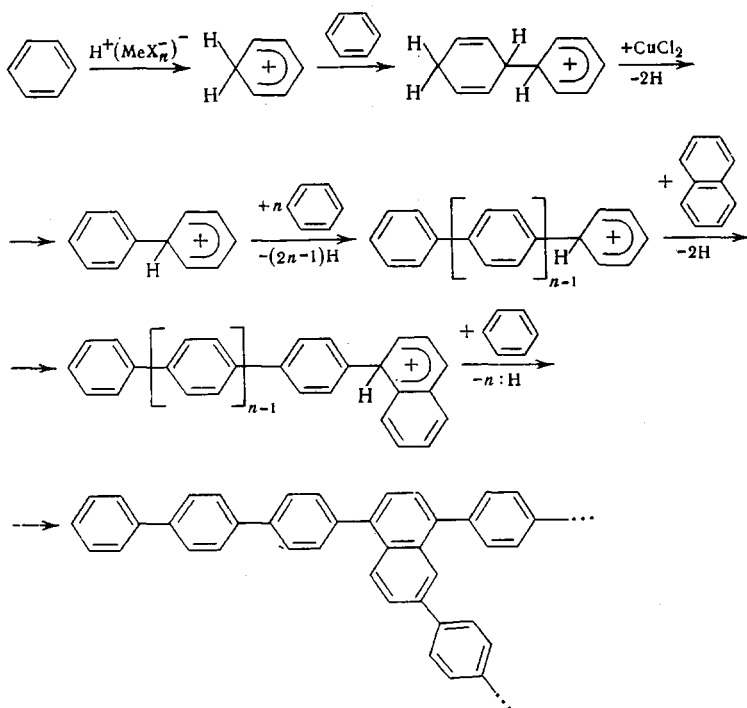
* Термин «ониевая полимеризация», так же как и термины «миграционная» и «ступенчатая полимеризация», подчеркивает лишь, что в ходе реакции не отщепляются низкомолекулярные продукты, но не отражают механизмов этих процессов.

Так, Ковачич с сотр. [14] осуществили дегидрополиконденсацию бензола при 35–80° под действием системы, состоящей из катализатора (AlCl₃), сокатализатора (H₂O) и окислителя (CuCl₂) или катализатора-окислителя (FeCl₃, MoCl₅) и сокатализатора.

Образующийся в результате этой реакции полифенилен представляет собой нерастворимый, неплавкий продукт коричневого цвета с концентрацией неспаренных электронов 10¹⁶–10¹⁷ спин/г, характеризующийся высокой термостабильностью (до 700–800° в инертной атмосфере).

Нерастворимость и неплавкость поли-*n*-фенилена обусловлена прочностью межмолекулярных связей, возникающих вследствие обменного взаимодействия π -электронных оболочек макромолекул. Такой полимер не представляется возможным переработать через расплав или растворы. Поэтому появились работы, направленные на получение полиариленов с нерегулярной структурой, препятствующей плотной упаковке макромолекул.

Так, были созданы методы получения растворимых сополимеров бензола с многоядерными ароматическими углеводородами [15, 16, 25]. Такие олигомеры ($M_n = (1,5-3) \cdot 10^3$) растворимы в бензоле и других ароматических углеводородах и галоидопроизводных, плавятся при 160–300°, обладают высокой термо- и термоокислительной стабильностью, убывающей в ряду поли-*n*-фенилен > сополимер нафталина с бензолом > полинафталин > полиантрацен. Вероятный механизм окислительной поликонденсации ароматических углеводородов может быть выражен схемой

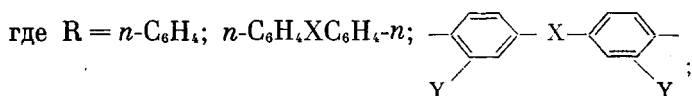
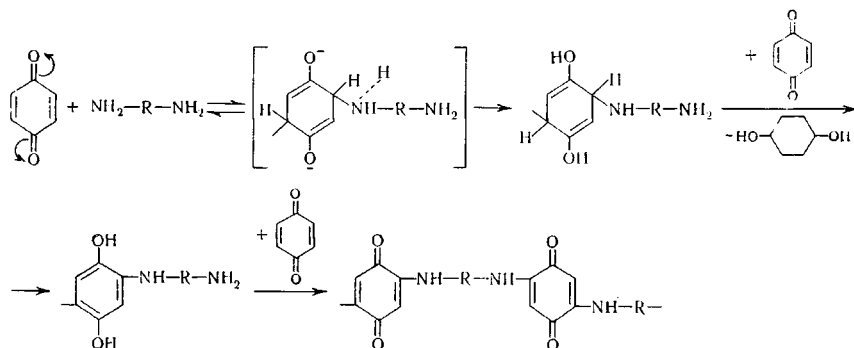


Растворимые полиарилены оказались эффективными ингибиторами высокотемпературной (250–300°) термоокислительной деструкции линейных и сетчатых высокополимеров. На их основе были получены термо-реактивные композиции, нашедшие применение для получения высоко-термостойких армированных пластиков [16, 25].

Методы поликонденсации в присутствии кислот Льюиса и окислителей недавно были распространены Рагимовым, Садых-заде и нами на синтез растворимых полихинонов и полиалкоксифениленов. Такие полимеры

представляют значительный интерес для получения термостойких пластиков и электрообменных материалов.

Значение окислительной поликонденсации в химии ПСС отнюдь не ограничено синтезом карбоцепных полимеров. Это положение иллюстрирует синтез полиариленаминохинонов, основанный на взаимодействии ароматических аминов с хинонами [12, 13]



X = отсутствует, O, S, >CH_2 ;

Y = $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, алкил и т. п.

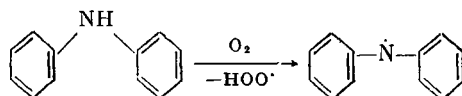
Как видим, в этом случае окислителем является сам реагент (хинон), дегидрирующий гидрохинонные группы полимера.

