

УДК 541.64:547.5

## ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2005 г. И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон

Волгоградский государственный технический университет  
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28

Обобщены данные по синтезу, свойствам и направлениям практического использования полимеров на основе производных адамантана, полученных методами полимеризации и поликонденсации. Выявлен ряд специфических особенностей, проявляющихся как на стадии синтеза адамантансодержащих полимеров, так и при исследовании их свойств. Показано, что многие полимеры, имеющие в своей структуре фрагменты адамантана, обладают целым рядом улучшенных эксплуатационных характеристик, таких как термо-, светостойкость, гидролитическая устойчивость, пониженная диэлектрическая проницаемость и других.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка синтетических методов получения адамантана (В. Прелог, 1941 г.; П. Шлейер, 1964 г.; А.Ф. Платэ, 1961 г.; А. Шнайдер, 1964 г.; Е.И. Багрий, 1968 г.) позволила исследователям приобрести уникальное соединение: трициклический углеводород, атомы углерода в котором расположены в такой же последовательности, как и в кристаллической решетке алмаза. Симметричное строение молекулы адамантана, где валентные углы близки к тетраэдрическому, а средняя длина σ-связей C–C лежит в пределах 1.517–1.532 Å, обуславливает его высокую компактность при сравнительно большой молекулярной массе. Поэтому неудивительно, что указанное соединение вызвало большой интерес у специалистов, работающих в области органического синтеза и высокомолекулярных соединений.

Первые сведения о полимерах, содержащих в своей структуре фрагменты адамантана, появились в научной литературе около 40 лет назад. Обзор, связанный с анализом опубликованных исследований в области синтеза и изучения свойств адамантансодержащих полимеров, был сделан А.П. Хардиным и С.С. Радченко в 1982 г. [1]. К настоящему времени синтезировано множество таких полимеров самых различных классов.

E-mail: phanchem@vstu.ru (Орлинсон Борис Семенович).

Введение в состав макромолекул фрагментов адамантана приводит к существенному увеличению поверхностной твердости, истираемости, химической и светостойкости, в ряде случаев повышенных прочностных характеристик изделий, а также термоокислительной устойчивости.

В синтезе адамантансодержащих полимеров используют разнообразные производные адамантана: непредельные соединения, диолы, диамины, дикарбоновые кислоты и другие.

В настоящем обзоре проведен анализ результатов исследований в области синтеза и изучения свойств адамантансодержащих полимеров, полученных методами полимеризации и поликонденсации.

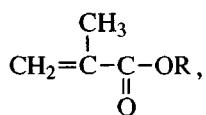
### АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

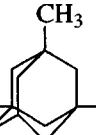
*Полиадамантилметакрилаты,  
алкил(адамантил)полишитаконы*

Адамантансодержащие полиакрилаты и полиметакрилаты были синтезированы полимеризацией соответствующих мономеров [2–5]. Они обладали повышенной температурой стеклования, поверхностной твердостью ( $T_c$  до 225°C, поверхностная твердость по Шору до 83 ед.), однако не отличались высокой механической прочностью при достаточно высокой молекулярной массе ( $M_n$  до  $9 \times 10^5$ ). Наличие в структуре таких полимеров объемных фрагментов адамантана препятствует

плотной упаковке макромолекул. Так, например, коэффициенты упаковки поли-1-адамантилметакрилата и поли-2-адамантилметакрилата составляли 0.640 и 0.636 соответственно в сравнении с полиалкилметакрилатами, для которых эта величина в среднем имела значения порядка 0.680 [6]. С другой стороны, величина показателя преломления блочного образца поли-1-адамантилметакрилата равна 1.514, а полиметилакрилата – 1.492. Такое необычное, антибатное соотношение этих характеристик нельзя объяснить и с точки зрения различий в плотности указанных полимеров, которая для них соответственно изменяется от 1.093 до 1.190 [7].

Исследование кинетики радикальной полимеризации в растворе метакриловых эфиров 1-адамантана (1) и 3,5-диметил-1-адамантана (2) в сравнении с другими метакрилатами общей формулы [8]



где  $\text{R} =$   (1),  (2),  $-\text{CH}_3$  (3),  (4),  (5), показало, что порядок

реакции по мономеру 1 составил 1.15, по-видимому, вследствие повышения вязкости реакционной массы [9, 10]; при этом уменьшается скорость обрыва цепи и увеличивается скорость роста цепи. Отмечено, что рост среднечисленной степени полимеризации  $P_n$  не является результатом повышения скорости инициирования. Исследование кинетики сополимеризации стирола с соединением 1 в сравнении с мономером 3 выявило несколько более высокую реакционноспособность соединения 1 по отношению к полистирольному радикалу ( $r_2 : r_1 = 1.1$ ). Константа скорости взаимодействия мономера 1 с полиметакриловым радикалом более чем в три раза выше по сравнению с метилметакрилатом. Следовательно, полимеризационная активность мономера 1 несколько выше, чем соединения 3. Однако объяснить высокую реакционную способность мономера 1 только уменьшением скорости обрыва цепи невозможно [11–14].

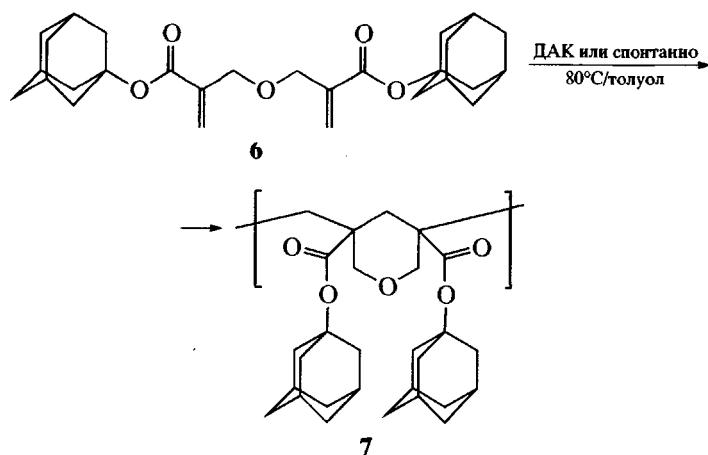
Авторы [8] высказали предположение, что скорость обрыва цепи существенно понижается в случае мономеров 1 и 2 за счет значительного стерического эффекта заместителя в эфирном фрагменте (адамантильного радикала), т.е. подвижности сегмента с радикальным центром. О пониженной гибкости полимерных цепей полиадамантилметакрилатов по сравнению с полиметилметакрилатом и другими алкилметакрилатами также свидетельствуют результаты исследования гидродинамических и термических свойств таких полимеров [15, 16].

Радикальная полимеризация мономеров 1 и 2 приводит к образованию преимущественно синдиотактического полимера в отличие от полимеризации в тех же условиях соединения 3 (по данным ЭПР и спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) [8].

