

УДК 541.64:547.245

ДИ- И ТЕТРАФЕНИЛСИЛИСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ (Обзор)

© 2004 г. М. Bruma*, А. Л. Русанов**, Н. М. Беломоина**

* Institute of Macromolecular Chemistry
Allee Ghica Voda, 41 A, 6600 Iasi, Romania

** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 28.05.2003 г.
Принята в печать 25.11.2003 г.

Рассмотрены способы получения ди- и тетрафенилсилисодержащих ди- и тетрафункциональных соединений с использованием в качестве исходного соединения дихлордифенилсилана. На основе полученных мономеров синтезированы ди- и тетрафенилсилисодержащие полимеры – полиэфиры, полiamиды, полигидразиды, поли-1,3,4-оксадиазолы, поли-4-фенил-1,2,4-триазолы, полиимиды, полибензазолы и полинафтоиленбензимидазолы. Указанные полимеры представляют интерес в качестве материалов для электроники, микроэлектроники, мембранный техники.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка ароматических конденсационных гетероцепных и гетероциклических полимеров является одним из наиболее заметных достижений синтетической макромолекулярной химии второй половины XX века [1–6]. Материалы на основе этих полимеров характеризуются комплексом интересных свойств, что определяет постоянно возрастающий интерес к ним для использования в электронике, электротехнике, машиностроении, аэрокосмической промышленности и т.д. [7–13].

Однако переработка ароматических гетероцепных и гетероциклических полимеров в изделия сопряжена со значительными трудностями – большинство полимеров этих типов не растворяются в органических растворителях, интервалы между температурами размягчения и термодеструкции слишком малы, что затрудняет их переработку.

Данное обстоятельство определило повышенный интерес полимерной химии к синтезу ароматических конденсационных полимеров с улучшенной перерабатываемостью в изделия. Можно выделить два основных подхода к решению этой

задачи: введение в основные цепи макромолекул несимметричных фрагментов или “шарнирных” группировок типа простой эфирной, карбонильной, метиленовой и др. [14]; введение в макромолекулы объемных заместителей, например фенильных [15], “кардовых” [16, 17] или гетероциклических [18] фрагментов.

Каждый из указанных подходов был с той или иной эффективностью использован для синтеза ароматических конденсационных полимеров, однако в большинстве случаев достижение поставленной цели сопровождалось заметным уменьшением тепло- и(или) термостойкости полученных полимеров.

Дальнейшее развитие этого направления привело к появлению принципиально новых модифицирующих химических фрагментов, сочетающих в себе “шарнирные” группы и объемистые заместители. Типичными представителями подобных фрагментов являются гексафторизопропилиденовые группы, введение которых в основные цепи макромолекул позволило получить ароматические конденсационные полимеры с улучшенной растворимостью, повышенной огнестойкостью; изделия на основе подобных полимеров характеризуются хорошей эластичностью [19–23]. Следует, однако, отметить, что обеспечивая сохранение высо-

E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).

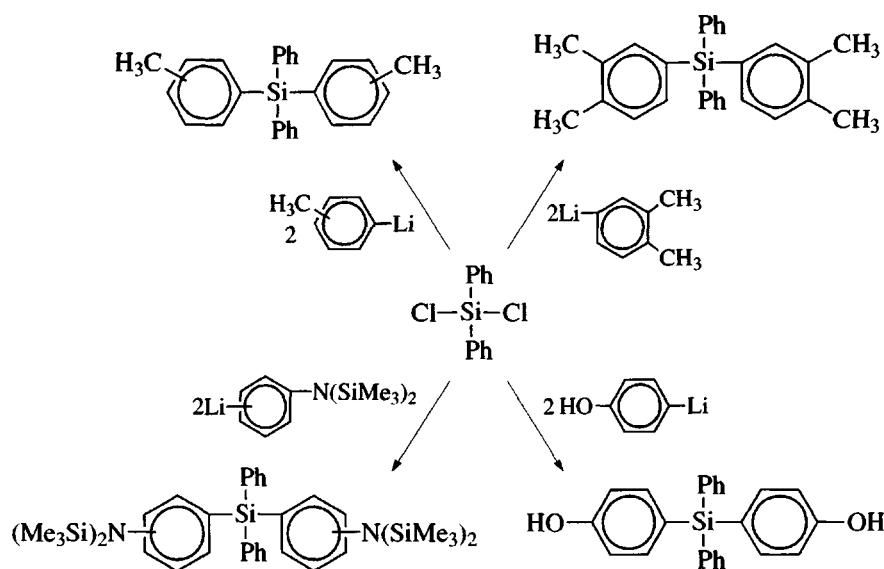
кой термостойкости ароматических полимеров, введение гексафторизопропилиденовых групп приводит к существенному понижению теплостойкости [22].

С целью создания систем, сочетающих высокие тепло- и термостойкость с улучшенной растворимостью в органических растворителях исследователи обратились к созданию макромолекул, содержащих ди- и тетрафенилсilyльные группировки, включающие "шарнирные" атомы кремния и объемистые фенильные заместители. Кремнийорганические полимеры отличаются комплексом привлекательных свойств – они обладают повышенными термической и термоокислительной стабильностью, влаго- и хемостойкостью, устойчивостью к УФ-облучению и низким температурам [24]. Введение кремнийсодержащих группировок в цепи ароматических конденсационных гетероцепенных и гетероциклических полимеров может быть эффективным путем модификации свойств последних [25, 26].

МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИ- И ТЕТРАФЕНИЛСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

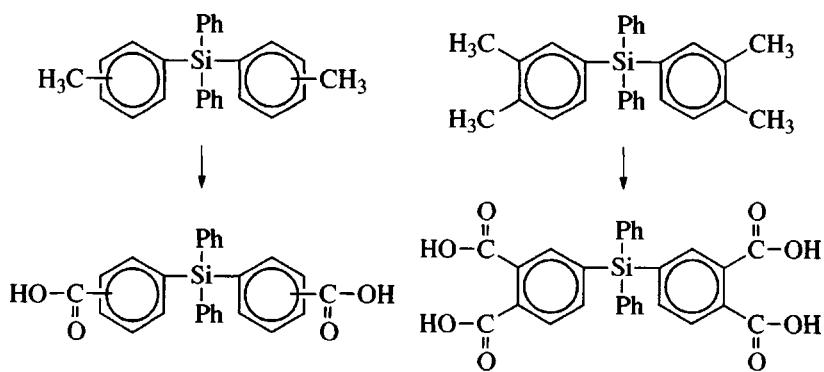
Большинство мономеров, содержащих тетрафенилсilyльные группировки, относятся к производным дихлордифенилсилана [27], легко вступающего в реакции с литийорганическими соединениями, включающими различные функциональные группы. В частности, взаимодействием дихлордифенилсилана с изомерами *m*- и *n*-толиллития были получены изомерные дифенилтолилсиланы [28–31]. Реакцией дихлордифенилсилана с *o*-ксилиллитием синтезирован дифенилди(3,4-диметилфенил)силан [32]; при использовании в качестве сореагентов дихлордифенилсилана изомерных N-ди(триметилсилил)аминофениллитиевых производных были получены изомерные дифенилди(*N*-бис-триметилсилил-аминофенил)силаны [33].

Взаимодействием *n*-бромфенола с *n*-бутиллитием в ТГФ при –70°C с последующим прибавлением дихлордифенилсилана синтезирован бис-(4-оксифенил)дифенилсилан [34]:



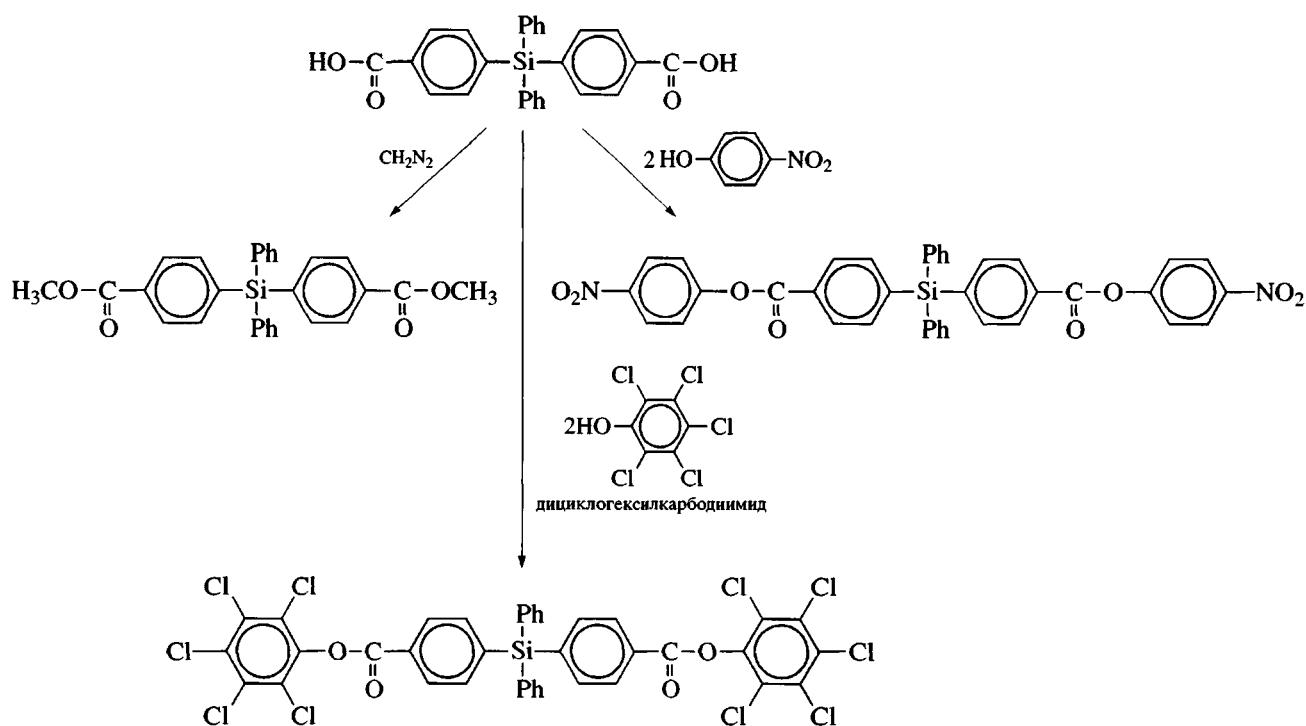
Окисление дифенилдитолилсиланов и дифенилди(3,4-диметилфенил)силана, синтезированных в соответствии с приведенной выше схемой, осуществляли KMnO_4 [28, 32] и $\text{CrO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$

[30]; оно привело к образованию с высокими выходами изомерных дифенилди(карбоксифенил)силанов [28, 32] и дифенилди(3,4-дикарбоксифенил)силана [32, 33]:



Дифенилди(3,4-дикарбоксифенил)силан был дегидратирован далее в соответствующий диангидрид [35], а изомерные дифенилди(карбоксифенил)силаны были превращены в дихлорангидриды этих кислот [30, 31].