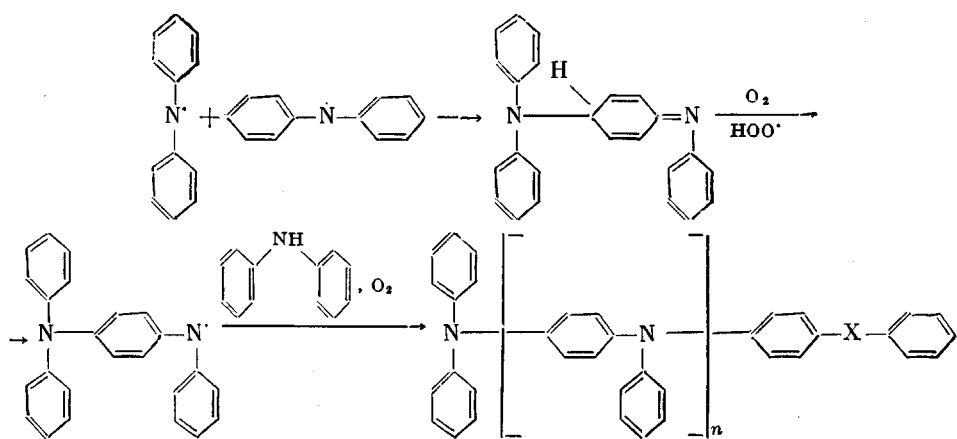
Наличие в полифениленаминохинонах хинон-гидрохинонных, амино- и карбоксильных групп открывает широкие перспективы их применения в качестве термостойких анионообменных или амфотерных электрообменных полимеров, органических катализаторов, стабилизаторов и модификаторов промышленных полимеров.

Новые возможности в направленном синтезе ПСС дает окислительная поликонденсация ароматических и гетероциклических аминов. Так, было показано, что при действии ряда окислителей (бихромат, персульфат и др.) на анилин и некоторые другие первичные амины в кислой среде образуются преимущественно нерастворимые ПСС, являющиеся аналогами анилинового черного. В этом случае реакция протекает через стадию арилхинондиимина и ведет к образованию сшитых полимеров, включающих феназиновые циклы. Такие полимеры успешно применены в качестве электродных материалов электрохимических элементов и аккумуляторов [18, 19].

Иная картина наблюдается при окислительной поликонденсации вторичных ароматических аминов, легко образующих диарилазотный радикал. Показано, что в этом случае окислительная поликонденсация протекает в расплаве без применения катализаторов при 200–250° и прямом действии кислорода. В результате с большими выходами образуются плавкие, растворимые ПСС ($M = 1500\text{--}3000$), обладающие высокой термостабильностью ($\geq 500^\circ$) и способностью ингибировать термоокислительную и радиационную деструкцию карбо- и гетероцепных полимеров [20].

Имеющиеся данные позволяют предложить следующую схему синтеза полиариленаминополиаминов

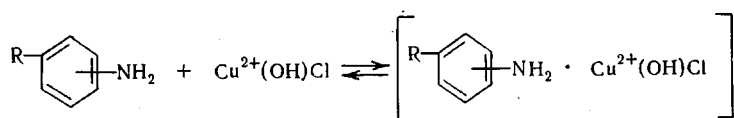




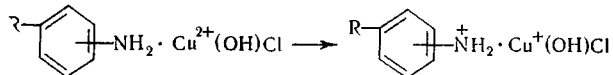
где X = >NH (>N; >NO').

Методы окислительной поликонденсации недавно были применены для синтеза полиазоариленов [21, 22]. Для этого пиридиновые или диметилацетамидные растворы ароматических диаминов при 20–90° обрабатывали кислородом (760 мм) в присутствии комплекса хлорной меди с диметилформамидом или пиридином. Вероятный механизм окислительной поликонденсации диаминов можно выразить схемой:

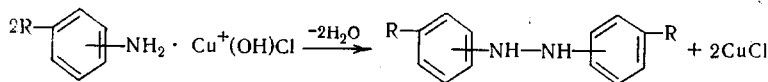
1) Образование комплекса



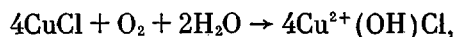
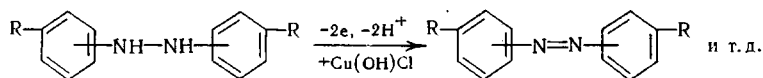
2) Перенос электронов



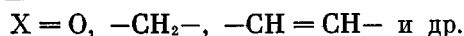
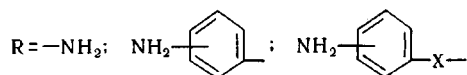
3) Рост цепи



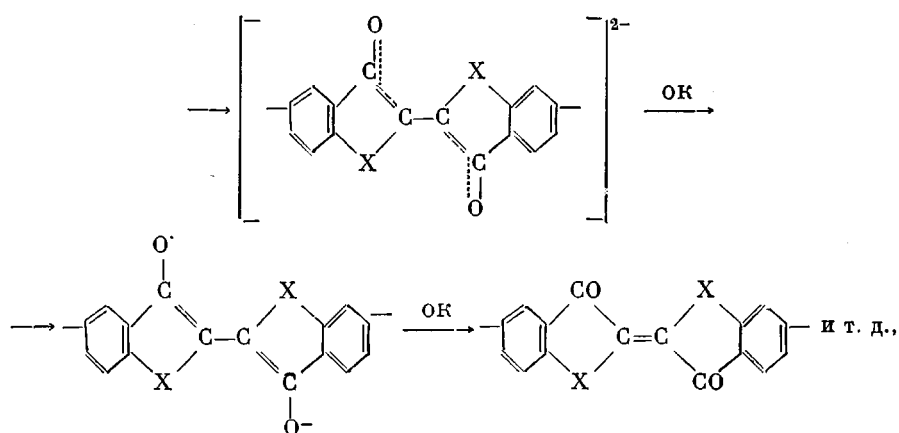
4) Реокисление катализатора



где



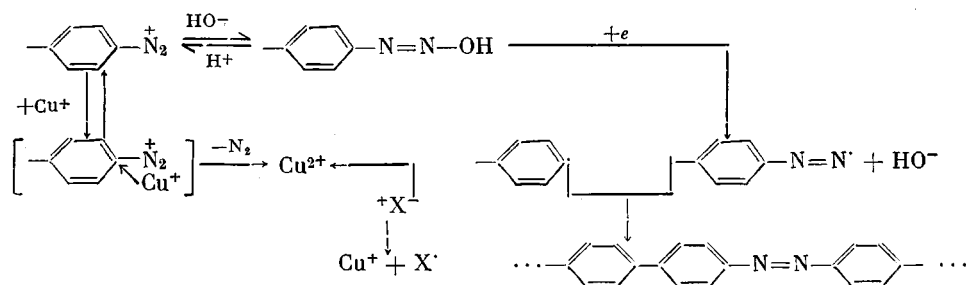
Полиазоарилены — окрашенные труднорастворимые вещества. Для растворения полимеров с плотной упаковкой макромолекул используют концентрированную серную кислоту: более рыхлоупакованные полимеры растворяются в диметилацетамиде и характеризуются сравнительно высо-



где B^- — основание; OK — окислитель (O_2 и др.); $X = NH, WAlk, NAr, NAc, S, O$ и т. п.