Исследование термических свойств синтезированных полиадамантилметакрилатов [8] показало (по данным ДСК), что полимер на основе 1 нетермопластичен и горит без размягчения. Введение двух метильных групп в узловые положения ядра адамантана (мономер 2) вызывает понижение температуры стеклования соответствующего полимера ( $T_g = 194^\circ\text{C}$ ), по-видимому, за счет внесения некоторой разупорядоченности в высоко-симметричное компактное ядро адамантана. Увеличение содержания фрагментов мономера 1 в сополимерах со стиролом и метилметакрилатом способствует возрастанию температуры стеклования соответственно от 100 и  $125^\circ\text{C}$  до  $225^\circ\text{C}$  и выше.

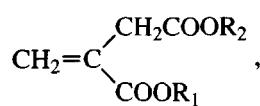
Более высокая термостойкость полиадамантилметакрилатов (температура начала разложения  $254^\circ\text{C}$ ) по сравнению с поли-*трет*-алкилметакрилатами [8, 17–19], очевидно, связана с тем, что термодеструкция *трет*-алкиловых эфиров выше  $200^\circ\text{C}$  сопровождается выделением соответствующих олефинов; образование же адамантана термодинамически маловероятно [20–22]. Наличие объемных адамантильных радикалов в боковых цепях макромолекул полимеров приводит к повышению как их термостойкости, так и растворимости.

Радикальной циклополимеризацией эфирных димеров адамантолового эфира метакриловой кислоты получены соответствующие циклополимеры по схеме [23]



Было показано, что процесс внутримолекулярной циклополимеризации адамантанилметакриловых эфиров является в данном случае преобладающим (содержание циклической фракции находится в пределах от 90 до 100%). Полученные циклополимеры типа 7 обладают высокой молекулярной массой ( $M_n = 4.0 \times 10^4$ ,  $M_w = 2.9 \times 10^5$ ), степень завершенности реакции достигала 87%. По данным ДСК и ТГА, температура стеклования и начала термодеструкции составляла соответственно 260 и 335°C, что превосходит по этим характеристикам известные полиалкилметакрилаты. Также необходимо отметить, что полимеры 7 растворяются в органических растворителях.

В литературе широко представлены результаты исследования полиикаконов [24–38], в том числе полученных радикальной полимеризацией в массе и в растворе алкил(адамантанил)итаконатов следующей структуры [38]:



где  $R_1 = \text{Ad}$ , DMAAd, Me, Me, *i*-Pr, *i*-Pr, Ad, DMAAd, Ad, DMAAd, Me\*, *i*-Pr\*;  $R_2 = \text{Ad}$ , DMAAd, Ad, DMAAd, Ad, DMAAd, Me, Me, *i*-Pr, *i*-Pr, Me\*, *i*-Pr\*; \* – для

сравнения;  $\text{Ad} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ; DMAAd =  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ .

Большинство синтезированных полимеров получено с  $M_n > 10^4$ . Отмечено доминирующее влияние на реакционную способность объемного заместителя  $R_1$  в эфирной группе. Такие полимеры обладают повышенной термо- и теплостойкостью. Например, по данным ДСК, адамантаносодержащие полиикаконаты имеют температуру стеклования от 158 до 197°C, тогда как диметил- или длизопропилитаконаты 95 и 88°C соответственно. Термодеструкция в атмосфере азота для этих же полимеров начинается при 264–299, 258 и 238°C [38].

Следовательно, введение в структуру метакрилатов и итаконатов фрагментов адамантана позволяет не только повысить термические характеристики полимеров на их основе по сравнению с неадамантантированными аналогами, но и влияет на реакционную способность исходных мономеров, ММ и микроструктуру образующихся полимеров.

#### *Полиадамантанилмалеимиды и полиадамантанилфумараты*

N-Замещенные малеимиды, как и производные фумаровой кислоты, известны как легко полимеризующиеся мономеры, несмотря на наличие в положении 1,2-дизамещенных этиленовых фрагментов [39–45]. Была предпринята попытка синтезировать поли(ди-1-адамантанилфумараты) радикальной полимеризацией в массе и в растворе [46]. Однако, как известно, 1,2-дизамещенные этилены полимеризуются с трудом вследствие стерических препятствий при росте цепи [47].

Поэтому образование указанных полимеров с низкой ММ ( $[\eta] < 0.16$  дL/g) подтвердило данное положение. По результатам ТГА, до температуры ниже 290°C не наблюдалось потери массы полученного полимера, однако его практическое использование лимитируется низкой ММ. Полимеризационная активность N-замещенных малеимидов, выход и ММ полимеров существенно зависят от структуры N-заместителей. Так, при наличии *n*-алкильных заместителей образуются полимеры с хорошим выходом и ММ, а в случае *тремт*-алкильных заместителей значительно уменьшаются скорость полимеризации, ММ полимеров и выход [45].

Исследование радикальной полимеризации N-1-адамантилмалеимида и N-1-диамантилмалеимида в массе и в растворе в присутствии инициатора ДАК в интервале 60–80°C показало, что максимальный выход полимеров и  $M_n$  составляет соответственно 55.8, 10.2% и 9490, 1860 [48]. Столь низкие значения ММ образующихся полимеров свидетельствуют о существенных стericеских препятствиях (особенно в случаях диаманта), затрудняющих рост макромолекул.

Полученные полимеры обладают термо- и теплостойкостью на уровне поли-N-фенилмалеимидов [39].

По-видимому, для синтеза адамантансодержащих поли-N-малеимидов с более высокими значениями ММ в качестве исходных мономеров нужно использовать амины ряда адамантана, в которых аминогруппа отделена от ядра адамантана двумя или более метиленовыми группами. Это позволит существенно понизить степень экранирования 1,2-дизамещенных этиленовых фрагментов, повысить реакционную способность мономеров и увеличить ММ образующихся полимеров.

#### *Полиэтиниладамантаны и поливиниладамантаны*

Первые сведения о синтезе этиниладамантанов появились в литературе в 1962 г. [49]. Перспективность исследований в этом направлении была показана в работах [50, 51]. Интерес к таким полимерам вызван прежде всего их совместимостью с углеродными волокнами и возможностью получения после пиролиза таких композицион-

ных материалов с улучшенными прочностными характеристиками. Кроме этого, можно было ожидать, что полимеры, макромолекулы которых состоят в основном из фрагментов адамантана, будут наряду с повышенной термостабильностью обладать и низкой диэлектрической проницаемостью.

Полимеризация 1,3-диэтиниладамантана при 230–320°C приводит к образованию сплющенного полимера, который не теряет массу при прогревании на воздухе до 470°C [52]. Попытка заполимеризовать 1-этиниладамантан в идентичных условиях к успеху не привела. Однако при сополимеризации 1,3-диэтиниладамантана с 1-этиниладамантаном в мольном соотношении 4 : 1 удается ввести в структуру сополимера до 47% 1-этиниладамантана [52].

