

УДК 541.64

## ЗНАЧЕНИЕ ПРАВИЛА «ЦИКЛОЭФФЕКТА» В РЕАКЦИЯХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Коршак В. В., Козырева Н. М., Коршак Ю. В.

Предложено правило «циклоэффекта», объясняющее образование циклоцепных линейных полимеров в реакциях поликонденсации в случаях, когда исходные мономеры имеют три-, тетра- и более высокую функциональность. Рассмотрены примеры образования линейных полимеров, не подчиняющиеся правилу Карозерса.

Изучение функциональности как важного понятия химии высокомолекулярных соединений получило свое признание и развитие в работах ряда авторов, посвященных синтезу полимеров методами поликонденсации [1–7]. Все последующее совершенствование области поликонденсации позволило получить ряд новых данных, которые привели к развитию наших представлений о значении функциональности и ее влиянии на строение образующихся полимеров [7–11].

В результате этого нами были предложены новые определения понятия функциональности, а именно возможной  $\Phi_b$ , практической  $\Phi_p$ , и относительной  $\Phi_o$  [5, 7]. Этот новый подход позволил уточнить ряд особенностей в протекании процессов поликонденсации и дал в руки исследователей возможность связать их со строением и свойствами образующихся полимеров [4, 5, 7–11]. При этом было показано, что предложенное Карозерсом [2] и другими авторами объяснение влияния функциональности на результат реакции поликонденсации нуждается в существенной корректировке [1–4, 7–11]. В свое время Карозерс [2], пытаясь связать функциональность мономеров со свойствами продуктов поликонденсации, предложил следующую формулу для расчета степени завершенности реакции поликонденсации:  $p=2/f$ , где  $f$  – функциональность мономера. Согласно этой формуле, из бифункционального мономера будет получаться линейный полимер, а в случае три- и более высокофункциональных мономеров должен образовываться разнозвездный сетчатый полимер (гель) [12]. Однако на практике довольно часто наблюдается образование линейных полимеров из исходных три- и даже более высокофункциональных мономеров.

Таким образом, было найдено, что правило Карозерса не соблюдается во многих случаях [7]. Для объяснения этого неожиданного поведения нами было предложено правило «циклоэффекта», позволяющее понять и объяснить причины такой аномалии. Суть этого правила заключается в том, что образование разнозвездных линейных полимеров может происходить не только в том случае, когда исходный мономер является бифункциональным, как это утверждал Карозерс [2], но и тогда, когда этот мономер имеет три-, тетра- и более высокую функциональность [13]. Решающую роль в этом случае играют пространственные факторы. При этом должно быть выполнено следующее ограничивающее условие, заключающееся в том, что реагирующие функциональные группы должны находиться в благоприятном расположении по отношению друг к другу, входя в состав циклов, образующихся в звеньях синтезируемого полимера. Это будет облегчать протекание реакции циклизации и образование разнозвездных циклоцепных линейных полимеров с пяти-, шестизвездными циклами и циклами большего размера. Таким образом, правило «цик-

«циклоэффекта» следует рассматривать как один из случаев реакции поликлизации.

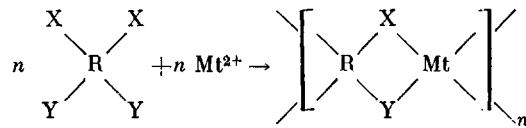
Поликлизация как общий метод синтеза полимеров характеризуется тем, что получаемые с ее помощью полимеры содержат циклы в каждом звене макромолекулы [14]. Важно отметить, что это именно те циклы, которые образуются в процессе формирования полимерной цепи. Конечно, исходные мономеры также могут содержать те или иные карбо- или гетероциклы, однако специфика реакции поликлизации определяется не наличием в системе исходных циклов, а циклами, которые возникают в процессе образования данного полимера.

В ходе реакции поликлизации может происходить образование большого числа различных циклов, определяющих строение и свойства получаемых разнозвенных полимеров. Дело в том, что именно эти циклы, образующиеся в реакции поликлизации, определяют механизм стадии роста цепи.

Полигетероциклизация представляет особенно важный случай реакции поликлизации, отличающийся тем, что образующийся разнозвенный полимер содержит гетероциклы, содержащие пять или шесть звеньев (иногда и больше или меньше) [14]. Образование линейных полимеров в этом случае не подчиняется правилу Карозерса [3]. Согласно правилу Карозерса, три-, тетра- и более высокофункциональные мономеры должны образовывать гели, т. е. пространственные сетчатые полимеры. Однако на практике очень часто наблюдается образование линейных полимеров, если функциональные группы находятся в благоприятном расположении по отношению друг к другу. Таким образом, правило Карозерса оказывается неприменимым, и возникает необходимость в формулировке нового правила. Это правило, наблюдавшееся нами на ряде примеров, мы назвали правилом «циклоэффекта».