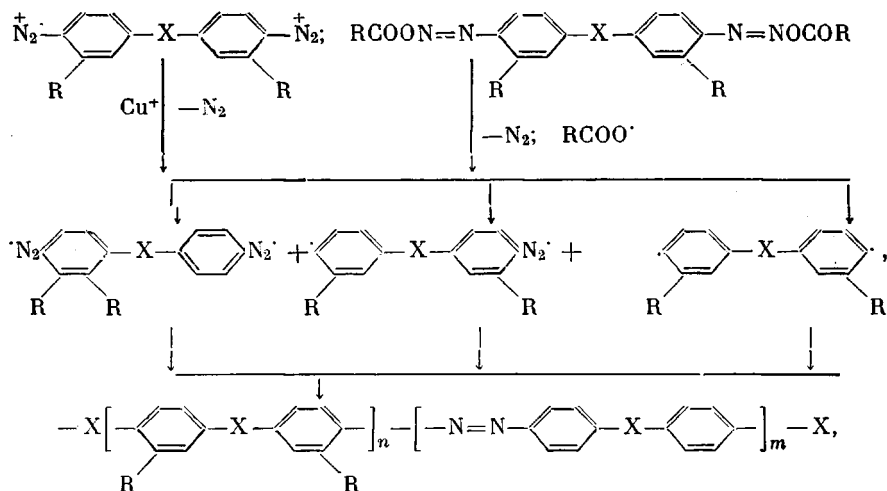
Полииндиго, так же как и политиоиндиго, представляют собой олигомерные ПСС ($M_n = (3-4) \cdot 10^3$) и характеризуются магнитными и полупроводниковыми свойствами. Наряду с этим полимерные индигоиды (особенно политиоиндиго) обладают высокой термостабильностью ($400-500^\circ$), легко восстанавливаются гидросульфитом в лейко-форму, растворимую в водно-щелочном растворе. При окислении лейко-формы воздухом снова образуется полииндиго. Эти переходы обратимы. Кубовое крашение полимерными индигоидами позволяет повысить термостабильность и прочность ряда синтетических волокон. Наряду с этим полииндигоиды перспективны как теплостойкие электронообменные материалы и органические катализаторы.

Дезазотирование солей диазония и нитрозоаминамов. Для синтеза полиариленов, включающих различные функциональные и азогруппы, разработан метод, основанный на дезазотировании бисдиазониев. Этот процесс может быть осуществлен как с применением солей ароматических бисдиазониев, так и биснитрозоацетатов ароматических диаминов при отсутствии восстановителей [27, 28]. Эта реакция является примером неравновесной поликонденсации, протекающей по радикальному механизму. В случае дезаминирования ароматических бисдиазониевых солей в присутствии восстановителей можно принять схему вероятного механизма процесса [29]:



Взаимодействие радикальных центров растущей цепи с анионами хлора в окислительно-восстановительном реакционном комплексе приводит к обрыву цепи. При этом выделяется электрон, захватываемый катионом окисной меди. Прекращение роста цепи может происходить также благодаря превращению конца растущей полимерной молекулы в малоактивный стабильный радикал со значительной долей хиноидной структуры. Мягкие условия реакции и наличие активных центров на концах растущей молекулы сводят к минимуму разветвление цепи, сохраняют в неприкосновен-

ности почти любые функциональные группы, содержащиеся в исходных продуктах. Все это обуславливает практически неограниченные возможности этого синтетического метода

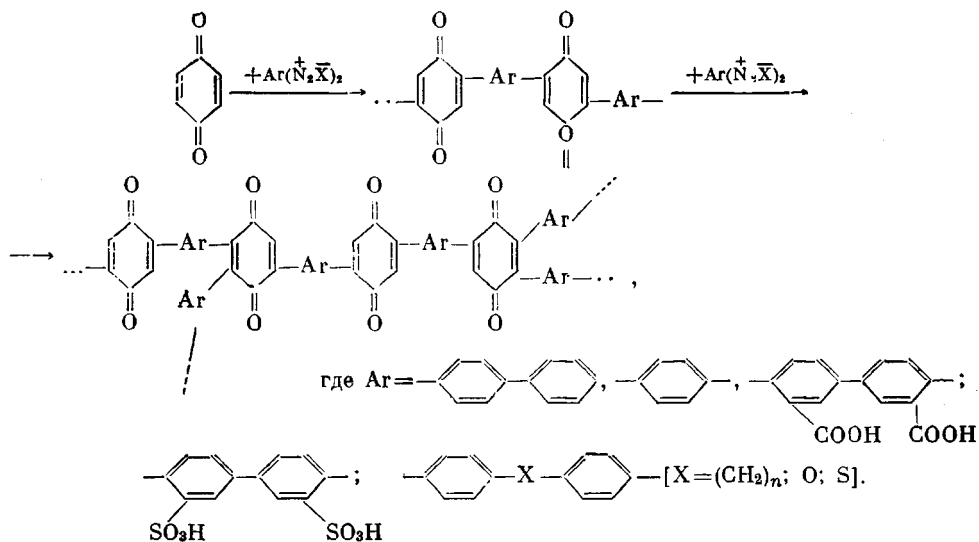


где X — отсутствует, O; S; —CH₂—; —CH=CH— и т. п.; R = H; CH₃; COOH; SO₃H; NO₂ и т. п.

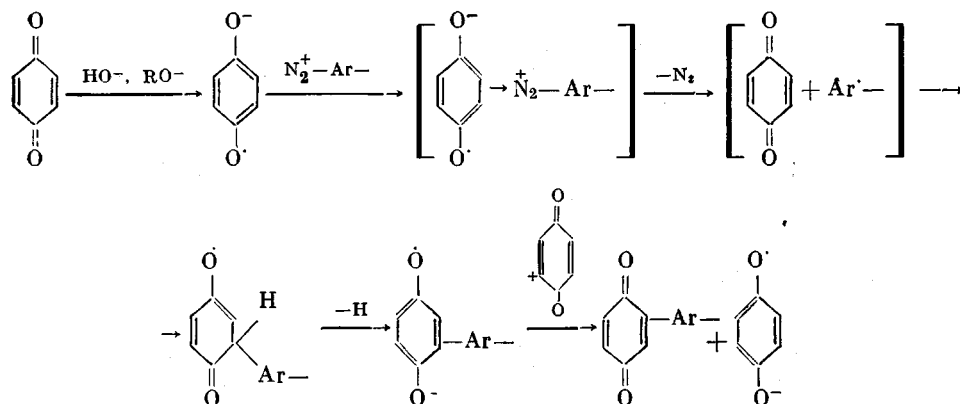
В последнее время радикальный механизм поликонденсации бисдиазониев в присутствии восстановителей был окончательно доказан на многочисленных примерах блок-сополимеризации с различными винильными и диеновыми мономерами [30]. Полиазофенилены обладают высокой термостабильностью (при 700° потеря веса за 8—10 час. 12—15%) и характерны для ПСС физико-химическими свойствами.