На основе этинилпроизводных адамантана, 1,3-диметиладамантана, 1,3-диамантана и 1,1'-бисадамантана, содержащих до трех этинильных групп в различных узловых положениях полициклических ядер, термической полимеризацией в массе при 250–280°C синтезированы соответствующие полимеры [53].

Диэтинилдиадамантаны дают гомополимеры или сополимеры с более высокой термостойкостью по сравнению с диэтиниладамантанами. Смесь 1,4- и 1,6- или 1,4- и 4,9-изомеров диэтинилдиадамантана полимеризуется при более низких температурах за счет уменьшения температуры плавления реакционной массы; образующиеся сополимеры начинают деструктировать при 500–520°C. Этиниладамантаны и этинилдиадамантаны также полимеризуются при температурах выше 180°C в присутствии металлических и каркасных катализаторов, таких как Pd(II)-*bis*-(бензонитрил)хлорид, ацетилацетонат Ni(II) и другие.

Олигомеризация 1,3-диэтиниладамантана в присутствии палладиевого катализатора сопровождается образованием бензольных колец, соединяющих между собой ядра адамантана [52]. Этот результат согласуется с известной тенденцией ацетиленовых групп циклизоваться в присутствии указанных катализаторов [54, 55]. Термическое отверждение таких олигомеров при постепенном подъеме температуры до 320°C позволяет получить поли-1,3-диэтиниладамантан.

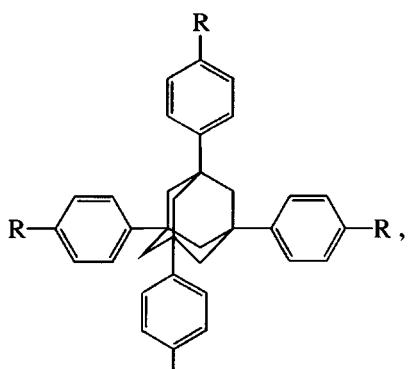
Исследование изотермического старения на воздухе при 315°C поли-1,3-диэтиниладамантана в сравнении с ароматическим поли-4,4'-бис-(3-этинилфенокси)дифенилсульфоном показало более высокую термоокислительную устойчивость адамантансодержащего полимера (уменьшение массы составляет 8 и 12% соответственно [56]).

Результаты ДСК поли-1,3-диэтиниладамантана в интервале 25–450°C не выявили температурных переходов, однако по данным динамического механического термического анализа (ДМТА) температура стеклования этого полимера составляет 260°C [52].

Следует также отметить, что плотность образующегося полимера 1.08 г/см<sup>3</sup>, т.е. почти такая же, как у адамантана (1.09 г/см<sup>3</sup>). Кроме этого, данные спектроскопии ИК, ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C показывают образование линейных полиеновых структур (на стадии термической олигомеризации), содержащих ядра адамантана с концевыми ацетиленовыми группами в соответствии с известным механизмом полимеризации ароматических ацетиленов [57, 58].

Поли-1,3-диэтиниладамантан обладает низким влагопоглощением: при экспозиции в воде в течение 30 дней при 70°C его масса возрастает лишь на 0.7%; он незначительно увеличивает массу в ДМФА и ДМСО при 20°C – на 1.4 и 0.5% соответственно.

Термической полимеризацией в массе получены сшитые полимеры на основе ацетилензамещенных тетрафениладамантанов общей формулы [59]



где R = –C≡CH (8) и –C≡C— (9).

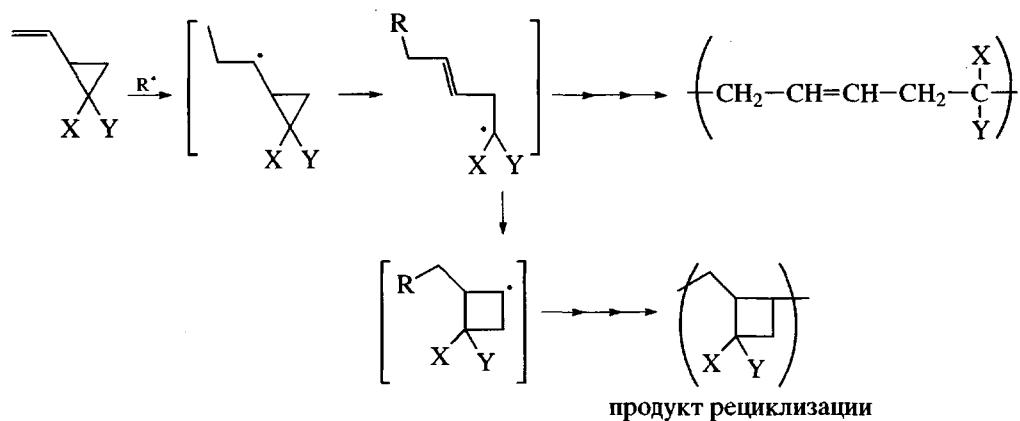
Ступенчатое отверждение соединения 8 завершается при 300°C, при этом исчезают свободные ацетиленовые группы, которые в процессе циклотримеризации [60, 61] дают ароматические структуры. Начало термоокислительной деструкции такого полимера наблюдается при 450°C (ТГА на воздухе).

Для отверждения дизамещенного ацетиленового мономера 9 требуются более высокие температуры (до 400°C). При этом термоокислительная деструкция начинается при 490°C (ТГА на воздухе), что является убедительным свидетельством в пользу более высокой термической устойчивости полимеров, полученных на основе мономеров, содержащих дифенилацетиленовые фрагменты, по сравнению с монофенилацетиленовыми производными.

В последнее время становится актуальной проблема разработки мономеров, увеличивающих свой первоначальный объем в процессе полимеризации. Известно, что при полимеризации циклических мономеров по сравнению с виниловыми усадка уменьшается. Винилцикло-пропан, например, при радикальной полимеризации с раскрытием цикла образует относительно высокомолекулярный полимер, однако усадка наблюдается [62–69]. При полимеризации 1,1-бис-(феноксикарбонил)-2-винилциклооптана (10) обнаружен эффект расширения полимера. При полимеризации в растворе при 120°C объем увеличивается на 1.28%, а в условиях блочной полимеризации при 60°C – на 6.77% [70].

Полимеризацией 1,1-бис-[(1-адамантилокси)карбонил]-2-винилциклооптана (11) в присутствии ДАК или ди-*трет*-бутилпероксида получен расширяющийся на 4.5% полимер с  $M_n$  до  $5.1 \times 10^4$  и выходом до 96%, причем его растворимость была выше, чем у полимера на основе 10 [71].

Полимеризация винилциклооптанов может идти как по пути формирования линейных 1,5-аддуктов, так и в направлении рецикллизации [71]



Здесь  $X = Y = \text{COOPh}$  (10);  $X = Y = \text{COO(1-Ad)}$  (11);  $X, Y = \text{H, Cl, COOEt, CN, Ph, OR}$  (12). Однако в случае соединений 10 и 11 идет образование исключительно линейного полимера (на стадии формирования олигомеров).