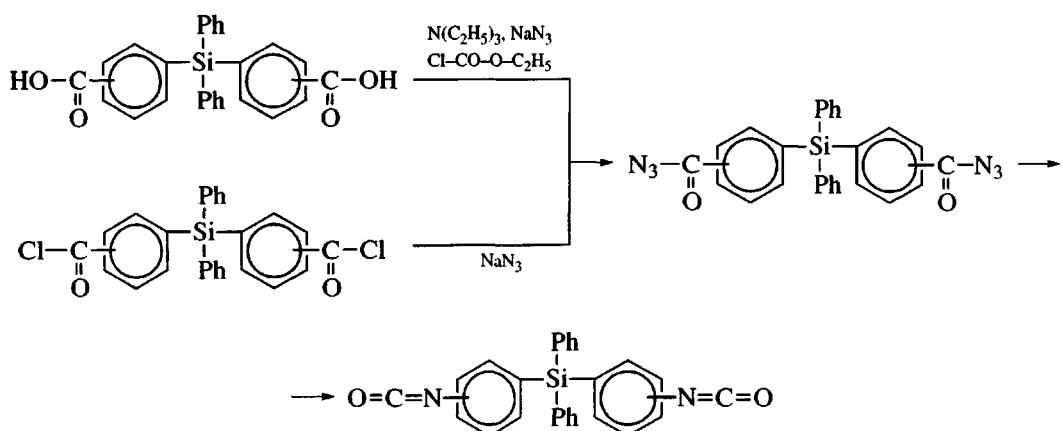
Кроме того, на основе наиболее распространенного из карбоксилсодержащих соединений этого ряда – дифенилди(*n*-карбоксифенил)сиана – синтезированы метиловый [28, 30], *n*-нитрофениловый и пентахлорфениловый [30] диэфиры:



Обработкой этих диэфиров гидразином был получен соответствующий дигидразид [36].

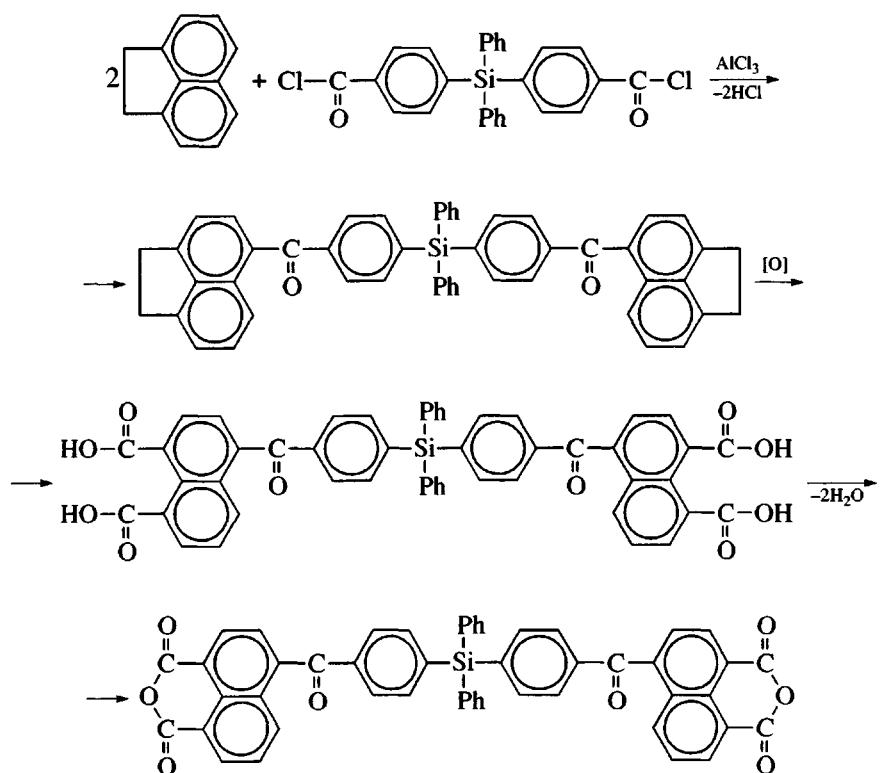
На основе как дихлорангидридов изомерных дифенилди(карбоксифенил)силанов, так и

самых кислот, синтезированы соответствующие диазиды [31], термораспад и перегруппировка которых приводила к образованию диизоцианатов.

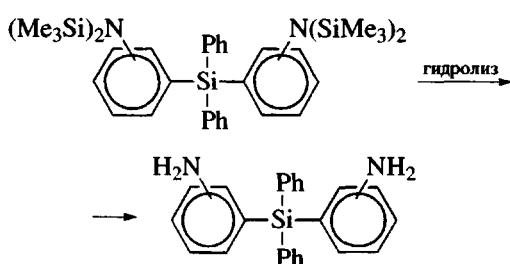


Взаимодействием дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана с аценафтеном в условиях реакции Фриделя–Крафтса получен дифенилсилилсодержащий бисаценафтил, окислен-

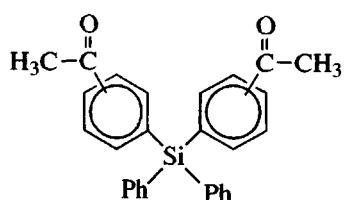
ный далее в соответствующую биснафталевую кислоту, дегидратированную в диангидрид дифенилди[4,5-карбоксинафт-1-(кето-*n*-фенилен)]сила на [37].



Наконец, гидролизом изомерных дифенилди(*N*-бис-триметилсилил-аминофенил)силанов синтезированы соответствующие дифенилди(аминофенил)силаны [33].



На взаимодействии дихлордифенилсилана с литийорганическими соединениями базируется и метод получения бисацетофенононов – мономеров общей формулы [38]

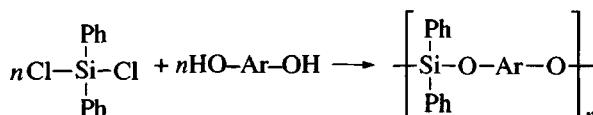


Таким образом, в настоящее время осуществлен синтез целого ряда мономеров для поликонденсации, содержащих ди- и тетрафенилсилильные группы. Какие-либо данные, относящиеся к реакционной способности нуклеофильных и электрофильных мономеров этого ряда, в литературе отсутствуют, однако, судя по величинам σ -констант кремнийорганических заместителей [39], их введение не должно заметно отражаться на реакционной способности указанных соединений.

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИ- И ТЕТРАФЕНИЛСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Первыми гетероцепными полимерами, содержащими дифенилсилильные группы, явились по-

лиариленоксидифенилсиланы, синтезированные взаимодействием дихлордифенилсилана с различными бисфенолами в условиях поликонденсации в растворе [40–43] в соответствии со схемой

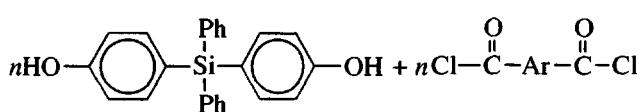


Полученные полимеры хорошо растворялись в органических растворителях, но обладали невысокими вязкостными характеристиками.

Более высокомолекулярные полиариленоксидифенилсиланы синтезированы поликонденсацией в расплаве дианилинодифенилсилана с бисфенолами [44–46]. Замену дихлордифенилсилана на дианилинодифенилсилан осуществляли в связи с тем, что последний значительно устойчивее к действию атмосферной влаги [47].

Полученные таким образом полимеры были аморфны, растворялись в широком наборе органических растворителей, обладали температурами стеклования до 172°C и не теряли в весе при нагревании на воздухе до 350°C.

Сложные ароматические полиэфиры, содержащие тетрафенилсилильные фрагменты, синтезированы на основе *бис*-(4-оксифенил)дифенилсилана [48, 49] и дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот [48], а также *бис*-(4-хлороформилфенил)дифенилсилана [49] с применением катализаторов межфазного переноса:



где $-\text{Ar}- =$ [48], [49].

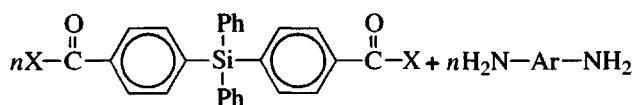
Во всех случаях получены полимеры с низкими вязкостными характеристиками, температура-

ми стеклования 140–160°C и температурами начала деструкции 345–390°C [50].

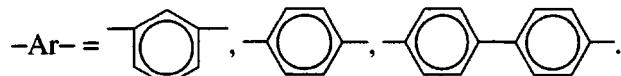
Фосгенированием *бис*-(4-оксифенил)дифенилсилана фосгеном или тиофосгеном с применением катализаторов межфазного переноса синтези-

рованы поликарбонаты и политиокарбонаты [51]. Полученные полимеры обладали невысокими вязкостными характеристиками и температурами начала деструкции 350–400°C [52].

Наибольшее внимание в ряду полимеров, содержащих тетрафенилсилильные группы, было уделено ароматическим полиамидам [30, 53–65].



где $X = Cl, -OCH_3, -OC_6Cl_5, -O-n-C_6H_4-NO_2;$

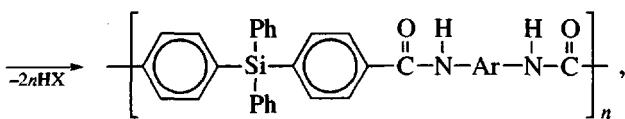


Попытки использования для синтеза полиамидов диметилового эфира дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана оказались безуспешными. Переход к так называемым “активированным эфирам” позволил несколько улучшить результаты. Так, при взаимодействии *m*-фенилендиамина с дипентахлорфениловым эфиром путем кипячения в течение 30 ч в толуоле или 50 ч в ДМФА были получены полиамиды с низкими выходами. В то же время кипячение дипентахлорфенилового эфира с бензидином в среде N,N-диэтиланилина в течение 52 ч сопровождалось увеличением выхода до 64% и η_{log} до 0.20 дL/g. Реакция бензидина с ди(*n*-нитрофениловым эфиром), осуществленная в кипящем N,N-диэтиланилине в течение 11 ч, позволила синтезировать полиамид с $\eta_{log} = 0.38$ дL/g (выход 18.8%).

Совершенно очевидно, что результаты синтеза полиамидов с использованием различных эфиров дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана представляются неудовлетворительным как по величинам выходов, так и по вязкостным характеристикам полимеров. К значительно лучшим результатам привело использование в качестве электрофильного сомономера дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана.