«Циклоэффект» обеспечивается в результате сочетания этих функциональных групп, как две карбоксильные группы, находящиеся в *ортоположении* в случае пиromеллитового ангидрида и его производных [14], или карбоксильных групп с аминогруппой или фенольным гидроксилом, а также гидросульфидной серой, как у большого числа гетероцепочных полиариленов [15]. Неожиданное образование линейных полимеров встречается также в случае таких трифункциональных мономеров, как тримеллитовая [16] и нафталинтрикарбоновая кислоты [17], а также 1,2,4-триаминобензол [18].

К числу разнозвенных полимеров этого типа относятся также многие координационные полимеры, получаемые по реакции поликоординации [18]. Поликоординация представляет собой реакцию образования полимера из ацетилацетонатов металлов, различных солей и т. п. соединений, содержащих ионы металла, и из низкомолекулярных лигандов, с различными функциональными группами. Она приводит к образованию гетероцепочного координационного полимера по следующему уравнению [19]:



Следует оговориться, что реакцию образования координационных полимеров, протекающую при взаимодействии высокомолекулярных полидентатных лигандов с ионами металлов, мы не будем относить к поликоординации. Она является обычным ионообменным процессом, так как из этого полимера можно легко удалить ионы металла без разрушения основной полимерной цепи [19, 20].

Следует отметить, что наличие четного количества функциональных групп в молекулах исходных мономеров не является обязательным. Так, тримеллитовая кислота, являющаяся трифункциональным мономером, тем не менее может давать линейный полимер, как нафталинтрикарбоновая кислота и триаминобензол. Однако при этом должно быть выполне-

но основное правило «циклоэффекта» (благоприятного орто-положения) хотя бы для двух групп у этих соединений.

Подводя итоги обсуждению особенностей приложения правила «циклоэффекта» к реакциям поликонденсации, важно отметить, что каждая пара функциональных групп, находящихся в благоприятном пространственном расположении, ведет себя в реакциях поликонденсации как монофункциональная группа, образуя карбо- или гетероцикл, обеспечивающий связь через этот цикл и создавая, таким образом, полимер с линейной структурой макромолекулы в соответствии с правилом «циклоэффекта».

В заключение отметим, что полимеры, образующиеся в соответствии с правилом «циклоэффекта», содержат разветвления и, как и все другие полимеры, являются разнозвездными высокомолекулярными соединениями [12].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kienle R. H. // Industr. Engng Chem. 1930, V. 22, № 6. P. 590.
2. Carothers W. H. // Trans. Faraday Soc. 1936, V. 32, № 1. P. 39.
3. Коршак В. В. Химия высокомолекулярных соединений. М., 1950. С. 289.
4. Коршак В. В. Методы высокомолекулярной органической химии. Т. 1: Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений. М., 1953. С. 472.
5. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. 248 с.
6. Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. С. 9.
7. Korsak V. V. // Acta Polymerica. 1980, V. 31, № 2. S. 90.
8. Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979, Т. 21, № 1. С. 3.
9. Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982, Т. 24, № 8. С. 1571.
10. Коршак В. В., Коршак Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1984, Т. 26, № 1. С. 14.
11. Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1982, Т. 262, № 5. С. 1149.
12. Коршак В. В. Разнозвездность полимеров. М., 1977. С. 18.
13. Коршак В. В., Козырева Н. М., Коршак Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1986, Т. 28, № 6. С. 1177.
14. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М., 1965. С. 131.
15. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969. С. 211, 271, 310.
16. Culbertson B. M., Murphy R. // J. Polymer Sci. B. 1968, V. 6, № 3. P. 241.
17. Коршак В. В., Изынцев А. А., Дорошенко Ю. Е., Могнолов Д. М. // Докл. АН СССР. 1971, Т. 198, № 4. С. 841.
18. D'Alelio G. F., Kieffer H. E., Germonprez R. L., Mehta R. K. // J. Macromol. Sci. A. 1968, V. 2, № 6. P. 1261.
19. Виноградова С. В., Виноградова О. В. // Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М., 1980. С. 10.
20. Коршак В. В., Козырева Н. М. // Успехи химии. 1985, Т. 54, № 11. С. 1841.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
25.XI.1986

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

#### IMPORTANCE OF THE CYCLOEFFECT RULE IN POLYCONDENSATION

Korshak V. V., Kozyreva N. M., Korshak Yu. V.

#### Summary

The cycloeffect rule is proposed to explain the formation of cyclochain linear polymers in polycondensation for the cases when the initial monomers have tri, tetra and higher functionality. The examples of formation of linear polymers not obeying the Carosers rule are discussed.