Исследование термических свойств полимеров на основе 11 и 12 выявило существенное различие их температур стеклования: 24 и 76°C соответственно.

Проведение расчета структур мономера 11 и полимера на его основе с оптимизацией их геометрии методом РМ3 показало, что более стабильный конформер (теплота образования  $-674.57$  кДж/моль, расстояние между 1 и 1'-углеродными атомами адамантильных ядер  $4.74\text{ \AA}$ ) дает при полимеризации наиболее энергетически выгодную конформацию (теплота образования  $-1330.42$  кДж/моль). При этом расстояние между 1 и 1'-углеродными атомами в полимере возрастает до  $5.60\text{ \AA}$ , что приводит к увеличению его свободного объема.

Исследование кинетики радикальной полимеризации мономера 11 в бензole при  $50-70^\circ\text{C}$  в присутствии ДАК выявило [71] высокую скорость процесса на стадии образования циклического радикала и необходимость учета ее влияния на суммарную кинетическую картину. Экспериментально полученное уравнение для скорости реакции полимеризации соединения 11 выглядит следующим образом:

$$v_p = k[\text{ДАК}]^{0.25}[11]^{1.2}$$

Следовательно, радикальной полимеризацией можно получать с хорошим выходом расширяющийся полимер на основе 11, причем объемные

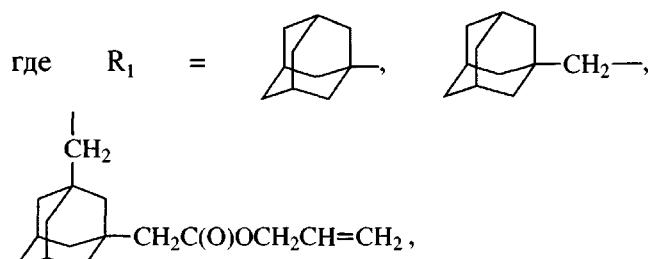
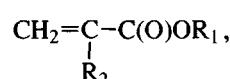
адамантилэфирные группы не позволяют идти побочному процессу рециклизации вследствие стерических препятствий.

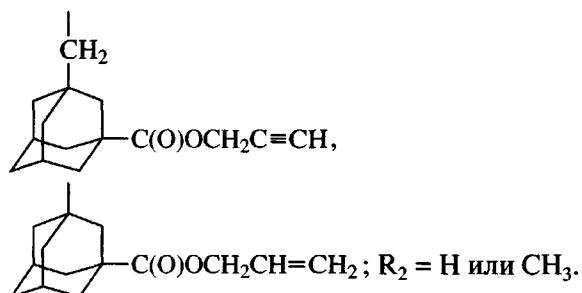
#### *Сополимеры эфиров цианакриловой кислоты с акриловыми и аллильными производными адамантана*

Клеи на основе эфиров  $\alpha$ -цианакриловой кислоты легко полимеризуются при комнатной температуре и применяются в различных областях техники и медицины [72, 73]. Заполимеризовать аллильные эфиры карбоновых кислот адамантана в аналогичных условиях не удавалось. Однако попытки ввести в структуру поли- $\alpha$ -цианакрилатов фрагменты адамантана увенчались успехом при синтезе сополимеров на основе эфиров  $\alpha$ -цианакриловой кислоты общей формулы [74]



( $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{Cl})=\text{CCl}_2, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) и акрилатов карбоновых кислот адамантана общей формулы

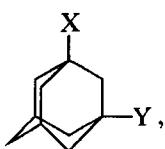




Сополимеризацию проводили в присутствии пероксидных инициаторов при широком варьировании соотношений цианакрилатных и адамантансодержащих мономеров.

Образующиеся с выходом от 50 до 80% сополимеры имели характеристическую вязкость 0.3–1.0 дL/g и  $T_c = 200\text{--}300^\circ\text{C}$ . Наиболее перспективными являются клеевые композиции, содержащие в своей структуре до 20 мол. % фрагментов адамантансодержащих мономеров. Адгезионные свойства полученных композиций оценивали по величине предела прочности при сдвиге склеенных дюралюминиевых образцов, которая для ряда сополимеров достигает уровня 15 МПа. При этом после термостарения на воздухе в течение 8 ч при  $150^\circ\text{C}$  прочностные характеристики для большинства клеевых соединений практически не ухудшаются, а для некоторых образцов даже повышаются на 7–10%.

Термической полимеризацией в массе при  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  получены сополимеры эфиров  $\alpha$ -цианакриловой кислоты  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH=CH}_2$  (АЦА) или  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$  (АЭЦА)) с аллильными производными эфиров адамантанкарбоновых кислот общей формулы [75]



где  $\text{X} = \text{COOCH}_2\text{CH=CH}_2$  или  $\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH=CH}_2$ ;  $\text{Y} = \text{H}$  или  $\text{X}$ .

Выход сополимеров на основе АЦА, содержащих 5, 10 и 20% фрагментов аллиловых эфиров адамантанкарбоновых кислот, составлял 75–99%, причем состав сополимеров АЦА с аллиловыми эфирами 1-карбокси- или 1,3-дикарбоксиадамантанов соответствует содержанию соединений в

исходной смеси, тогда как в случае использования аллиловых эфиров 1- или 1,3-дикарбоксиметиладамантана в сополимере их содержание ниже, чем в исходной среде. Вследствие меньшей реакционной способности АЭЦА, чем АЦА, состав всех полученных в настоящей работе сополимеров АЭЦА с аллиловыми эфирами адамантанкарбоновых кислот практически соответствует составу исходной смеси, но выход сополимеров несколько ниже – 50–85%.

Термоокислительная устойчивость синтезированных адамантансодержащих сополимеров выше, чем ПАЦА и ПАЭЦА, причем при содержании фрагментов адамантана в макромолекулах сополимеров более чем 2 мол. % она практически не изменяется. Эти сополимеры также отличаются повышенной теплостойкостью ( $T_c > 260^\circ\text{C}$ ).

Полученные сополимеры были использованы при разработке клеевых композиций. При температуре порядка  $200^\circ\text{C}$  вследствие более глубокого структурирования этих полимеров несколько понижается адгезионная прочность склеиваемых поверхностей, однако основные характеристики клеевых композиций остаются на достаточно высоком уровне (прочность при сдвиге 10.3–12.5 МПа, модуль упругости при растяжении до 3300 МПа).

Таким образом, сополимеры эфиров  $\alpha$ -цианакриловой кислоты с ненасыщенными эфирами карбоновых кислот адамантана могут быть использованы в качестве клеевых композиций с повышенной термо- и теплостойкостью.

#### АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

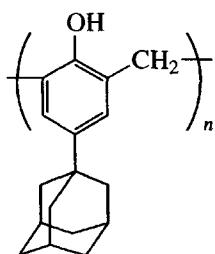
Более широкое разнообразие адамантансодержащих поликонденсационных полимеров в сравнении с полимеризационными обусловлено прежде всего наличием большого количества самых различных ди- и полифункциональных производных адамантана, используемых в качестве мономеров для поликонденсации.