При наличии в ароматических ядрах карбоксильных или сульфогрупп полиазофенилены приобретают свойства термо- и радиационностойких ионообменников. Реакция дезазотирования имеет принципиальный интерес для синтеза полиариленферроценов [31, 32] и полиариленхинонов [33].

Синтез полиариленхинонов осуществляют при 20° в водно-эфирной или водно-бензольной среде в присутствии ацетата натрия. В зависимости от соотношения исходных продуктов с почти количественным выходом образуются полимеры преимущественно линейной, разветвленной или пространственно-сетчатой структуры

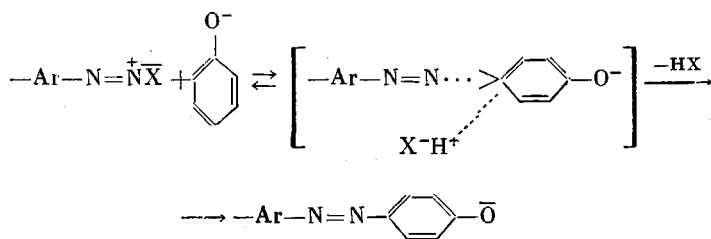


Исследование кинетики этой реакции, а также данные ЭПР и УФ-спектров позволяют считать обоснованным следующий механизм поликонденсации хинонов с арилдиазониями [34, 35]:



Полиариленхиноны устойчивы к радиации, термической (600–700°) и термоокислительной (до 250–300°) деструкции. Они являются эффективными дегидрирующими и электронно-ионообменными веществами [36].

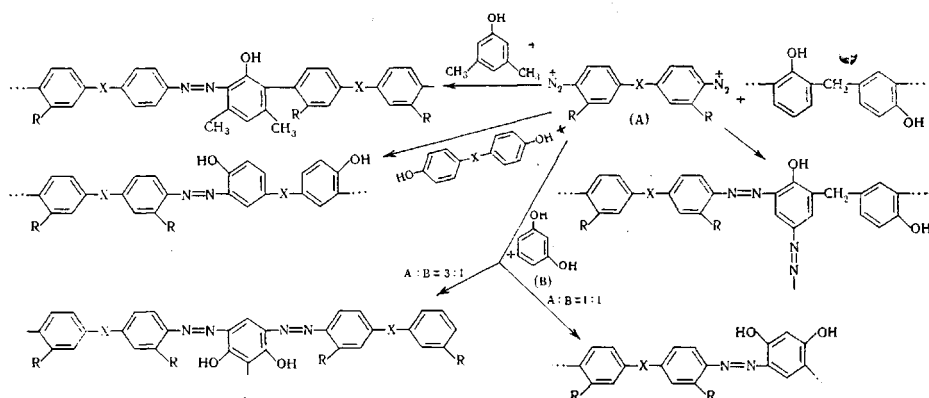
Полиазосочетание. Наличие в ароматическом кольце двух электронодонорных групп благоприятствует вступлению двух и более азозаместителей. Сочетание наиболее легко и полно протекает в нейтральных и щелочных средах, так как в этом случае диазосоставляющая проявляет наибольшую способность к взаимодействию с электрофильными солями диазония



Реакционноспособность при азосочетании бисдиазониевых солей превышает соответствующие монодиазонии [37], так как наличие в ароматическом кольце иона диазония повышает положительную поляризацию диазогруппы, а следовательно, облегчает образование промежуточного донорно-акцепторного комплекса.

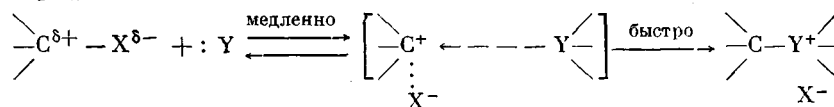
При использовании солей различных бисдиазониев и сочетании их с моно- и дифенолами, а также новолачными смолами нами, а также Рэвом и Фитко получены линейные, разветвленные и пространственно-сетчатые ПСС, относящиеся к классу полидиазоариленов [38]. При применении дифенолов (резорцин, резорцинфенон), изменяя дозировки бисдиазония бензидина, оказалось возможным получать как растворимые, так и нерастворимые ПСС пространственно-сетчатой структуры. Средние молекулярные веса нефракционированных полидиазоариленов составляют 800–2000, хотя из них выделены фракции с M_n до 20 000. Путем азосочетания бисдиазония бензидин-3,3'-дикарбоновой кислоты с ксиленолом и другими фенолами были синтезированы полимеры, содержащие ионообменные группы.

В общем виде поликонденсация бисдiazониев с фенолами может быть представлена схемой



Полидiazоарилены обладают свойствами, характерными для ПСС. Примечательно, что полидiazоарилены, в которых нет групп, прерывающих π — π -сопряжение, при 400° в инертной атмосфере за 2 часа теряют 10—20% веса, а на воздухе при 300° до 8—15%. При термоллизе полидiazоариленов при 500° протекают процессы карбонизации, сопровождающиеся дальнейшей шивкой макромолекул и ростом области сопряжения. Однако при этом сохраняется высокое содержание связанного азота [37].

Ониевая полимеризация [39—41] является примером реакции, протекающей по поликонденсационному механизму за счет нуклеофильного замещения атомов галогена или некоторых других электрофильных групп (например, $-\text{ONO}_2$, OSO_2Ar) при атаке мономерами, содержащими электронодонорные гетероатомы (N, P), способные переносить неподеленную пару электронов на положительно поляризованный углерод, соединенный с электрофильным заместителем



Применительно к азотсодержащим мономерам ($\text{Y} = \text{N}$), ониевая полимеризация подобна реакции образования четвертичных аммониевых солей (т. е. реакции Меншуткина [44]).

Нами было установлено, что 4-хлор- и 4-бромпиридины, в отличие от 2- и 3-замещенных, легко полимеризуются при комнатной и повышенной температурах. Как и следовало ожидать, более высокой реакционной способностью обладает 4-бромпиридин, способный к спонтанной полимеризации в кристаллическом состоянии при -5 и -10° (т. пл. 0°).