Полиамиды с самыми высокими вязкостными характеристиками образуются в условиях межфазной поликонденсации в системе CH₂Cl₂–вода: выход 72–88%, $\eta_{log} = 0.95$ –1.86 дL/g. Полимеры с

В рамках первого исследования [30], выполненного в этой области, полиамидирование осуществляли в условиях межфазной поликонденсации и поликонденсации в растворе с использованием в качестве нуклеофильных мономеров *n*- или *m*-фенилендиаминов и бензидина, а в качестве электрофильных мономеров – различных производных дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана:



несколько меньшими вязкостными характеристиками образуются в условиях осадительной (гетерофазной) поликонденсации в хлороформе с использованием триэтиламина в качестве акцептора HCl. Наконец, полиамиды с наименьшими вязкостными характеристиками были получены низкотемпературной поликонденсацией в среде DMAA, что, вероятно, может быть связано с побочными реакциями дихлорангидрида с DMAA и содержащимися в нем примесями (амины, влага). Во всех случаях полиамиды на основе *n*-фенилендиамина обладают более высокими вязкостными характеристиками по сравнению с полимерами на основе *m*-фенилендиамина.

Синтезированные полиамиды хорошо растворимы в DMAA, DMAA и ряде других растворителей, заметно превосходя в этом плане аналогичные полиамиды, не содержащие дифенилсилильных групп [54]. Из растворов наиболее высокомолекулярных дифенилсилилсодержащих полиамидов были отлиты пленки с хорошей адгезией к стеклу и металлу.

Изучение термостойкости полиамидов методом ТГА на воздухе при скорости нагревания 3 град/мин показало [55], что они устойчивы до 400–450°C, причем полиамид на основе *m*-фенилендиамина наиболее термостоек. Это находится в согласии с результатами исследования модельных соединений [56] и ароматических полиамидов, не содержащих дифенилсилильных групп [54].

Несколько иная картина проявляется при изучении полиамидов в условиях изотермического анализа: при 300°C в течение 6 ч наименьшая по-

Таблица 1. Некоторые характеристики дифенилсилилсодержащих полiamидов общего формулы [58]

$-X-$		$\eta_{\text{лог}} \text{ (0.5% DMAA, } 35^\circ\text{C), дL/g}$	$T_c^*, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}^*, ^\circ\text{C}$
$-\text{CH}_2-$		1.04	240	440
$-\text{CH}_2-$		0.12	—	412
$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-$		0.86	250	423
$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-$		0.30	200	383
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$		1.23	240	409
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$		0.11	—	—

* По данным термомеханического анализа.

** Температура потери 10% массы пленками при нагревании на воздухе со скоростью 2 град/мин.

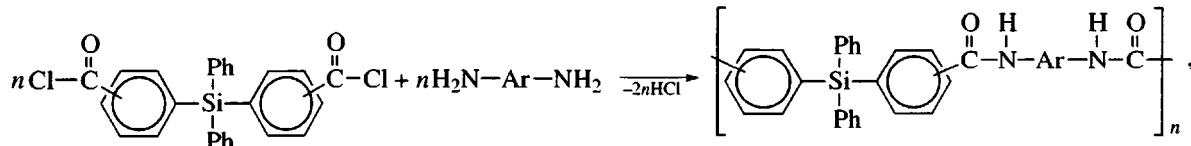
теря массы наблюдалась для полимера на основе *n*-фенилендиамина (0.7%), наибольшая – для полимера на основе бензидина (4.0%), а промежуточное положение по термостойкости занимал полiamид на основе *m*-фенилендиамина (2.0%).

Термостарение полiamидов при 400°C в течение 6 ч сопровождалось значительно большими потерями массы (до 32.0%), однако и в этих условиях полiamид на основе *n*-фенилендиамина терял массы меньше, чем полiamид на основе *m*-фенилендиамина.

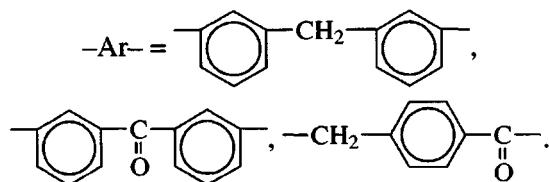
Положение экзотермических пиков на кривых ДТА хорошо коррелирует с температурами максимальных скоростей потери массы; на термограммах проявляются сильные экзотермы в области 545–560°C. Поскольку дифенилсилильная группа является единственным общим для всех полимеров фрагментом, по мнению авторов [55],

температурную область 545–560°C можно рассматривать как интервал термоокислительной деструкции указанного фрагмента. Данная точка зрения находится в согласии с результатами работы [57], в которой было показано, что при нагревании трифенил-*n*-бифенилсилина наблюдается интенсивный экзотермический пик в этой же области.

Успешное использование межфазной поликонденсации в работе [30] предопределило наибольший интерес к указанному методу и в работе [58], посвященной синтезу кремнийсодержащих полiamидов с использованием в качестве диаминов 3,3'-диаминодифенилметана, 3,3'-диаминобензофенона и 1-(3'-аминобензил)-4-(3'-аминобензоил)бензола, а в качестве электрофильных мономеров – дихлорангидридов дифенилди(*n*-(*m*)-карбоксифенил)силанов



где



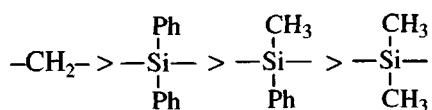
Как видно из табл. 1 вязкостные характеристики полиамидов на основе дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана во всех случаях превышали соответствующие характеристики полимеров на основе *мета*-изомерного силана, что авторы связывают с недостаточной чистотой последнего. Все полимеры, приведенные в табл. 1, растворимы в горячем DMAA с образованием 10–20%-ных растворов, а также в *m*-крезоле.

Детальное изучение теплостойкости синтезированных полиамидов с помощью термомеханического торсионного анализа проводили в сравнении с аналогичными полиамидаами, содержащими диметилсилильные и метилфенилсилильные группы. Исследование показало, что наибольшие температуры стеклования имеют полимеры, содержащие дифенилсилильные группы.

Температуры стеклования полиамидов, полученных на основе дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана, выше, чем у полиамидов на основе *мета*-изомерного дихлорангидрида.

Отмечено, что все синтезированные полиамиды обладают меньшими температурами стеклования, чем промышленный поли(*m*-фенилензофтalamид) ($T_c = 273^\circ\text{C}$), а введение диметилсилильных групп в полиамиды приводит к такому же снижению их T_c , что и введение метиленовых “мостиков”.

По данным динамического ТГА на воздухе, при скорости нагревания 2 град/мин термоокислительная стабильность полиамидов изменяется в зависимости от природы “мостиковой” группы в ряду



Несколько неожиданная высокая термоокислительная устойчивость полиамидов с метиленовыми группами, связана, вероятно, с их способностью “сшиваться” при повышенных температу-

рах [59]. Полиамиды на основе дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана характеризуются большей устойчивостью к окислению по сравнению с аналогичными полимерами на основе дихлорангидрида дифенилди(*m*-карбоксифенил)силана.

Дальнейшее развитие исследования в области дифенилсилилсодержащих полиамидов получили в работе [60], в рамках которой, по аналогии с работой [58], высокомолекулярные полимеры синтезированы взаимодействием дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана с рядом ароматических диаминов в условиях межфазной поликонденсации.

Все полиамиды были получены с высокими выходами; большинство из них растворялось в полярных растворителях типа DMAA, DMFA, DMSO и метилпирролидон (МП).

Как видно из табл. 2, набольшими вязкостными характеристиками обладает полимер на основе *n*-фенилендиамина, что, по мнению авторов [60], обусловлено высокой реакционной способностью последнего.

Анализ результатов динамического ТГА и ДТА показал (табл. 2), что наибольшей термостойкостью характеризуется полиамид на основе бензидина, а наименьшей – полиамиды на основе *m*-фенилендиамина и 4,4'-диаминодифенилсульфона.

В рамках этого же исследования [60] проведено сравнение полиамидов на основе дихлорангидридов дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана и диметилди(*n*-карбоксифенил)силана. Было показано, что полиамиды, содержащие дифенилсилильные группы, в большинстве случаев превосходят полиамиды, содержащие диметилсилильные фрагменты, по теплостойкости на 10–30°C, а также являются более термостойкими по всем выбранным параметрам сравнения, что, по мнению авторов [60], обусловлено большей ароматичностью дифенилсилилсодержащих полиамидов.

В продолжение указанной работы той же группой исследователей получены полиамиды на основе 4,4'-диаминоазобензола и дихлорангидридов изомерных дифенилди(*n*-карбоксифенил)силанов [61].

Таблица 2. Некоторые характеристики полiamидов общей формулы [60]

$-Ar-$	$\eta_{\text{лог}}^*, \text{дл/г}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}^{**}, ^\circ\text{C}$	Характеристики пленок
<i>m</i> -C ₆ H ₄	0.43	255	435	Прочная, эластичная, прозрачная
<i>n</i> -C ₆ H ₄	0.77	270	450	То же
<i>-n</i> C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ - <i>n</i> -	0.57	285	480	»
<i>-m</i> -C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄ - <i>m</i> -	0.48	265	460	Прозрачная, хрупкая
<i>-n</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₄ - <i>n</i> -	0.58	270	470	То же
<i>-n</i> -C ₆ H ₄ SO ₂ C ₆ H ₄ - <i>n</i> -	0.25	255	440	»

* Измерены для 0.5%-ных растворов в DMAA при 30°C.

** Потери 10% массы при нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин.

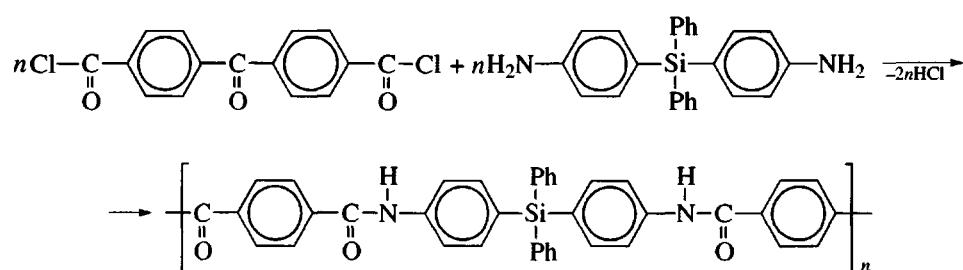
Синтез полiamидов по аналогии с работами [58, 60] был осуществлен методом межфазной поликонденсации, что привело к получению целевых азополiamидов с выходами 70–85%.

Все синтезированные полiamиды аморфны и растворяются в полярных растворителях – DMAF, DMAA, DMSO, MP. Полiamид на основе дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана обладает большей вязкостью, чем полiamид на основе его *мета*-изомерного аналога. Это связывают [61] с меньшей реакционной способностью последнего; альтернативное объяснение наблюдаемого различия обусловлено большей жесткостью макромолекул полiamida на основе дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана. По всем выбранным критериям термостойкости наиболее стабильным является азополiamид на основе дихлорангидрида дифе-

нилди(*n*-карбоксифенил)силана, а наименее термостойким – полимер на основе дихлорангидрида дифенилди(*m*-карбоксифенил)силана, что, по мнению авторов [61], обусловлено низкой ММ этого полимера. На кривых ДТА всех полимеров отсутствовали эндотермические переходы, связанные с плавлением или расстекловыванием этих систем.

Сравнительно высокомолекулярные полимеры синтезированы на основе фенилхиноксалин-содержащих диаминов [62].