Известные поликонденсационные полимеры, содержащие в своей структуре фрагменты адамантана, обладают целым рядом преимуществ по сравнению с аналогами, не содержащими таких фрагментов. Это – повышенная светостойкость, теплостойкость, гидролитическая устойчивость,

поверхностная твердость, улучшенные диэлектрические характеристики и другие показатели [76].

### Фенолформальдегидные олигомеры

Фенольные смолы представляют собой класс конденсационных полимеров с широким спектром их практического использования [77]. Взаимодействием 4-(1-адамантил)фенола (АДФ) с параформальдегидом в ксиоле или в водно-метанольном растворе в присутствии в качестве катализатора серной кислоты получены адамантансодержащие фенолформальдегидные олигомеры со степенью полимеризации до 10 [78]:



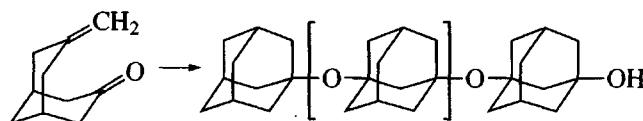
Эти полимеры обладают повышенной термической устойчивостью (10%-ная потеря массы наблюдается при 400°C, по данным ТГА в азоте) и теплостойкостью ( $T_c$  до 230°C, по данным ДСК при скорости нагревания 10 град/мин) [79]. Синтезировать такие полимеры можно в условиях, не приводящих к образованию нерастворимых побочных продуктов, так как *пара*-замещенные фенолы присоединяют фрагменты формальдегида по *ортоположению* исходного АДФ и образуют линейные цепи.

Модификация фенолформальдегидных смол рядом производных адамантана (1-бромадамантаном, 1-хлорадамантаном, 1,3-дibромадамантаном, *n*-адамантилфенолом) как в процессе син-

теза, так и при введении этих соединений в стандартную фенолформальдегидную смолу новолачного типа на стадии приготовления пресс-композиции позволяет получить композиции с повышенной прочностью на изгиб и ударной вязкостью. При использовании в качестве модифицирующей добавки *n*-адамантилфенола несколько повышаются термические характеристики [80].

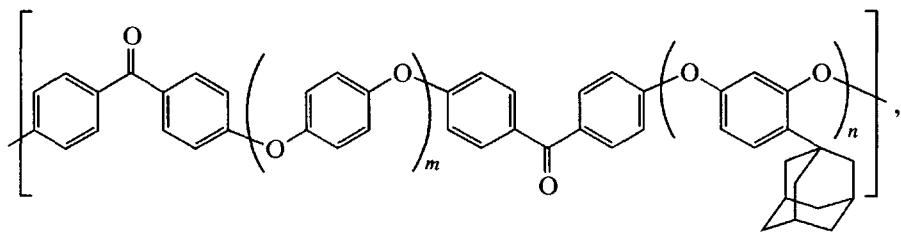
### Полиэфиры

Полиэфир, содержащий ядра адамантана в макроцепи, впервые был получен Штеттером с сотрудниками в 1965 г. при нагревании 3-метилбисцикло-(3,3,1)-нонанона-7 в инертном растворителе в присутствии кислот [81]:



Последующие работы по синтезу и исследованию свойств простых полиэфиров показали, что в большинстве случаев образуются низкомолекулярные полимеры. Это связано как с относительно невысокой реакционной способностью исходных адамантансодержащих диолов, так и с выпадением в осадок из реакционной массы полимера с низкой ММ. Данное обстоятельство относится также к синтезу сложных и смешанных адамантансодержащих полиэфиров [82].

Взаимодействием адамантазамещенного резорцина с гидрохиноном и 4,4-дифторбензофеноном в присутствии  $K_2CO_3$  получены полиэфир-эфирыкетоны, имеющие адамантильные радикалы в боковой цепи макромолекул [83]:



где  $n : m = 1 : 0$  (13),  $0.5 : 0.5$  (14),  $0.25 : 0.75$  (15) и  $0.1 : 0.9$  (16).

Стерические препятствия, создаваемые адамантильным радикалом, существенно не влияют

на скорость поликонденсации по сравнению с незамещенным резорцином. Использование сульфолана в качестве растворителя обеспечивает гомогенизацию реакционной массы при 160°C и образование полимеров с высокой ММ [83].

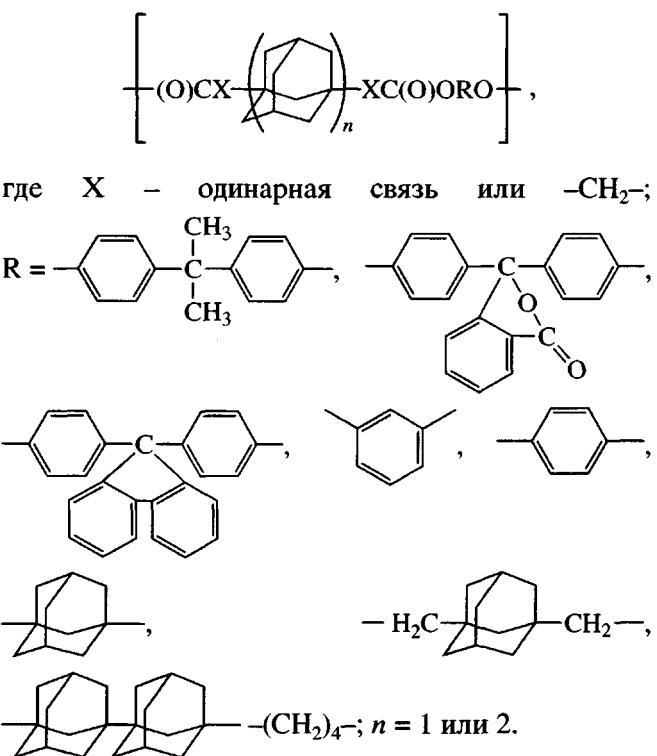
В отличие от полимера 13, который растворяется в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ТГФ, ДМАА, сульфолане, сополимеры 15 и 16 растворимы только в сульфолане, а полимер 14 еще и в горячем ДМАА. С повышением содержания в структуре этих полимеров фрагментов гидрохинона их  $T_c$  соответственно понижается: 235–195–173–165°C для сополимеров 13–14–15–16, однако остается существенно выше, чем для полиэфирэфиркетона, не имеющего в резорциновом фрагменте адамантильного радикала (120°C) [84]. В отличие от соединений 13, 14 и 16, после формования пленок под давлением при 230–270°C только сополимер 15 размягчается в области 290°C (по данным ДСК).

Также отмечается, что термодеструкция этих полиэфирэфиркетонов начинается выше 400°C, несмотря на наличие в их структуре менее термостойких, чем оксофениленовые фрагменты, адамантильных радикалов [84].