Ониевая полимеризация галогенпиридинов является ступенчатым процессом. Молекулярный вес полимера до 165° растет с повышением температуры и достигает 4000—5000. Повышение температуры выше этого предела обуславливает деструкцию образующегося полипиридинийхлорида. Процесс протекает с автоускорением, по-видимому, вызванным активирующим влиянием полимера, содержащего распаренные спины и образующего с растущими цепями донорно-акцепторный комплекс (эффект локальной активации [7, 8]).

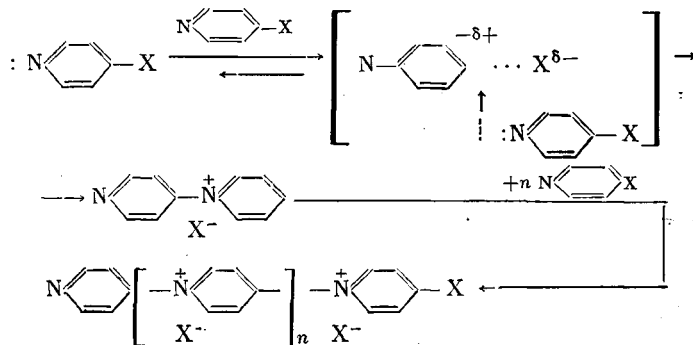
Способность макромолекул полипиридинийгалогенида образовывать прочные автокомплексы обуславливает инактивацию реакционного центра с ростом цепи и нерастворимость полимера в мономере и большинстве органических растворителей.

Ониевая полимеризация катализируется протонными и апротонными кислотами. Большой каталитической активностью обладают хлориды и нитраты Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} , Mn^{2+} .

Реакция замедляется монофункциональными веществами, способными реагировать как с мономерами, так и с концевыми атомами растущей цепи. Таковыми ингибиторами процесса являются: пиридин, γ,γ' -дипиридил, амины, щелочи, вода.

При исследовании кинетики оиевой полимеризации в растворах выявилось резкое возрастание скорости процесса с ростом диэлектрической постоянной и электрофильности растворителя.

Приведенные факты и ряд других данных позволяют утверждать, что активным центром, ведущим оиевую полимеризацию, является группа $C^{\delta+} - X^{\delta-}$, а не электронодонорные атомы азота [43]

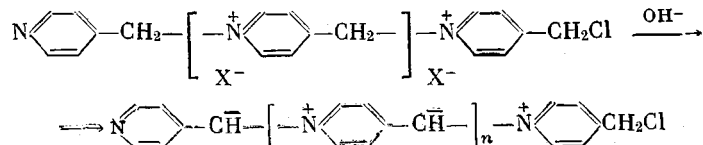


Можно предполагать, что катализ кислотами и солями обусловлен их взаимодействием с галогеном, приводящим к росту поляризации у γ -углеродного атома пиридинового цикла.

Наряду с полимеризацией возможна и сополимеризация, протекающая по оиевому механизму. Примером такой реакции является образование сополимеров дипиридила с α,ω -дибромалкилами и галогенхинонами.

Полипиридинийхлорид и сополимеры дипиридила с хлорхинонами являются окрашенными полимерами, содержащими парамагнитные фракции (с N до $3 \cdot 10^{19}$ спин/г) и обладающими значительной электронной проводимостью и полупроводниковыми свойствами ($\sigma_{300} = 3,9 \cdot 10^{-3-7}$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$, $E = 0,18-0,20$ эв). Наряду с этим они содержат ионные группы, обуславливающие их способность к анионному обмену и соответствующим превращениям.

Разрыв сопряжения по макромолекуле соединений исключает проявление ими свойств, характерных для ПСС. Так, сополимеры α,ω -дибромалканов с дипиридилем и полимеры 4-хлорметилпиридина являются диэлектриками, не содержащими свободных спинов в пределах чувствительности ЭПР-спектральной методики [39, 43]. Образование таких полимеров и сополимеров не ингибируется водой. Поляризация метиленовых групп поли-4-метилпиридинийхлорида ($M_n = 1000-1100$) обуславливает легкость его дегидрохлорирования даже при действии водного аммиака. При этом образуются темноокрашенные, нерастворимые в воде полимеры, не содержащие ионного хлора и показывающие характерный для ПСС узкий синглет в спектрах ЭПР с $N = 10^{16}$ спин/г. Таким образом осуществляется переход к новому классу ПСС, названных полиидами [39, 43]

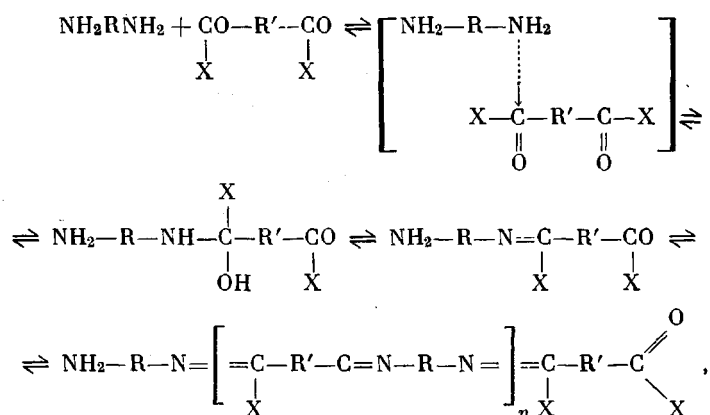


В последнее время оиевая полимеризация находит все возрастающее применение при синтезе и модификации высокополимеров [43].

Поликонденсация по карбонильной группе. Наиболее типичным примером поликонденсации, протекающей через стадию нуклеофильного при-

соединения, является синтез полиазинов и полимерных шиффовых оснований. Такие ПСС описаны в работах [44–48].

В общем виде процесс поликонденсации ароматических диаминов с ароматическими или полиеновыми дикарбонильными соединениями можно представить схемой



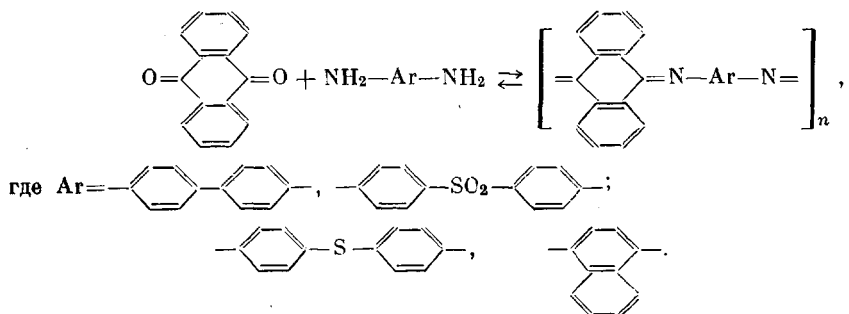
где R — отсутствует или ароматический радикал, R' — полиеновый, арильный, алифатический или гетероциклический радикал; X = H или CH₃.