Альтернативный подход к получению силил-содержащих полiamидов был использован в работе [63], авторы которой осуществили взаимодействие дихлорангидрида 4,4'-бензофенондикарбоновой кислоты с различными диаминами, в частности, с ароматическими диаминами, содержащими дифенилсилильные фрагменты



Синтез полiamидов проведен в условиях поликонденсации в растворе в среде DMAA при комнатной температуре в течение 24 ч. Некоторые ха-

рактеристики полiamидов приведены в табл. 3, где для сравнения показаны и характеристики полiamидов на основе диметилди(*m*-(*n*)-аминофенил)силана.

Таблица 3. Некоторые характеристики полиамидов общей формулы [63]

R		η_{log}^* (0.5% ДМАА, 35°C), дL/g	$T_c^*, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}^{**}, ^\circ\text{C}$
$-\text{C}_6\text{H}_5$	<i>n</i> - C_6H_4	0.51	293	385
$-\text{C}_6\text{H}_5$	<i>m</i> - C_6H_4	0.51	242	405
$-\text{CH}_3$	<i>n</i> - C_6H_4	0.36	—	350
$-\text{CH}_3$	<i>m</i> - C_6H_4	0.35	221	345

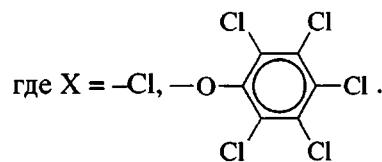
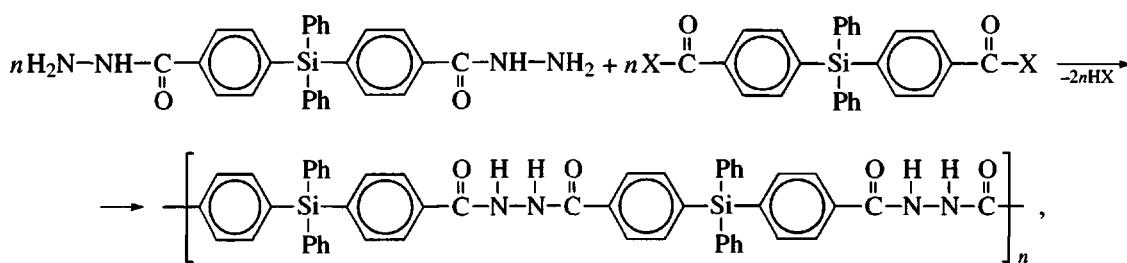
* По данным термомеханического анализа на пленках.

** По данным ТГА при скорости нагревания 2 град/мин на воздухе.

Наряду с синтезом полиамидов внимание исследователей привлек и синтез полигидразидов [30, 36, 66]. Первые дифенилсилилсодержащие полигидразиды были описаны в работе [30], авторы которой осуществили взаимодействие дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана с гидразинсульфатом в условиях межфазной поликонденсации.

Полученный полимер, растворимый в ДМАА и не растворимый в бензole и в хлороформе, имел $\eta_{\text{log}} = 0.36$ дL/g (0.5%-ный раствор).

С целью повышения вязкостных характеристик полигидразида метод его синтеза был модифицирован – полимер получен реакцией дигидразида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана с дихлорангидридом той же кислоты или с ее дипентахлорфениловым эфиrom [36]



Взаимодействие дигидразида с дипентахлорфениловым эфиrom осуществляли в среде диметиламилина при постепенном подъеме температуры от 135°C до кипения растворителя с выдерживанием при максимальной температуре в течение 48 ч. Синтезированный полимер растворялся в ДМАА, ДМФА, ДМСО и пиридине и имел

$\eta_{\text{log}} = 0.59$ дL/g. При взаимодействии этих же соединений в кипящем диэтиламилине получена смола, из которой выделили с 61%-ным выходом полигидразид с $\eta_{\text{log}} = 0.36$ дL/g.

Взаимодействие дигидразида с дихлорангидридом проводили также в среде МП, содержащего триэтиламин, при комнатной температуре в течение 20 ч; полигидразид имел $\eta_{\text{log}} = 0.37$ дL/g.

Полигидразиды с меньшим содержанием дифенилсилильных групп были получены реакцией дигидразида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана

Таблица 4. Некоторые термические характеристики поли-1,3,4-оксадиазолов общей формулы [36]

-Ar-	Потери массы при нагревании на воздухе в течение 6 ч, %	
	350°C	400°C
-n-C ₆ H ₄ - Ph -Si- C ₆ H ₄ -n- Ph	0.5	14.0
n-C ₆ H ₄	1.8	14.3
m-C ₆ H ₄	1.7	16.5

с дипентахлорфениловыми эфирами терефталевой и изофталевой кислот [36].

Синтез полигидразидов осуществлен в среде диметиланилина при 178–185°C в течение 48–120 ч и приводил к образованию полигидразидов с $\eta_{\text{вног}} = 0.53$ –0.59 дL/g.

Альтернативный метод синтеза полигидразидов того же строения предложен в работе [66], авторы которой проводили межфазную поликонденсацию дихлорангидрида дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана с дигидразидами терефталевой и изофталевой кислот.

Полученные полимеры растворялись в DMAA, DMFA, DMSO, MP; $\eta_{\text{вног}} = 0.38$ и 0.51 дL/g для полимеров на основе изофталоилхлорида и терефталоилхлорида соответственно.

Полигидразиды, синтезированные в работах [30, 36], превращены далее в соответствующие дифенилсилилсодержащие поли-1,3,4-оксадиазолы путем термической полициклодегидратации в вакууме при 280–310°C в течение нескольких часов [31, 37].

Поли-1,3,4-оксадиазол с максимальным содержанием дифенилсилильных групп, описанный в работе [30], растворим не только в DMAA, но также и в бензоле, и в хлороформе; его $\eta_{\text{вног}}$ составляла 0.23 дL/g. Поли-1,3,4-оксадиазолы, полученные в работе [36], различались по раствори-

мости и вязкостным характеристикам. Наиболее высоковязкие полимеры ($\eta_{\text{вног}}$ до 0.50 дL/g) полностью растворялись в пиридине и частично – в хлороформе и метиленхлориде.

По данным динамического ТГА на воздухе ($\Delta T = 3$ град/мин) [65], поли-1,3,4-оксадиазол теряет 4.6% исходной массы при 450°C и несколько более термостоек по сравнению с соответствующим полигидразидом. ДТА этого полимера показал наличие экзотермических максимумов в области 450, 500 и 550°C. Поскольку последний из максимумов относится, как отмечено выше, к деструкции дифенилсилиларилового звена, два предшествующих ему экзотермических пика можно отнести, вероятно, к деструкции 1,3,4-оксадиазольного цикла. На большую устойчивость дифенилсилильных фрагментов по сравнению с 1,3,4-оксадиазольными циклами указывают результаты работы [36]. Некоторые данные по сравнительной термостойкости дифенилсилилсодержащих поли-1,3,4-оксадиазолов приведены в табл. 4.

Пленки, политые из растворов поли-1,3,4-оксадиазолов на алюминиевые подложки, после прогревания на воздухе в течение 25 ч при 350°C и в течение 6 ч при 400°C, лишь незначительно обесцвечивались, сохраняя хорошую адгезию к субстрату и не ломаясь при сгибании.

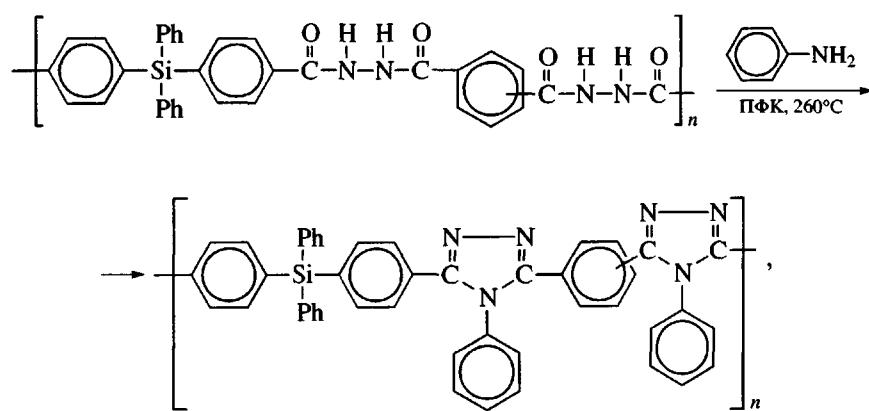
Таблица 5. Некоторые характеристики поли-4-фенил-1,2,4-триазолов общей формулы [66]

$-R$		η_{DMSO}^* (ДМСО, 30°C), дл/г	$T_{10\%}$, °C	Потери массы, %			
				400°C	500°C	600°C	700°C
$-\text{CH}_3$	$m\text{-C}_6\text{H}_4$	0.24 (0.42)	475	6.0	11.0	22.0	34.0
$-\text{CH}_3$	$n\text{-C}_6\text{H}_4$	0.31 (0.46)	515	3.0	9.5	17.5	24.0
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$m\text{-C}_6\text{H}_4$	0.26 (0.38)	490	5.0	10.0	21.0	31.5
$-\text{C}_6\text{H}_5$	$n\text{-C}_6\text{H}_4$	0.28 (0.51)	520	2.5	8.5	16.0	22.5

* В скобках приведены значения вязкости растворов исходных полигидразидов.

Аналогичные подходы к созданию поли-1,3,4-оксадиазолов с дифенилсилильными группами использованы в работах [67, 68].

Полигидразиды, синтезированные в работе [66], были переведены в поли-4-фенил-1,2,4-триазолы путем обработки анилином в среде полифосфорной кислоты (ПФК) при 260°C в соответствии со схемой



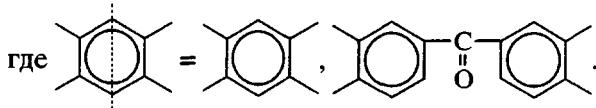
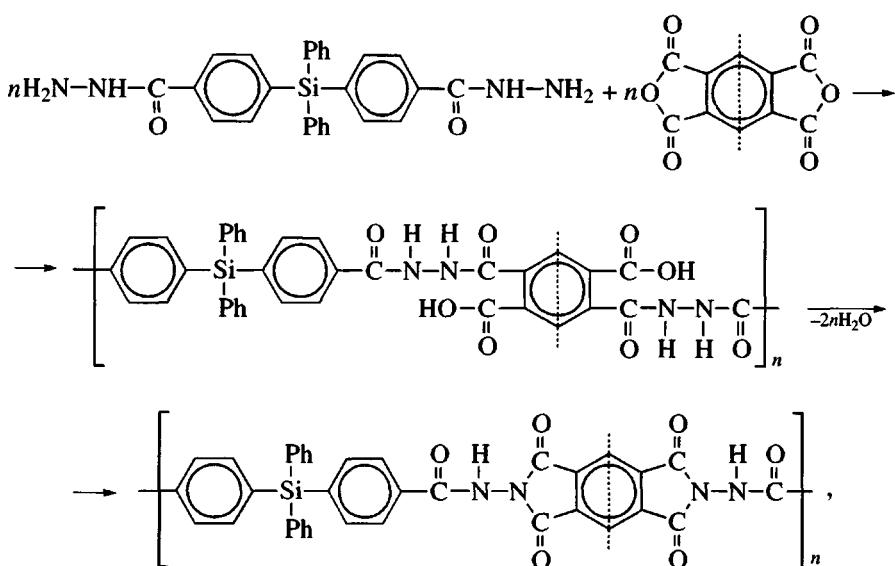
где

В отличие от полигидразидов, растворимых в ДМФА, ДМАА, ДМСО и МП, политриазолы растворялись только в муравьиной и серной кислотах.