Несколько большее внимание исследователей было посвящено синтезу и изучению свойств сложных адамантансодержащих полиэфиров [85–88]. Использование в синтезе полиэфиров более реакционноспособных хлорангидридов дикарбоновых кислот ряда адамантана по сравнению с соответствующими дикарбоновыми кислотами приводило к образованию более высокомолекулярных полимеров. Так, на основе дихлорангидрида 1,3-дикарбоксиадамантана и ароматических бисфенолов удалось получить полиэфиры, значения  $\eta_{inh}$  которых достигают в ряде случаев значений выше 1 дL/g [89]. Не уступая ароматическим полиарилатам по термической и термоокислительной устойчивости, многие адамантансодержащие сложные полиэфиры обладают более низкой теплостойкостью [88]. Очевидно, неполярные адамантиленовые фрагменты приводят к уменьшению межмолекулярного взаимодействия в таких полимерах.

Высокотемпературной поликонденсацией в растворе  $\alpha$ -хлорнафталина хлорангидридов дикар-

боновых кислот адамантана с диолами были синтезированы полиэфиры общей формулы [82]



Адамантансодержащие полиэфиры со значениями  $\eta_{sp}$  до 1.6 дL/g получают при наличии в бисфенольном компоненте карбовых (например, фенолфталеиновых) или гибких алифатических фрагментов, обеспечивающих повышенную растворимость образующихся полимеров. Если использовать в качестве исходного диола 1,1'-бисадамантан, то наблюдается повышение жесткости полимерной цепи и выпадение в осадок таких полиэфиров из реакционной массы при  $\eta_{sp} > 0.1$  дL/g [82].

Методом низкотемпературной полиэтерификации при 15°C с использованием системы растворителей ацетон–ацетонитрил (33 : 67 об. %) в присутствии триэтиламина удалось синтезировать ряд полиэфиров с достаточно высокими  $\eta_{\text{пр}}$  (например, до 1.82 дL/g для полимера на основе хлорангидрида 1,3-дикарбоксиадамантана и фенолфталеина [88]). Однако высокомолекулярные полимеры на основе низкореакционноспособных адамантансодержащих диолов получить не удалось.

Несомненным достоинством ряда адамантан-содержащих полиэфиров являются их высокая твердость и гидролитическая устойчивость [82].

С повышением содержания фрагментов адамантана в макромолекулах таких полиэфиров указанные выше характеристики улучшаются. Например, полиэфир на основе 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида и 1,3-дикарбоксиадамантана обладает твердостью 388 МПа, тогда как ароматический полиэфир на основе того же бисфенола и терефталевой кислоты имеет твердость 250 МПа.

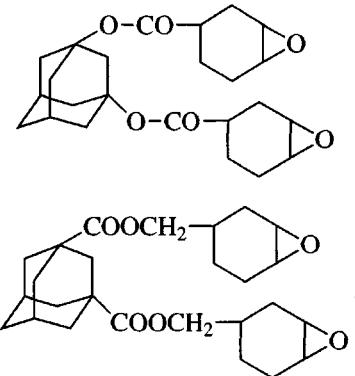
Исследование гидролитической устойчивости сложных полиэфиров на основе хлорангидридов дикарбоновых кислот адамантана и фенолфталеина или бис(оксиметил)адамантанов при их экспозиции в течение трех суток в растворах минеральных кислот и щелочей при 25°C показало, что  $\eta_{sp}$  этих полимеров изменяется незначительно (от 0 до 20%). Однако в гомогенных условиях при растворении в концентрированной  $H_2SO_4$  гидролиз завершается за несколько часов [82].

### Эпоксиполимеры

Введение фрагментов адамантана в структуру эпоксисодержащих полимеров показало перспективность развития этого направления [90, 91]. Известно, что амино- и глицидильные производные адамантана улучшают прочностные характеристики эпоксидных полимеров (ЭП) и обеспечивают их сохранение при повышенных температурах [92–94]. Однако процессы взаимодействия функциональных производных адамантана с эпоксидными олигомерами изучены недостаточно.

При получении эпоксидных адгезионных материалов химическая модификация функциональными производными адамантана открывает широкие возможности как в исследовании поливариантных сочетаний эпоксидных олигомеров, отвердителей различного химического строения, так и в создании полимерных материалов и композиций с комплексом высоких эксплуатационных характеристик.

Наличие в структуре исходных диэпоксидов (например, сложных эпоксиэфиров) жесткого, объемного фрагмента адамантана, симметрично связанного с другими составляющими эти молекулы подвижными сложноэфирными группировками, например [95]



позволяет получать полимеры с повышенной прочностью, теплостойкостью, устойчивостью к нагреванию. Температура начала термоокислительной деструкции этих эпоксиэфиров, отверженных ангидридом изометилтетрагидрофталевой кислоты, находится на уровне 250–260°C.

При отверждении указанных диэпоксидов фенольформальдегидной смолой марки СФ-340А получены стеклопластики, превосходящие по прочности на изгиб при повышенных температурах в 1.4 и 2.8 раза (до уровня 600 и 475 МПа при 150 и 200°C) соответственно стеклопластик на основе эпоксидного связующего УП-632 [95].

На основе моно- и дикарбоновых кислот адамантана получены имидазолины, являющиеся активными отвердителями эпоксидных олигомеров: при температурах до 60°C процесс отверждения практически заканчивается через 2–3 ч [96]. Эпоксидиановую смолу (ЭД-20) модифицировали 1-адамантанкарбоновой кислотой (АК) или 1,3-адамантандикарбоновой кислотой (АДК) в присутствии изометилтетрагидрофталевого ангидрида и ускорителя отверждения *tris*-диметиламинометилфенола [97]. При повышении содержания фрагментов адамантанкарбоновых кислот от 0 до 16% в структуре ЭП отмечено понижение температуры стеклования полимеров от 410 до 370 K, а также величины эффективной плотности узлов сетки химических связей  $v_c = (8-3) \times 10^{-20} \text{ см}^3$ , рассчитанной по данным термомеханического анализа по методике [98]. Однако механические свойства модифицированных ЭП изменяются не столь однозначно. Предел текучести  $\sigma_t$  и разрушающее напряжение  $\sigma_p$  при сжатии этих образцов изменяются незначительно – от исходных значений 120 ( $\pm 7-10\%$ ) до 96 ( $\pm 5-10\%$ ) МПа, а деформация текучести  $\epsilon_t$  и деформация разрушения  $\epsilon_p$  также проявляют тенденцию к уменьшению с

повышением содержания модифицирующих добавок в ЭП. Модуль упругости  $E$  при низких концентрациях модифицирующих добавок понижается, а при более высоких возрастает до 10% ( $E_{\text{иск}} = 1.9 \text{ ГПа}$ ).