Проведенное в [49] исследование поликонденсации диаминов с дикарбонильными соединениями показало, что выход и характеристическая вязкость полимера сравнительно быстро достигают определенного предела, не зависящего ни от повышения концентрации или температуры, ни от увеличения длительности реакции. Реакция практически заканчивается при наличии значительных количеств непрореагировавшего амина (например, гидразина), даже если реакционная вода выводится азеотропом.

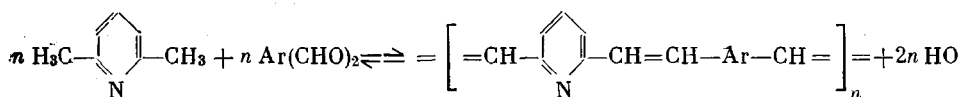
Образующийся полимер обладает сравнительно малым \bar{M}_n (до 8000) и содержит на концах цепи преимущественно карбонильные группы. Отмеченные особенности роста цепи полисопряжения или поликонденсации полностью согласуются с ранее развитыми представлениями о специфике формирования макромолекул ПСС [7, 8] и находят свое объяснение при допущении уменьшения активности карбонильной группы при росте цепи сопряжения [8].

Большинство синтезированных полиазинов являются кристаллическими веществами. Полишиффовы основания, в зависимости от структуры и условий синтеза, могут быть кристаллическими или аморфными.

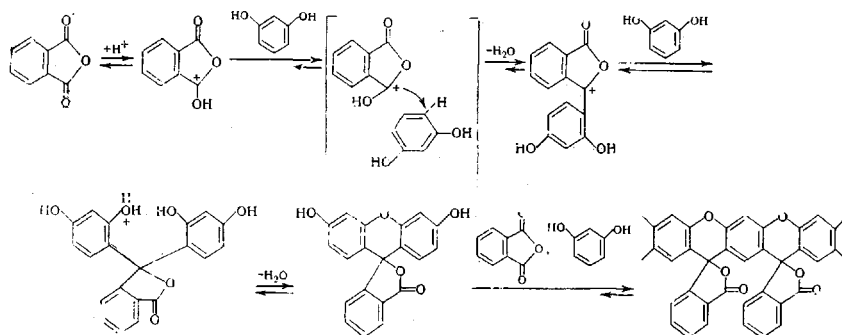
При отсутствии разрыва в цепи полисопряжения полиазины и полишиффовы основания обладают характерным для ПСС спектром ЭПР, являются высокоомными полупроводниками, стабильными до 250–300°. Наряду с этим было показано [50], что при увеличении делокализации л-электронов в карбонильном реагенте можно получить весьма термостабильные и растворимые полиазины. Примером является ПСС, образующаяся при поликонденсации антрахинона и двухъядерных диаминов



путем были синтезированы олигомеры ($\bar{M}_n \cong 1200$), содержащие виниловые звенья и пиридиновые кольца в цепи сопряжения



К реакциям конденсации по карбонильной группе, протекающей в присутствии кислотных катализаторов, относится также взаимодействие ангидридов ароматических двухосновных кислот с дифенолами или ароматическими диаминами. Механизм конденсации ангидридов дикарбоновых кислот еще окончательно не выяснен. Вероятно, этот процесс протекает с участием карбокатионов, реагирующих с активными центрами ароматических ядер фенолов, например:



Мак-Нейл и Вайс [57] применили эту реакцию для синтеза поликсантенов.

Синтез высокомолекулярных соединений с системой полисопряжения циклополиконденсацией. Большинство рассмотренных методов позволяет синтезировать растворимые или нерастворимые олигомерные ПСС с $\bar{M}_n = (8-10) \cdot 10^3$. Как указано, причина такого положения связана или с инактивацией реакционного центра при росте цепи сопряжения или с нерастворимостью образующихся продуктов [7, 8]. Поэтому для синтеза высокомолекулярных ПСС могут быть перспективны лишь методы, позволяющие исключить или свести к минимуму трудности роста цепей, обусловленные полисопряжением.

Рассматривая этот вопрос с позиций химии полисопряженных систем [8], можно наметить следующие требования к полиреакциям, используемым для получения высокомолекулярных ПСС.

1. Реагирующие мономеры (или хотя бы один из них) должны содержать функциональные группы, содержащие реакционные центры с резко различной реакционной способностью в актах роста полимерной цепи. При этом необходимо, чтобы переходное состояние, образующееся за счет наиболее реакционного центра, не приводило к росту цепи сопряжения, а образование ПСС реализовалось вследствие реагирования менее активных центров. При соблюдении указанных условий рост цепи не лимитируется полисопряжением, а этот процесс является вторичной реакцией, протекающей вследствие внутримолекулярных превращений образующихся макромолекул.

2. Реагенты или среда должны быть подобраны с тем расчетом, чтобы полимер, хотя бы на первой стадии, находился в растворе.

Предельный случай реализации указанных условий может быть достигнут, когда рост цепи и переход к ПСС осуществляется по разным механизмам, например первый — за счет цепной полимеризации, а второй — вследствие процессов интрамолекулярного отщепления или полициклизации.

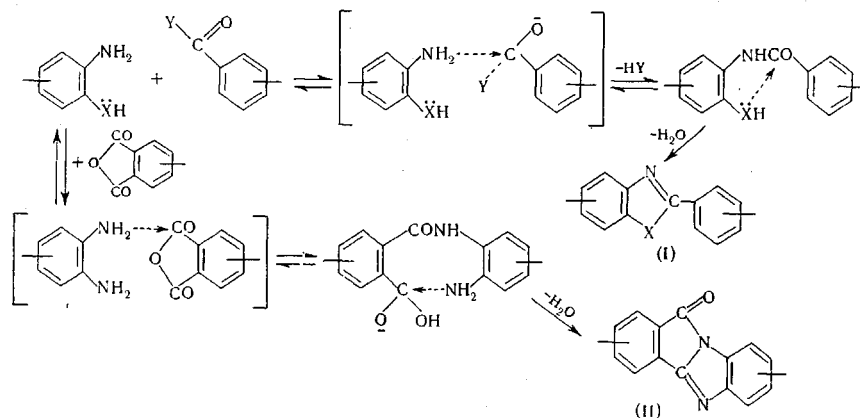
Этот путь получения высокомолекулярных ПСС может быть иллюстрирован многочисленными примерами термоокислительной дегидроциклиза-

ции полиакрилонитрила, дегидрохлорирования поливинилхлорида, дегидратацией поливинилового спирта и т. п. [55].