Некоторые характеристики поли-4-фенил-1,2,4-триазолов даны в табл. 5, в которой для

сравнения приведены характеристики соответствующих диметилсилилсодержащих полимеров.

При использовании для поликонденсации с дигидразидом дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана производных не ди-, а тетракарбоновых кислот и, в частности, диангидридов последних, синтезированы дифенилсилилсодержащие поли-*o*-карбоксигидразиды, термической циклизацией переведенные в соответствующие полiamидоимиды [69].



Синтез полiamидогидразидов проводили в среде ДМФА при температуре, не превышающей 10°C в течение 0.5–1.0 ч с последующим продолжением реакции в течение 1 суток при комнатной температуре. Полученные таким образом полии-*o*-карбоксигидразиды полностью растворялись в DMAA, ДМФА, ДМСО, МП; их $\eta_{\text{трг}}$, измеренные для 0.5%-ных растворов в ДМФА при 30°C, составляли 0.21–0.27 дL/g.

Низкие вязкостные характеристики полии-*o*-карбоксигидразидов определяют хрупкость пленок, отлитых на их основе. Циклизацию полiamидогидразидов в соответствующие полiamидоимиды осуществляли путем их термообработки в вакууме при 160°C в течение 6 ч; глубину протекания циклизации контролировали методом ИК-спектроскопии. Синтезированные полiamидоимиды были охарактеризованы весьма поверхностно; в частности, в работе [69] не приведены даже данные по растворимости этих полимеров. Изучение их термостойкости методом ТГА показало (табл. 6), что наибольшей термостойкостью по обоим выбранным критериям (температуре 10%-ной потери массы и температуре, соответствующей максимальной скорости деструкции) обладает по-

лиамидоимид на основе пиromеллитового диангидрида. Для сравнения в той же таблице приведены данные по термостойкости полiamидоимидов на основе дигидразида диметилди(*n*-карбоксифенил)силана [69].

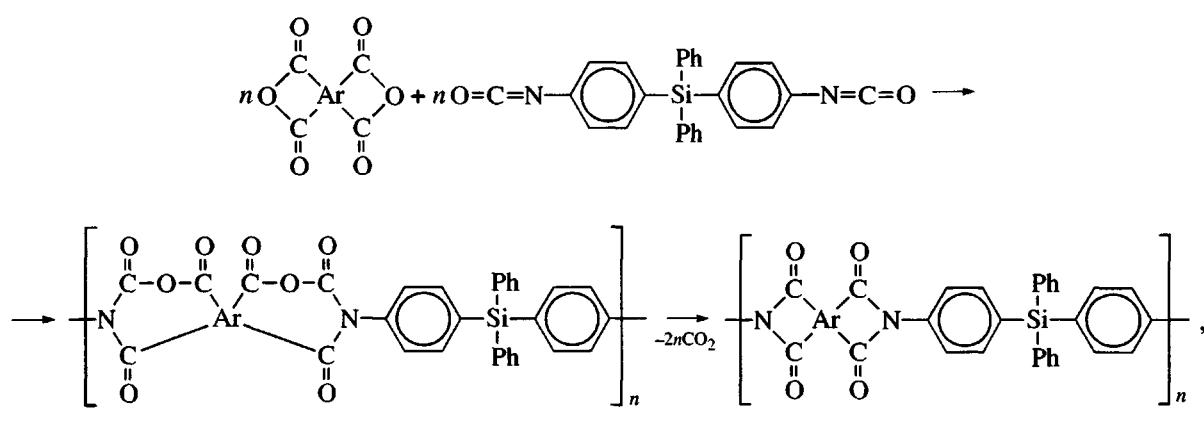
Дифенилсилилсодержащим полиимидам – продуктам взаимодействия диаминов с диангидридами, подобранным так, чтобы хотя бы один из сомономеров содержал дифенилсилильный фрагмент, удалено весьма мало внимания. Так, в патентах [70, 71] содержится упоминание о синтезе полиимидов на основе дифенилсилилсодержащих мономеров, и, в частности, дифенилди(4-аминофенил)силана, однако специфика влияния дифенилсилильных фрагментов на свойства полиимидов не выявлена.

В работе [72] рассмотрен синтез полностью ароматического кремнийсодержащего полипиромеллитимида, растворимого в горячем тетрахлорэтане и DMAA, но обладающего меньшей термостойкостью по сравнению с немодифицированными полиимидами.

Наконец, в работе [73] описан синтез полиимидов на основе дифенилди(4-изоцианатофенил)силана и диангидридов пиromеллитовой и бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислот

Таблица 6. Некоторые термические характеристики полiamидоимидов общих формул [69]

$-R$		$T_{10\%}$, °C	T_{\max} , °C
Ph		405	560
Ph		390	550
$-\text{CH}_3$		390	540
$-\text{CH}_3$		380	520



где $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Ph}$.

Синтез полимидов был осуществлен взаимодействием эквимольных количеств исходных соединений в DMAA при постепенном повышении температуры от 0 до 130°C с выдержкой при верхнем температурном пределе в течение 20–25 ч.

Термические характеристики синтезированных полимидов приведены в табл. 7 в сравнении с полученными по аналогичной схеме [73] соот-

ветствующими диметилсилилсодержащими системами.

Вероятно, наиболее полным и объективным исследованием в области дифенилсилилсодержащих полимидов является работа [35], в которой были синтезированы полимеры на основе диангидрида бис-(3,4-дикарбоксифенил)дифенилсилиана и различных диаминов.

Полимиды получали одностадийной высокотемпературной полициклоконденсацией в среде нитробензола при 210–220°C в течение 14–20 ч. Все они хорошо растворимы в широком круге органических растворителей (табл. 8).

Таблица 7. Некоторые характеристики полиимидов общей формулы [71]

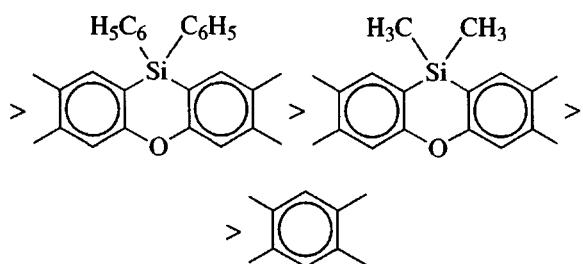
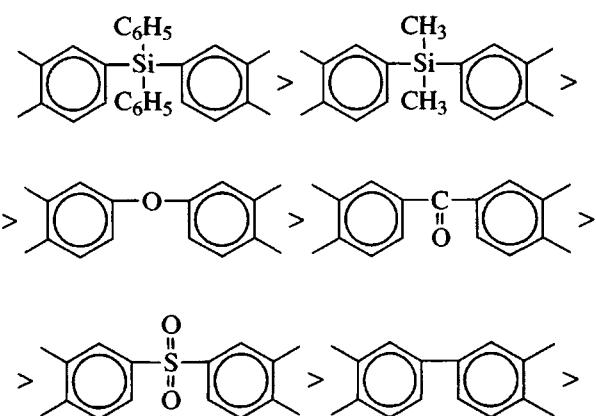
$-R$		Потери массы, %				
		300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
$-\text{CH}_3$		2.0	12.0	50.0	64.0	73.0
$-\text{C}_6\text{H}_5$		0.5	7.0	35.0	68.0	80.0
$-\text{CH}_3$		3.0	13.0	58.0	70.0	92.0
$-\text{C}_6\text{H}_5$		1.5	15.0	50.0	79.0	89.0

Таблица 8. Некоторые характеристики дифенилсилилсодержащих полиимидов общей формулы [35]*

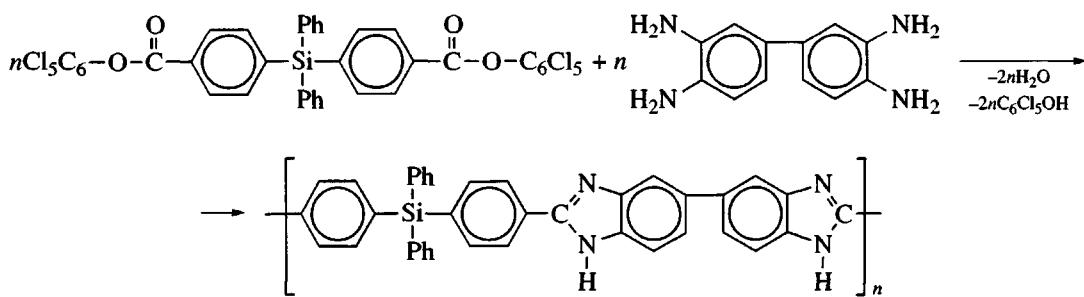
$-R-$	$\eta_{\text{лог}}$ (ДМФА, 25°C), дл/г	Temperatura, °C	
		размягчения	потери массы
$-\text{O}-$	0.44	260	—
	1.21	330	80
	0.41	—	500
	0.51	350	—

* Полимеры растворимы в ДМФА, МП, хлороформе и метиленхлориде.

В зависимости от природы остатка тетракарбоновой кислоты растворимость полимеров изменяется в ряду



Дифенилсилосодержащие полибензимидазолы с $\eta_{\text{длг}} = 0.38-0.71$ дл/г синтезированы взаимодействием дипентахлорфенилового эфира дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана с 3,3'-диаминобензидином в условиях осадительной полигетероциклизации в среде N,N-диметиланилина или N,N-диэтиланилина при температурах порядка 200°C в течение 3–11 ч [30]:



При нагревании полибензимидазола, полученного в N,N-диметиланилине и обладающего $\eta_{\text{длг}} = 0.57$ дл/г, в кипящем тетралине в течение 37 ч, его вязкость возрастила до 1.23 дл/г. Данные анализа на хлор, рассчитанные для содержания в каждой макромолекуле одной пентахлорфенильной концевой группы, свидетельствуют об увеличении при этом $M_n = (11-126) \times 10^3$ [13].

Полициклическая конденсация в среде хинолина при 235°C в течение 4–11 ч протекала гомогенно и приводила к образованию темно окрашенных полибензимидазолов с $\eta_{\text{длг}} = 0.33-0.57$ дл/г.