Традиционные представления о природе сетчатых полимеров предполагают симбатную зависимость  $T_c$  и  $E$  [99]. В данном случае с позиций кластерной модели структуры [100] можно отметить, что при малых концентрациях модифицирующих добавок формирование кластерной сетки происходит в основном за счет стабильных кластеров, при больших – нестабильных. Последнее обусловлено, по-видимому, усилением стericеских эффектов с ростом содержания с объемных фрагментов адамантанкарбоновых кислот в структуре ЭП. При этом зависимость величины “зуба текучести” на кривых напряжение–деформация ( $\Delta G_r$ ) от  $c$  носит экстремальный характер с минимумом при низких значениях  $c$ , а плотность узлов кластерной сетки зацеплений ( $V_s$ ) здесь максимальна. Увеличение величины  $E$  при повышенных значениях  $c$ , очевидно, определяется уменьшением доли стабильных кластеров.

Отмечено [97], что встраивание фрагментов адамантана в сетку ЭП по двум функциональным группам (АДК) приводит к более высоким значениям  $T_c$  и  $V_c$ , при этом наблюдаются наиболее низкая плотность кластерной сетки зацеплений  $V_s$  и наибольшие значения относительного флуктуационного свободного объема  $f_c$ .

Эпоксиполимеры, отверженные диаминами ряда адамантана, обладают повышенными тепло-, термостойкостью, гидролитической устойчивостью, пониженной усадкой [96].

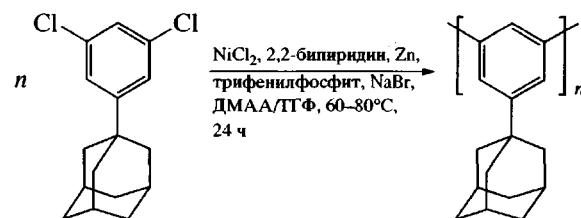
Исследование молекулярной подвижности в процессе образования сетчатых ЭП на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана и 1,3-бис-(аминометил)адамантана показало [101], что отверждение при 296–323 К практически полностью прекращается при достижении конверсии  $\alpha = 0.6–0.8$ ; время, в течение которого система переходит в стеклообразное состояние, соответствует времени наиболее выраженного торможения реакции поликонденсации; это согласуется с известными представлениями о причинах торможения в процессах отверждения [99, 102].

Результаты исследований, проведенные на ко-герентном ЯМР-релаксометре на частоте 17 МГц, показали, что на начальных стадиях отверждения в изучаемой системе образуется нестабильная (разрушающаяся при доотверждении) структура; она обладает меньшей молекулярной подвижностью, чем предельно отверженный полимер, и характеризуется более высокой температурой стеклования (438 К).

Известна возможность существования в аморфных линейных полимерах упорядоченных областей, называемых “антикриSTALLическими” кластерами [103], которые разрушаются при размораживании молекулярного движения цепей и не восстанавливаются при сшивке за счет реакционноспособных функциональных групп в линейных макромолекулах. Возможность увеличения молекулярной подвижности цепей и понижения температуры стеклования при повышении концентрации узлов сетки показана на примере систем с изменяющимся содержанием реакционноспособных групп [99].

### Полифенилены

Полифенилены отличаются превосходной термической устойчивостью, обладают электропроводностью, электролюминесценцией, что позволяет использовать эти полимеры при создании электрооптических устройств [104, 105]. Жесткая структура полифениленов, особенно *пара*-изомеров, затрудняет их синтез, переработку, не позволяет получать указанные полимеры с высокой ММ [106]. Наличие объемных фрагментов в боковой цепи макромолекул поли-*мета*-фениленов повышает растворимость таких полимеров. Авторами работы [107] была предпринята попытка синтеза адамантансодержащих полифениленов



Полученные полимеры растворяются в ТГФ, хлороформе; это дает возможность перерабатывать их в изделия при сохранении на высоком

уровне ряда важнейших технических характеристик, свойственных полифениленам.

### *Полисилоксаны*

Сведения о полисилоксанах, содержащих в своей структуре фрагменты производных адамантана, немногочисленны [108–111]. Одной из основных проблем, связанной с синтезом таких полимеров, были сложности в превращении галогенпроизводных адамантана в соответствующие реагенты Гриньяра или литиевые реагенты [112].

Гомоконденсацией 1,3-бис-(диметилгидроксисилил)адамантана в кипящем толуоле получен полимер с невысокой ММ ( $M_w < 7.5 \times 10^3$ ), однако сополимеризацией этого мономера с бис-(диметиламино)диметилсиланом или 1,3-бис-(диметиламино)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном синтезированы сополимеры с  $M_w > 7.0 \times 10^4$  и  $M_n > 4.0 \times 10^4$  [113]. По данным ТГА на воздухе (в азоте), 10%-ная потеря массы для ПДМС и сополимера на основе равномольных количеств 1,3-бис-(диметилгидроксисилил)адамантана и бис-(диметиламино)диметилсилана составляла 273 (287) и 313 (510°C) соответственно.

Сополимеризацией октаметилциклотетрасилоксана с 1,3,5- trimetil-1,3,5-три- $\beta$ -адамантанилэтилциклотрисиланом (от 5 до 20 мол. %) получены линейные полисилоксаны с концевыми гидроксильными группами [114]. Дозировкой катализатора (тетрабутиламмониевого основания) и воды регулировали  $M_n$  образующихся полимеров в пределах  $(2\text{--}4) \times 10^4$ . Синтезированные сополимеры представляли собой прозрачные вязкие жидкости, обладающие более низкой температурой стеклования (до  $-130^\circ\text{C}$ ) по сравнению с ПДМС аналогичной ММ. Также отмечено повышение термоокислительной устойчивости синтезированных сополимеров; начало потери массы сополимером с содержанием 8.4 мол. % адамантансодержащего полисилоксана наблюдается при  $445^\circ\text{C}$ .

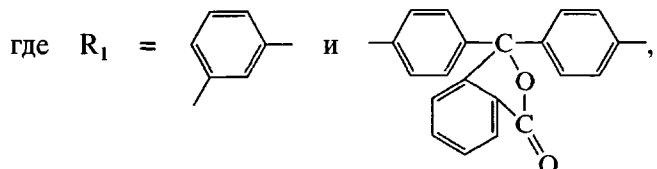
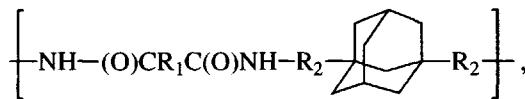
Химической модификацией полиметилси-  
локсанового лака марки КО-116 адамантил-1-  
этилхлорсиланами и 1,3-бис-(хлорсилил-  
этил)адамантанами получены лаки с улучшен-  
ными эксплуатационными характеристиками  
[109]. Исследования в этом направлении были  
продолжены авторами работы [111] с использо-

ванием в качестве модификаторов метил(адамант-1-арил)хлорсиланов, 1,3-бис-метил(хлорсилапирол)адамантанов, алcoxилиметилловых эфиров адамантанкарбоновых кислот, 1-метилхлорсилил-2-метил(1-адамантил)хлорсилилэтана (2–10 мол. %). Полученные адамантансодержащие полисилоксаны обладают высокими техническими характеристиками. Так, например, ряд модифицированных лаков после их отверждения превосходит немодифицированные образцы по микротвердости в 2 раза (до уровня 140 МПа) и в 2–3 раза – по термоокислительной устойчивости (термостарение при 200°C) при сохранении в ряде случаев хорошей механической прочности, водостойкости, стойкости к УФ-облучению.