Значительно позже аналогичный прием был применен к процессам поликонденсации для получения различных полигетероариленов.

Для синтеза таких веществ чаще всего используют реакцию производных ароматических дикарбоновых кислот с аминсоединениями, содержащими группы NH_2 , HO , SH , COOH , CONH_2 в *o*-положениях. При взаимодействии этих реагентов лимитирующей стадией является образование донорно-акцепторного комплекса, превращающегося в полиамид с реакционными группами, обуславливающими дальнейшую полициклизацию и рост цепи полисопряжения. Таким путем были синтезированы ароматические полиимиды, полибензимидазолы, полибензоксазолы, полиимидазопиролонны, полибензимидазобензофенантролины, полихиноксадины и многие другие полигетероарилены [56].

Ниже приведена схема, иллюстрирующая общность принципа, положенного в основу синтеза высокополимеров с сопряженными ароматическими и гетероциклическими ядрами



где $\text{Y} = \text{Cl}, \text{OR}, -\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, $\text{X} = \text{NH}, \text{O}, \text{S}, \text{CONH}, \text{COO}$.

Образование амидосодержащего высокополимера протекает с тем большей скоростью, чем более электрофильна карбонильная группа кислотного компонента. Поэтому при применении ангидридов и хлорангидридов кислот и полярных растворителей (диметилформамид, диметилсульфоксид и др.) первая стадия процесса протекает при сравнительно низкой температуре. Переход от полиамида к соответствующему полигетероарилену требует затраты значительной энергии, необходимой для повышения подвижности фрагмента цепей и циклообразования. Поэтому ее можно осуществить при $200-300^\circ$ в изделии (волокна, пленки), полученном на основе амидосодержащего высокополимера.

Перспективным направлением в области полигетероциклических ПСС является синтез растворимых полиимидазопирролонов, полибензимидазобензофенантралинов (пирронов) и полихиноксадинов полулестничной, лестничной и блок-лестничной структуры [57].

Первые сообщения о синтезе таких полимеров относятся к 1965—1966 гг. [58—62]. Для получения пирронов применяется одно- или двустадийная циклополиконденсация диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и соответствующих тетрааминов.

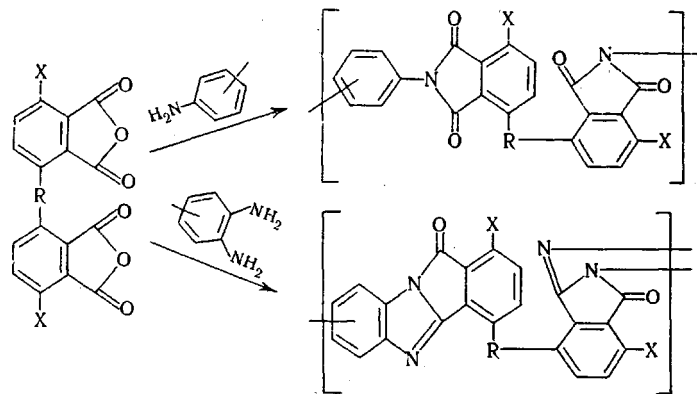
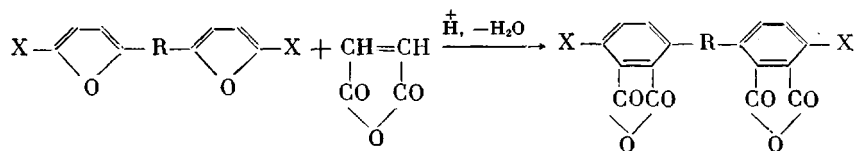
При проведении двуступенчатого синтеза оказалось возможным первую стадию процесса проводить при 20° в среде диметилформамида или его

аналогов. При этом получают высокомолекулярные полиаминоамидокислоты с $[\eta] = 1-2$.

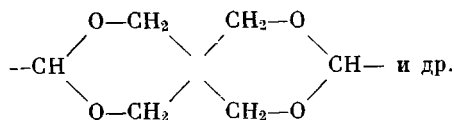
Из растворов пирронов получены прочные высокотермостойкие волокна, пленки, пенопласты, устойчивые без воздуха до 800° и не изменяющие физико-механических свойств при дозах 10^4 Мрад.

Переход от полиимидазопирролонов к лестничным полибензимидазобензофенантралинам осуществляется с применением тетракарбонных кислот, содержащих конденсированные ароматические ядра (например, ангидриды 1,4,5-нафталин-[57, 58, 60], 1,2,7-пирилен- и перексантентетракарбонной кислоты [66]). В таких полимерах увеличивается делокализация π -электронов по сравнению с их аналогами, полученными на основе производных пиромеллитовой и аналогичных кислот. Поэтому для них характерно углубление окраски, повышение содержания свободных спинов и уменьшение ширины синглета ЭПР (от $N = 10^{16} - 10^{17}$ до 10^{18} спин/г, рост электропроводности с σ_{300} от 10^{-12} до $10^{-4} - 10^{-8}$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$ и $E_{эл} = 0,07-0,22$ эв) и повышение термостойкости [62].

Для развития химии полигетероариленов интересен недавно описанный метод синтеза полиимидов и полиимидазопирролонов с применением бисаддуктов малеинового ангидрида и различных бисдиенофильных соединений, например [63]



где $R = -\text{CH}=\text{N}-\text{Ar}-\text{N}=\text{CH}-$, $-\text{Ar}-$, $-\text{CH}_2\text{OCOArCOOCH}_2$,



Исследование циклополиконденсации диангидридов тетракарбонных кислот с ди- и тетрааминами показало, что наиболее полная циклизация достигается при проведении процесса в одну стадию в среде полифосфорной кислоты.

По-видимому, при интрамолекулярной полициклизации предварительно полученных кислых полиамидов и особенно полиаминоамидов малая подвижность структурных элементов цепи затрудняет контакт реакционных групп, что ограничивает развитие цепи сопряжения и повышает долю «слабых» связей полимера. С другой стороны, двустадийная циклополимеризация практически мало пригодна для получения термостойких изделий

и приносит значительные трудности при применении гетероциклических ПСС для склеивания монолитных материалов и производства армированных пластиков. Такой вывод обусловлен тем, что процесс полициклизации протекает при сравнительно высокой температуре и сопровождается выделением летучих продуктов. В связи с этим большую актуальность приобретает проблема получения растворимых, но достаточно высокомолекулярных гетероциклоцепных ПСС.