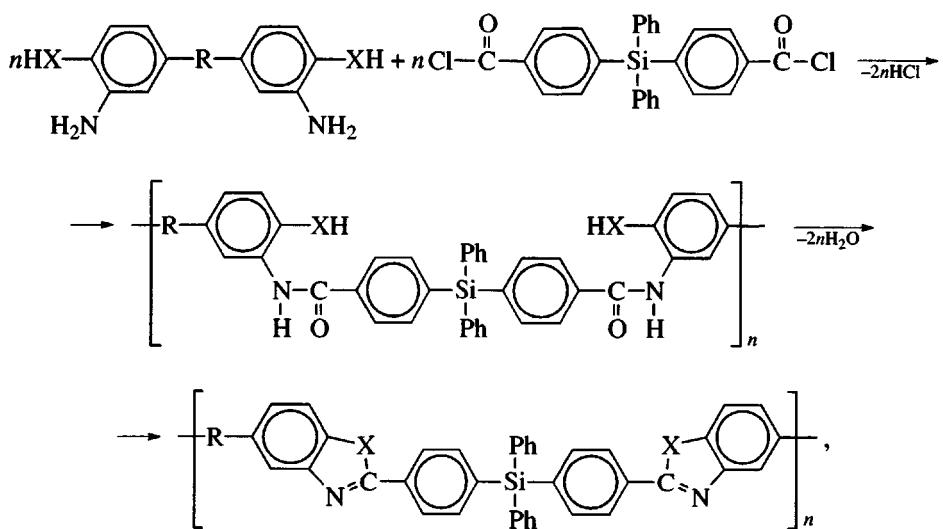
Все дифенилсилосодержащие полибензимидазолы, синтезированные в различных растворителях, полностью растворялись в ДМФА, ДМСО, DMAA и пиридине. После прогревания при 340–350°C в течение 4 ч в вакууме полимер, полученный в N,N-диметиланилине, был частично (на 30%) не растворим в этих растворителях.

Термостойкость полибензимидазолов, по данным динамического ТГА (нагревание на воздухе

со скоростью 3 град/мин), зависит от предыстории образцов [55]. Так, до температуры 400°C наименьшие потери массы претерпевал образец, прогретый в вакууме при 340–350°C.

В условиях изотермического нагревания при 300°C в течение 6 ч полибензимидазол терял 6.1% исходной массы, причем за первые 2 ч нагревания потери составляли 5.4%. Наблюданная динамика потери массы обусловлена, согласно работе [55], удалением адсорбированной воды, высококипящего растворителя и продуктов реакции конденсации по концевым группам. В процессе изотермического нагревания при 400°C в течение 6 ч полибензимидазол терял около 26% исходной массы.

Ряд дифенилсилосодержащих полибензимидазолов – полиг(Н-фенил)бензимидазолов и полибензоксазолов – был синтезирован в работах [74–76] в соответствии со схемой



где $X = -O-, -N-$; $R = -CH_2-, -C=$.



Все полибензазолы синтезированы методом двустадийной полигетероциклизации, включающим на первой стадии низкотемпературное полиамидирование в среде МП, а на второй – каталитическую полициклодегидратацию синтезированных *o*-замещенных полиамидов непосредственно в реакционных растворах с использованием в качестве катализатора HCl, выделяющегося на первой стадии процесса в качестве побочного продукта.

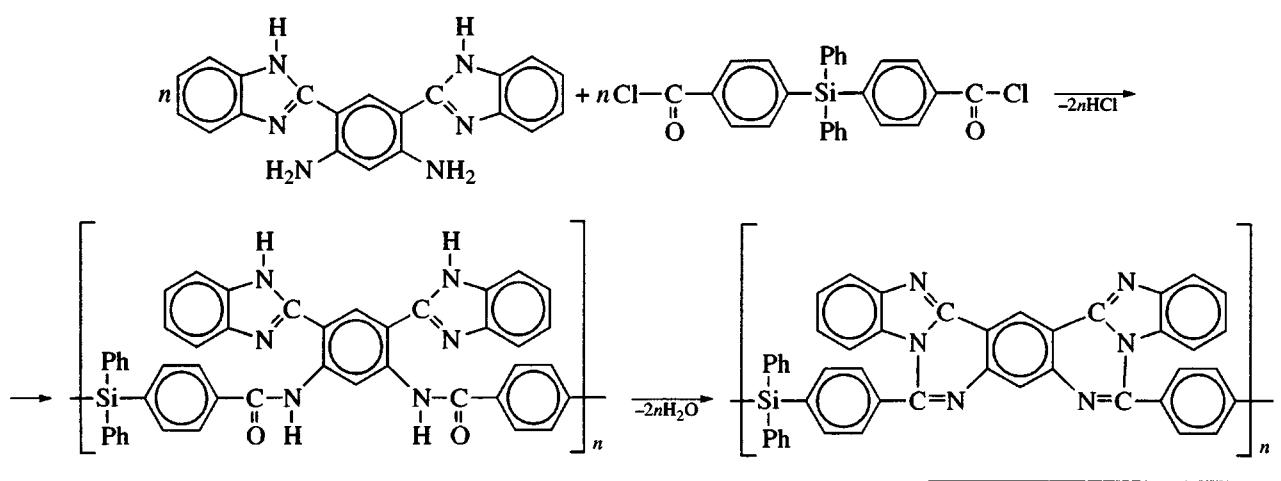
o-Замещенные полиамиды были синтезированы взаимодействием *o,o'*-дизамещенных ароматических диаминов с дихлорангидридом дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана при мольном соотношении 1.0 : 1.02, концентрации каждого из мономеров 1 моль/л, температуре поликонденсации 15–20°C и продолжительности реакции 3 ч. В этих условиях образуются сравнительно высокомолекулярные *o*-замещенные полиамиды, каталитическая полициклодегидратация которых осуществлена нагреванием реакционных растворов в токе инерного газа при 200°C в течение 5 ч. Вследствие того, что HCl катализирует не только циклизационные процессы, но и деструкцию *o*-за-

мещенных амидных групп, часть его была нейтрализована эпихлоргидрином из расчета содержания оставшегося свободного HCl 0.125 моля на звено полимера. Синтез дифенилсилилсодержащих полибензазолов протекал гомогенно от начала до конца процесса и приводил к образованию полимеров; некоторые их характеристики приведены в табл. 9.

Все синтезированные дифенилсилилсодержащие полибензазолы растворимы не только в сильных кислотах и фенольных растворителях, но и в диполярных аprotонных растворителях. По влиянию на температуры размягчения полибензазолов дифенилсилильная группировка сопоставима с простой эфирной связью, а по влиянию на температуры деструкции этих полимеров занимает промежуточное положение между простой эфирной и карбонильной группировками.

Улучшение растворимости полибензазолов при введении в них дифенилсилильных групп предопределило целесообразность распространения этого подхода на синтез “лестничных” полимеров, отличающихся высокими термическими характеристиками, но неудовлетворительной переработываемостью в изделия.

В частности, синтез “лестничных” полибенз(пирамидобензимидазолов) [77] был осуществлен в соответствии со схемой



По аналогии с полибензазолами "лестничные" полигетероарилены получали методом двустадийной катализитической полигетероциклизации:

на первой стадии проводили низкотемпературное полиамидирование в среде МП, а на второй стадии – катализитическую полигетероциклизацию

Таблица 9. Некоторые характеристики дифенилсilyлсодержащих *o*-замещенных полiamидов и полибензазолов [74]

-R-	-X-	$\eta_{\text{прив}}$ (МП, 25°C), дL/g	Растворимость*			$T_{10\%}^{**}$, °C	$T_{\text{размгч}}^{***}$, °C
			МП	ДМФА	ТХЭ-фенол		
—C=O	—O—	0.48	p	p	ч. р	480	220
—CH ₂ —	—O—	0.42	p	p	p	460	185
—C=O	—N—C ₆ H ₅	0.40	p	ч. р	p	500	230
—CH ₂ —	—N—C ₆ H ₅	0.46	p	p	p	460	200
—C=O	—O—	0.51	p	p	p	520	245
—CH ₂ —	—O—	0.57	p	p	p	485	215
—C=O	—N—C ₆ H ₅	0.52	p	p	p	520	290
—CH ₂ —	—N—C ₆ H ₅	0.44	ч. р	p	p	500	255

* р – растворим, ч. р – частично растворим.

** Температура 10%-ной потери массы, ТГА, воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин.

*** Температура размягчения по термомеханическим кривым.

образовавшегося *o*-бензимидазолзамещенного полиамида с использованием HCl в качестве катализатора [74–76]. Взаимодействие 1,3-бис-(бензимидазол-2-ил)-4,6-диаминобензола с дихлорангидридом дифенилди(*n*-карбоксифенил)силана, осуществленное так же, как и при синтезе форполимерных полибензазолов, протекало гомогенно и приводило к образованию бензимидазолзамещенного полиамида с $\eta_{\text{прив}} = 0.38$ дL/g (0.5%-ный раствор в H₂SO₄, 25°C), растворимого также в МП, DMAA, CF₃COOH. Этот полимер размягчался при 360°C и терял 10% массы при 490°C.

Циклизацию *o*-бензимидазолзамещенного полиамида проводили в реакционных растворах полимеров при 200°C. Реакция протекала с осаждением, что определило целесообразность увеличения продолжительности процесса с 6 до 10 ч. В этих условиях был получен дифенилсилилсодержащий полибензди(пирамидобензимидазол), растворимый только в серной кислоте и *m*-крезоле; $\eta_{\text{прив}} = 0.35$ дL/g (H₂SO₄, 0.5%, 25°C).

Вероятно, основным фактором воздействия дифенилсилильных группировок на *o*-бензимидазолзамещенный полиамид и продукт его поликлодегидратации является аморфизация указанных полимеров; именно поэтому дифенилсилилсодержащие бензимидазолзамещенный полиамид и полибензди(пирамидобензимидазол) растворимы значительно лучше по сравнению с полимерами, содержащими в макромолекулах простые эфирные, карбонильные и сульфоновые “шарнирные” группы.