В последнее время наметились пути синтеза таких полимеров введением фрагментов, нарушающих симметрию структуры и уменьшающих плотность упаковки макромолекул [63, 64]. Есть основания полагать, что ближайшие годы принесут много новых достижений в этой области полимерной химии и технологии.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 13.
2. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1959.
3. П. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, изд-во «Химия», 1971.
4. I. Scheiber, *Chimic und Technologie der Künsthazren*, Stuttgart, 1942.
5. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, 1953.
6. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1953.
7. А. А. Берлин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
8. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23; Сб. Доклады юбилейной сессии по полимерам, ИХФ АН СССР, 1970, стр. 84.
9. A. S. Hay, *J. Organ. Chem.*, 25, 1275, 1960.
10. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, *Высокомолек. соед.*, 2, 1824, 1960.
11. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. Л. Слинкин, А. А. Дулов, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1960, 950.
12. А. А. Берлин, *Химия и технол. полимеров*, 1960, № 7—8, 139.
13. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, *Высокомолек. соед.*, 3, 402, 1961.
14. P. Kovacic, *Tetrahedron. Letters*, 3, 467, 1962; *J. Polymer Sci.*, A2, 1193, 1964.
15. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Г. В. Белова, Н. С. Черникова, *Высокомолек. соед.*, B9, 423, 1967.
16. N. Bilow, L. J. Miller, *J. Macromolec. Sci.*, 1, 183, 1967.
17. В. П. Парини, З. С. Казакова, А. А. Берлин, *Высокомолек. соед.*, 3, 1870, 1961.
18. P. Constantini, G. Belogrey, M. Jozefowicz, L. T. Ju, R. Buvet, *Compt. Rend Acad. Sci. France*, 1964, 258, 6421; 1965, 2037.
19. M. Jozefowicz, L. I. Ju, *Rev. Générale de l'Electucite*, 75, 1008, 1966.
20. А. А. Берлин, *Высокомолек. соед.*, A13, 276, 1971.
21. И. Л. Котляревский, М. П. Терпугова, Е. К. Андриевская, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1964, 1854.
22. H. C. Vach, W. V. Biach, *International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Brussel, 1967.
23. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, А. Н. Зеленецкий, *Высокомолек. соед.*, A10, 2076, 2089, 1968.
24. А. А. Берлин, А. Н. Зеленецкий, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1969, 1864.
25. В. А. Григоровская, Диссертация, 1970.
26. А. Н. Зеленецкий, Г. В. Фомин, Н. В. Кутафина, А. А. Берлин, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1970, 1168.
27. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, *Высокомолек. соед.*, 2, 689, 1960.
28. Б. И. Лиюгонький, Диссертация, 1962.
29. Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, А. А. Берлин, *Высокомолек. соед.*, 4, 662, 1962.
30. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, Л. И. Сахаров, *Докл. АН СССР*, 196, 1108, 1971.
31. В. Н. Котрелев, С. П. Калинина, Г. И. Кузнецова, *Пласт. массы*, 1961, № 3, 24.
32. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, *Высокомолек. соед.*, 5, 331, 1963.

33. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Б. И. Лиогонький, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1839; 1963, 1351.
34. А. А. Матнишян, Э. В. Прут, Г. В. Фомин, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2020.
35. Б. И. Лиогонький, Э. В. Прут, А. А. Матнишян, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, 13, 65, 1972.
36. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 12.
37. А. А. Берлиц, И. В. Гудвиллович, В. П. Парини, А. В. Сорокин, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 2038.
38. A. Ravve, C. Fitko, J. Polymer Sci., A2, 1925, 1964.
39. А. А. Берлин, Е. Ф. Развадовский, Докл. АН СССР, 140, 598, 1961.
40. А. А. Берлин, Л. В. Жеребцова, Е. Ф. Развадовский, Высокомолек. соед., 6, 58, 1964.
41. А. А. Берлин, Е. Ф. Развадовский, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., 6, 1838, 1964.
42. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1959, стр. 215, 250, 266, 269, 674.
43. Е. Ф. Развадовский, Диссертация, 1966.
44. C. Margvill et al., J. Amer. Chem. Soc., 72, 4819, 1950; 79, 6000, 1957; 80, 832, 1958; 81, 2668, 1959.
45. E. Vaueg, Chem. Ber., 90, 2785, 1957.
46. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Докл. АН СССР, 147, 645, 1962.
47. D'Alleilo, J. Macromolec. Chem., A1, 1251, 1261, 1299, 1321, 1331, 1967; там же, A2, 237, 285, 335, 474, 1968.
48. Г. А. Лапидский, С. М. Маркин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1, 116, 1964.
49. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Коршак, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 204.
50. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 204.
51. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Г. М. Курочкин, Докл. АН СССР, 140, 123, 1962.
52. Г. А. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова, И. С. Мазель, Высокомолек. соед., 5, 409, 1963.
53. В. В. Пеньковский, Высокомолек. соед., 6, 1755, 1964.
54. R. McNeull, D. E. Weiss, Austral. J. Chem., 12, 643, 1959.
55. Р. М. Асеева, Диссертация, 1964.
56. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
57. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 342, 1971.
58. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 945.
59. C. S. Margvill, J. Polymer Sci., A3, 3549, 1965.
60. R. L. Van Deusen, J. Polymer Sci., B4, 211, 1966.
61. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, С. И. Белых, Г. И. Шрам, Высокомолек. соед., A13, 442, 1971; Пат. ГДР 87789, 1970.
62. А. А. Берлин, Г. В. Белова, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Высокомолек. соед., A10, 1561, 1968.
63. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Б. И. Западинский, Высокомолек. соед., B10, 815, 1968.
64. H. Mikomal, F. W. Harris, R. O. Kacitus, J. K. Stille, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2721, 1967.
65. H. Kuhn, Angew. Chemie, 71, 93, 1959.
66. Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., B10, 574, 1968.

SYNTHESIS OF POLYMERS WITH A CONJUGATION SYSTEM BY POLYCONDENSATION

A. A. Berlin

Summary

The specificity of formation of polymers with a conjugation system (PCS) is considered. It is associated with the inactivation of the reaction center due to π -complex formation and inter- and intramolecular delocalization of π -electrons. The decrease of polymer solubility due to intramolecular interaction and stiffening of macromolecules can be eliminated by introduction of loosening groups or carrying out polycondensation in two stages: 1. Synthesis of soluble high-polymer with perturbed intermolecular delocalization of π -electrons, 2. Its conversion to PCS at the stage of processing or subsequent heat-treatment, irradiation, etc. of the formed article. Various types of polycondensation processes yielding PCS are considered and general data on the properties and practical value of the products formed are given.