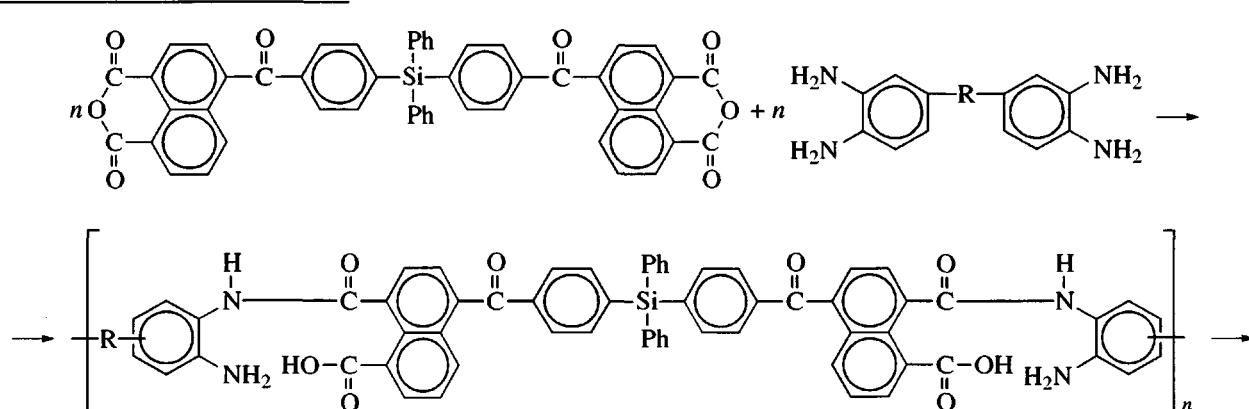
В частности, растворимость “лестничных” полигетероариленов, с высококонденсированными циклами не только в кислотных, но и в феноль-

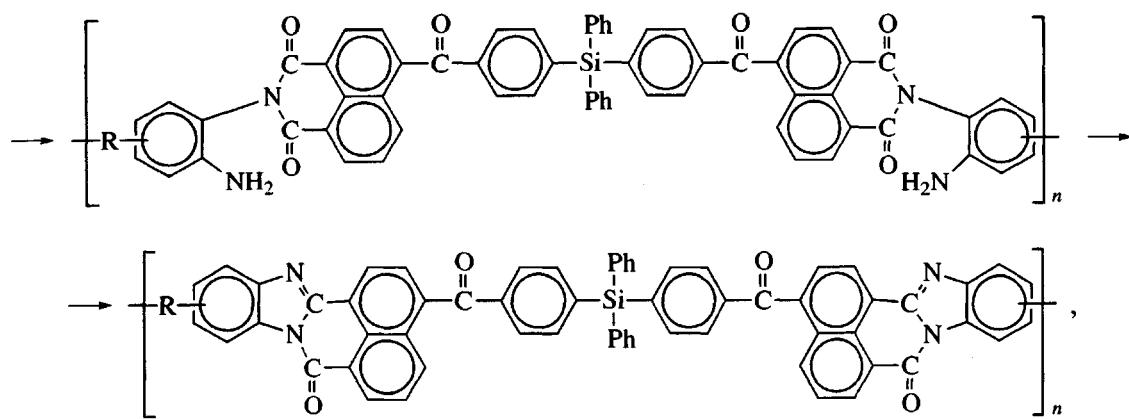
ных растворителях, является нетривиальным фактом, открывающим дополнительные пути к переработке этих полимеров.

Различие в фазовом состоянии определяет и изменение в ряду термо- и теплостойкости полимеров, полученных на основе дихлорангидридов различных ароматических дикарбоновых кислот: дифенилсилилсодержащие полимеры несколько уступают по температурам размягчения и термодеструкции аналогам, содержащим простые эфирные, карбонильные и сульфоновые группировки.

В целом дифенилсилилсодержащие “лестничные” полигетероарилены характеризуются значительно более высокой теплостойкостью, нежели аналогичные полибензазолы, что в сочетании с их растворимостью в фенольных растворителях определяет известную практическую ценность указанных полимеров. Следует, однако, отметить, что вязкостные характеристики этих полимеров слишком малы для получения на их основе материала с приемлемыми деформационно-прочностными характеристиками. Поэтому дальнейшее развитие исследований в области дифенилсилилсодержащих “лестничных” полигетероариленов было направлено на создание соответствующих полимеров на основе дифенилсилилсодержащего биснафталевого ангидрида – диангидрида 4,5-дикарбоксинафт-1-(кето-*n*-фенилен)силана.

“Лестничные” полинафтоиленбензимидазолы, содержащие дифенилсилильные группировки, были получены взаимодействием диангидрида дифенил[4,5-дикарбоксинафт-1-(кето-*n*-фенилен)]силана с бис-*o*-фенилендиамиами в соответствии со схемой [77–81]





где $\text{R} = -, -\text{O}-, -\text{CH}_2-, -\text{SO}_2-$.

Полинафтоиленбензимидазолы синтезированы с применением метода высокотемпературной

катализической полициклоконденсации в органических растворителях; взаимодействие эквимольных количеств исходных соединений осуществляли в среде *m*-крезола с использованием в ка-

Таблица 10. Некоторые характеристики полинафтоиленбензимидазолов общей формулы [81]

$-\text{R}-$	$-\text{R}'-$	$\eta_{\text{прив.}}$ (H_2SO_4 , 25°C), дл/г	Растворимость*				$T_{10\%}^{**}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{размгч}}^{***}, ^\circ\text{C}$
			H_2SO_4	<i>m</i> -крезол	TXЭ-фенол	МП		
-	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	1.03	p	p	p	н. р	560	420
SO_2^-	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	0.74	p	p	p	н. р	550	400
$-\text{CH}_2-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	1.24	p	p	p	н. р	530	350
$-\text{O}-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	1.57	p	p	p	н. р	550	375
$-\text{O}-$	CF_3	1.80	p	p	p	н. р	545	360
$-\text{O}-$	$-\text{C}-\text{CF}_3$	1.0	p	p	p	н. р	550	345
$-\text{O}-$	$=\text{O}$	1.40	p	p	p	н. р	20	355
$-\text{O}-$	$-\text{SO}_2^-$	1.35	p	p	p	н. р	525	375

* p – растворим, н. р – нерастворим.

** Температура 10%-ной потери массы, ТГА, воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин.

*** Температура размягчения по термомеханическим кривым.

чество катализатора бензойной кислоты при температуре 170°C в течение 10 ч. Все реакции синтеза полинафтоиленбензимидазолов протекали гомогенно и приводили к образованию полимеров, основные характеристики которых приведены в табл. 10.

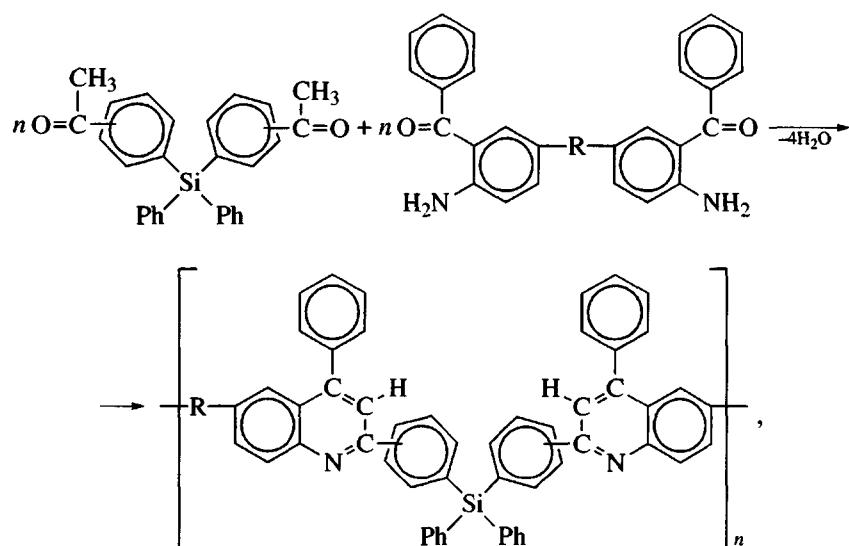
По растворимости дифенилсилилсодержащие полинафтоиленбензимидазолы количественно, но не качественно превосходят полинафтоиленбензимидазолы на основе других ароилен-биснафталевых ангидридов (табл. 10), описанных ранее [82].

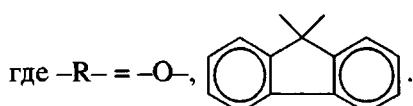
Сопоставительный анализ тепло- и термостойкости полинафтоиленбензимидазолов на основе диангидрида дифенилди[4,5-дикарбокси-нафт-1-(кето-*n*-фенилен)]силана и различных бис-*o*-фенилендиаминов показал, что в этом ряду соблюдаются известные соотношения между природой "шарнирной" группы R и термическими характеристиками полимеров [83]. С другой стороны, в случае полинафтоиленбензимидазолов на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и различных ароилен-биснафталевых ангидридов наблюдаются отклонения от найденных при изучении полибензазолов закономерностей (табл. 10). Так, полинафтоиленбензимидазол, содержащий дифенилсилильные группировки, обладал более высокой термостойкостью по сравнению с аналогичными полимерами, содержащими простые эфирные и карбонильные группы. Наиболее вероятной причиной отклонения от ранее

найденной зависимости является различие в "изомерной разнозвенности" систем, т.е. в разном содержании в них тех или иных изомеров. Сопоставление термических характеристик дифенилсилилсодержащего полинафтоиленбензимидазола с соответствующими характеристиками его гексафторизопропилиденсодержащего аналога (отметим, что гексафторизопропилиденовые группы, аналогично дифенилсилильным, относятся к структурным элементам, приводящим к повышению растворимости полимеров) показало (табл. 10), что дифенилсилилсодержащий полинафтоиленбензимидазол характеризуется несколько большими термо- и теплостойкостью.

Сочетание в полинафтоиленбензимидазоле на основе диангидрида дифенилди[4,5-дикарбокси-нафт-1-(кето-*n*-фенилен)]силана и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида высоких вязкостных и термических характеристик с растворимостью в органических растворителях определило практический интерес к этому полимеру. Пленки, отлитые из его растворов в *m*-крезоле или смеси ТХЭ : фенол (3 : 1), обладали при 25°C разрывной прочностью 92 МПа и разрывным удлинением 10%; прочностные характеристики пленок сохранились на приемлемом уровне до 325°C.

Еще одним классом полимеров, подвергнутых модификации путем введения в них тетрафенилсилильных фрагментов, являются полихинолины [38]. Эти полимеры были получены по реакции Фридлендера, катализируемой кислотами





Полученные полихинолины обладают лучшей растворимостью по сравнению с известными аналогичными полимерами [84–89], практически не уступая последним по тепло- и термостойкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ди- и тетрафункциональные соединения с ди- и тетрафенилсилильными группировками получены в результате взаимодействия дихлордифенилсилана с литийорганическими соединениями, содержащими различные функциональные группы, с последующими (при необходимости) превращениями этих групп.

Синтезированные мономеры были использованы для получения простых и сложных полиэфиров, полиамидов, полигидразидов, поли-1,3,4-оксадиазолов, поли-4-фенил-1,2,4-триазолов, полииimidов, полибензазолов, полинафтоилиденбензимидазолов. Полимеры синтезировали межфазной поликонденсацией, высокотемпературной поликонденсацией в растворе и расплаве и восстановительной полигетероциклизацией.

Разработанные ди- и тетрафенилсилильные полимеры сочетают высокие термические характеристики с улучшенной растворимостью в органических растворителях. Некоторые из синтезированных полимеров представляют потенциальный интерес в качестве материалов для электроники, микроэлектроники, мембранный техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.
2. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
3. Виноградова С.В., Васнецов В.А. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000.
4. Cassidy P.E. Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker, 1980.
5. Critchley J.P., Wright W.W. Heat-Resistant Polymers. New York: Plenum Press, 1983.
6. Русанов А.Л., Тугуши Д.С., Коршак В.В. Успехи химии полигетероариленов. Тбилиси: ТГУ, 1988.
7. Luise R.R. Applications of High Temperature Polymers. Boston: CRD Press Inc., 1996.
8. Yoda N., Hiramoto H. // J. Macromol. Sci. A. 1984. V. 21. № 13–14. P. 1641.
9. Schlak B.M. // Plast. World. 1986. V. 44. № 9. P. 62.
10. Mayadas A.F. // Polym. News. 1987. V. 12. № 5. P. 135.
11. Bui A., Farence J., Segui Y. // Rev. Phys. Appl. 1986. V. 21. № 11. P. 659.
12. Economy J. // Contemp. Top. Polym. 1982. V. 5. P. 351.
13. Segal C.L. // Polymers in Space Research / Ed. by Shen M., Kelley F.N. New York: Marcel Dekker, 1970.
14. St. Clair T.L., St. Clair A.K., Smith E.N. // Structure-Solubility Relationships in Polymers/Ed. by Harris F.W., Seymour R.B. New York; San-Francisco; London: Acad. Press, 1977. P. 199.
15. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1983. Т. 32. № 5. С. 812.
16. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
17. Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S. // J. Macromol. Sci., Revs. 1974. V. 11. № 1. P. 45.
18. Коршак В.В., Русанов А.Л., Батиров И. Новое в области термостойких полииimidов. Душанбе: Дониш, 1986.
19. Коршак В.В., Кнуянц И.Л., Русанов А.Л., Лившиц Б.Р. // Успехи химии. 1987. Т. 55. № 3. С. 489.
20. Cassidy P.E., Aminabhavi T.M., Farley J.M. // J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. Phys. 1989. V. 29. № 2–3. P. 365.
21. Bruma M., Fitch J.W., Cassidy P.E. // J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 36. № 1. P. 119.
22. Cassidy P.E. // J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem. Phys. C. 1994. V. 34. № 1. P. 1.
23. Appel W.K., Blech B.A., Stoble M. // Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications/Ed. by Banks P.E. New York: Plenum Press, 1994. P. 413.
24. Kendrick T.C., Parbhoo B., White J.W. // The Chemistry of Organic Silicon Compounds/Ed. by Patai S., Rappoport Z. New York: Wiley, 1989. P. II. P. 1289.
25. Thames S.F., Panjwani K.G. // J. Inorgan. Organomet. Chem. 1996. V. 6. № 1. P. 59.
26. Bruma M., Schulz B. // J. Macromol. Sci., Revs. 2001. V. 41. № 1–2. P. 1.

27. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002.
28. Speck S.B. // Org. Chem. 1953. V. 18. № 12. P. 1989.
29. Maienthal M., Hellmann M., Haber C.P., Hymo L.A., Carpenter S., Carr A.J. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 24. P. 6392.
30. Nagy-Covacs H., Delman A.D., Simms B.B. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 8. P. 2103.
31. Ghatge N.D., Jadhav J.Y. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1984. V. 14. № 1. P. 83.
32. Pratt J.R., Thames S.F. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 25. P. 4271.
33. Pratt J.R., Massey W.D., Pinkerton F.H., Thames S.F. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. № 8. P. 1090.
34. Pant B. C., Davidson W. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 36. № 2. P. 295.
35. Чурочкина Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1972.
36. Nagy-Covacs H., Delman A.D., Simms B.B. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 4. P. 869.
37. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Едлинский З.Я., Хананашили Л.М., Булычева Е.Г., Буцхрикидзе Б.А., Кипиани Л.Г. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 1. С. 115.
- Б138. Concilio S., Pfister P.M., Tirelli N., Kocher C., Suter U.W. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 11. P. 3607.
39. Егорочкин А.Н., Разуваев Г.А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 9. С. 1480.
40. Hopf H., Egli R. // Kunststoffe-Plastics. 1959. V. 6. № 7. P. 443.
41. Laita Z., Weigl L., Slava Z. Pat. 156755 Czech. 1975.
42. Asakawa S., Saito Y., Ito Y. Pat. 5840127 Jpn. 1983.
43. Saegusa Y., Oshiumi H., Nakamura S. // First Pacific Polymer Conference. Preprints. 1989. P. 373.
44. Curry J.E., Byrd J.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1965. V. 9. № 1. P. 295.
45. Dunnawant W.R., Markle R.A., Stickney P.B., Curry J.E., Byrd J.D. // J. Polym. Sci. A. 1967. V. 1. № 5. P. 707.
46. Saegusa Y., Kato T., Oshiumi H., Nakamura S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 6. P. 1401.
47. Colvin E.W. Silicon Reagents in Organic Synthesis. London: Academic, 1988.
48. Tagle L.H., Diaz F.R., Nunez M., Canario F. // Int. J. Polymeric Mater. 2001. V. 3. № 1. P. 1.
49. Tagle L.H., Diaz F.R., Vega J.C., Valenzuela P. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. P. 407.
50. Tagle L.H., Diaz F.R., Opazo A. // Bol. Soc. Chil. Quim. 2001. V. 46. № 3. P. 287.
51. Tagle L.H., Vega J.C., Diaz F.R., Radic D., Gargallo L., Valenzuela P. // J. Macromol. Sci., A. 2000. V. 37. № 9. P. 997.
52. Tagle L.H. // Macromol. Symp. Int. 2003. V. 199. P. 499.
53. Вознесенская Н.Н., Браз Г.И., Якубович А.Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1822.
54. Delman A.D., Stein A.A., Simms B.B. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 1. P. 147.
55. Delman A.D., Nagy-Covacs H., Simms B.B. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 8. P. 2117.
56. Nagy-Covacs H., Delman A.D., Simms B.B. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 5. P. 1081.
57. Brown G.P., Hill J.A., Murphy C.B. // J. Polym. Sci. 1961. P. 419.
58. Pratt J.R., Johnston N.J. // Polym. Eng Sci. 1976. V. 16. № 5. P. 309.
59. Dine-Hart R.A., Wright W.W. // Makromol. Chem. 1972. B. 153. S. 237.
60. Ghatge N.D., Jadhav J.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 7. P. 1565.
61. Jadhav J.Y., Chavan N.N., Ghatge N.D. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 10. P. 1009.
62. Bruma M., Schulz B., Kornick T., Stiller B., Belomoina N., Mercer F. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. P. 1253.
63. Guidotti V., Johnston N.J. // J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., Div. Polym. Chem. 1974. V. 15. № 1. P. 570.
64. Tagle L.H., Diaz F.R., Radic D., Opazo A., Espinosa J.M. // J. Inorgan. Organomet. Polym. 2000. V. 10. № 2. P. 73.
65. Jadhav A.S., Maldar N.N., Shlinde B.M., Vernekar S.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 2. P. 147.
66. Ghatge N.D., Jadhav A.S., Shlinde B.M., Misra B.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 1. P. 103.
67. Sava I., Schulz B., Zhu S., Bruma M. // High Perform. Polym. 1995. V. 7. № 4. P. 493.
68. Hamciuk E., Bruma M., Kopnick T., Kaminorz Y., Schulz B. // Polymer. 2001. V. 42. № 5. P. 1809.
69. Jadhav J.Y. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 7. P. 457.

70. Edwards W.M. Pat. 3179634 USA. 1965.
71. Kreuz J.A. Pat. 3413267 USA. 1968.
72. Breed L.W., Wiley J.C. // *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.* 1976. V. 14. № 1. P. 83.
73. Ghatge N.D., Jadhav J.Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. № 11. P. 3055.
74. Коршак В.В., Хананашивили Л.М., Русанов А.Л., Буцхрикадзе Б.А., Какауридзе Р.Г., Кипиани Л.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 315.
75. Коршак В.В., Русанов А.Л., Хананашивили Л.М., Буцхрикадзе Б.А., Кипиани Л.Г. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и технологии кремнийорганических соединений. Рига, 1986. С. 97.
76. Korshak V.V., Rusanov A.L., Fidler S.Kh., Margalitadze Yu.N., Kakauridze R.G., Shalikiani M.O., Vakhtangishvili L.V. // Abstrs. 31 IUPAC Macromolecular Symposium. Merseburg, GDR. Microsymposium I. 1987. P. 203.
77. Буцхрикадзе Б.А., Кипиани Л.Г. // Тез. докл. XXII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Алма-Ата, 1985. С. 94.
78. Коршак В.В., Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Шифрина З.Б., Берлин А.М., Шаликани М.О., Буцхрикадзе Б.А., Единский З., Паливода А. // Программа XI Междунар. микросимпозиума "Поликонденсация". Прага, 1987. № А-7.
79. Korshak V.V., Rusanov A.L., Shalikiani M.O., Shifrina Z.B., Berlin A.M., Bulycheva E.G., Butskhrikidze B.A., Yedlinski Z., Palivoda A. // Abstrs. 31 IUPAC Macromolecular Symposium. Merseburg, GDR. Microsymposium VII. 1987. P. 187.
80. Korshak V.V., Bulycheva E.G., Shifrina Z.B., Berlin A.M., Rusanov A.L., Shalikiani M.A., Butskhrikidze B.A., Mironov G.S., Moskvichev Yu.A., Timoshenko G.N., Titov V.I., Yedlinski Z., Palivoda A. // *Acta Polymerica*. 1988. B. 39. № 8. S. 460.
81. Bulycheva E.G., Prigozhina M.P., Vinogradova S.V., Yedlinski Z., Palivoda A., Rusanov A.L., Ponomarev I.I. // *Acta Polymerica*. 1991. B. 42. № 2-3. S. 63.
82. Русанов А.Л. // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 4. С. 127.
83. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
84. Wolfe J.F., Stille J.K. // *Macromolecules*. 1976. V. 9. № 3. P. 489.
85. Stille J.K. // *Pure Appl. Chem.* 1978. V. 50. № 2. P. 273.
86. Beever W.H., Stille J.K. // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1978. V. 65. P. 41.
87. Zimmermann E.K., Stille J.K. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 3. P. 321.
88. Beever W.H., Stille J.K. // *Macromolecules*. 1979. V. 12. № 6. P. 1033.
89. Norris S.O., Stille J.K. // *Macromolecules*. 1981. V. 9. № 3. P. 496.

Di- and Tetraphenylsilyl-Containing Heterochain and Heterocyclic Polymers

M. Bruma*, A. L. Rusanov**, and N. M. Belomoina**

*Institute of Macromolecular Chemistry,
Allee Ghica Voda, 41 A, 6600 Iasi, Romania

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Methods of preparing di- and tetraphenylsilyl-containing di- and tetrafunctional compounds using dichlorodiphenylsilane as a starting compound are considered. Based on these monomers, di- and tetraphenylsilyl-containing polymers, namely, polyesters, polyamides, polyhydrazides, and poly(1,3,4-oxadiazoles), poly(4-phenyl-1,2,4-triazoles), polyimides, polybenzazoles, and poly(naphthylenebenzimidazoles), were synthesized. The said polymers are of interest as materials for electronics, microelectronics, and membrane technology.