Полиамиды

Адамантансодержащие полиамиды явились одним из первых классов полимеров, на примере которых была показана эффективность введения фрагментов адамантана в полимерные цепи [115–118]. Полиамиды на основе хлорангидрида 1,3-ди-карбоксиадамантана и различных диаминов, полученные методами эмульсионной и межфазной поликонденсации, обладают достаточно высокой ММ, позволяющей рассматривать эти полимеры как перспективные для изготовления на их основе изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками [116–118].

Методом высокотемпературной поликонденсации в растворе алкилфенолов при 190–280°C синтезированы полиамиды на основе адамантан-содержащих диаминов и ароматических дикарбоновых кислот [119]



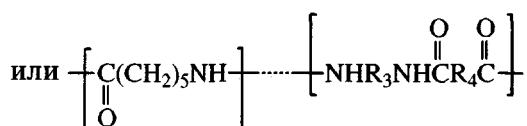
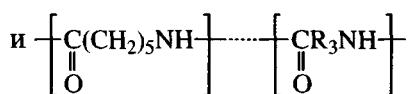
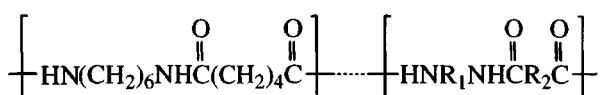
$R_2 = -CH_2-$  и  $-CH_2CH_2-$ .

Образующиеся полиамиды растворимы в N-метилпирролидоне, крезолах, серной кислоте ( $\eta_{sp}$  не превышает 0.34 дл/г) и обладают более высокой твердостью, теплостойкостью и термоокислительной устойчивостью по сравнению, на-

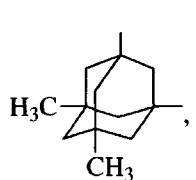
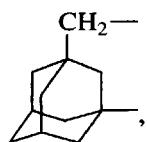
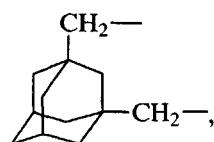
пример, с полигексаметиленадипамидом или полигексаметиленизофталамидом. При этом адамантансодержащие полиамиды, имеющие в своей структуре дифенилфталидные фрагменты, отличаются как более высокими термическими характеристиками, так и лучшей растворимостью. Например, полиамиды на основе 1,3-бис-(аминометил)адамантана и 4,4'-дифенилфталидкарбоновой кислоты или изофтальевой кислоты имеют твердость по Викерсу 370.4 и 327.3 МПа,  $T_{\text{разм}} = 285$  и 230°C соответственно.

Также отмечается повышенная гидролитическая устойчивость адамантансодержащих полиамидов при проведении гидролиза в кипящем 18%-ном растворе HCl.

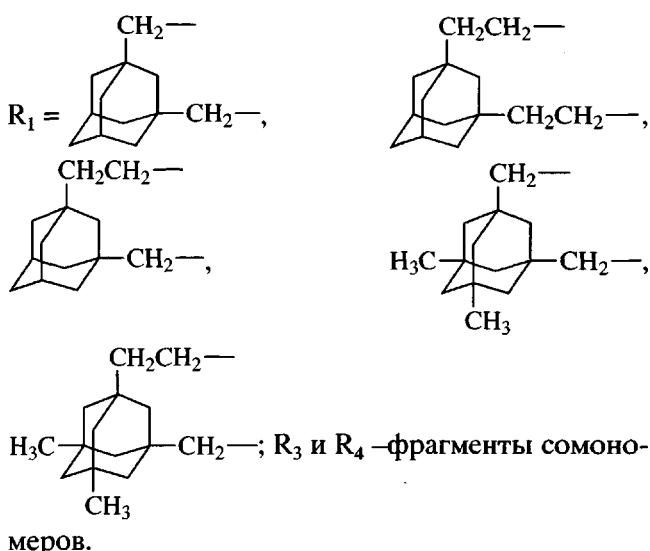
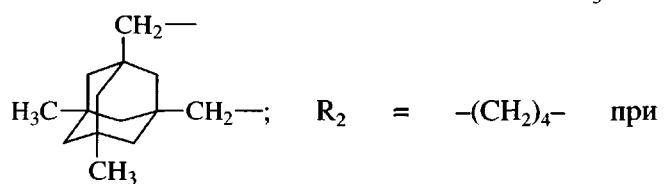
Достаточно плодотворными оказались исследования в направлении химической модификации производными адамантана таких промышленных полимеров, как поликацетамид и полигексаметиленадипамид на стадии их синтеза. Нами были синтезированы и исследованы сополиамиды, содержащие следующие звенья в макромолекулах [120, 121]:



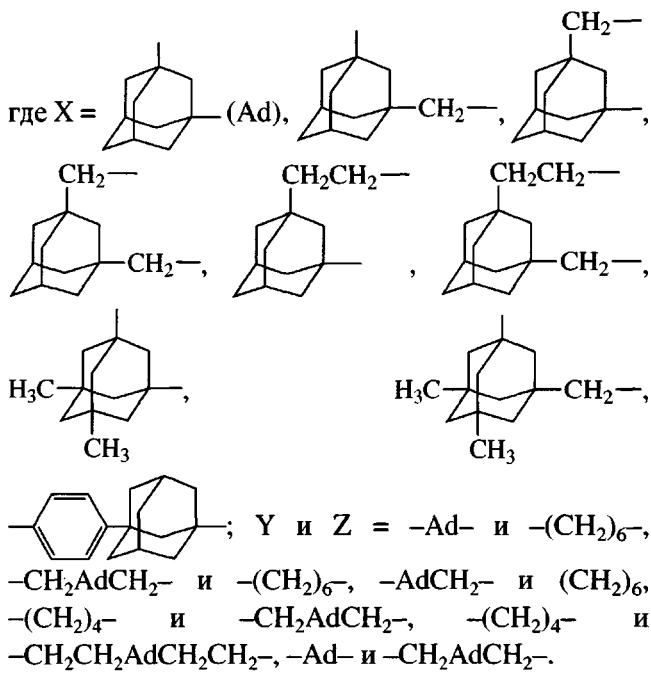
Здесь  $R_1 = -(\text{CH}_2)_6-$  при  $R_2 =$



$R_2 = -(\text{CH}_2)_4-$  при



Сомономерами являются аминокислоты ряда адамантана и адамантансодержащие соли дикарбоновых кислот и диаминов



Кинетика образования полиамидов на основе солей дикарбоновых кислот (адамантансодержащих, алифатических, ароматических) с диаминами (соответственно алифатическими, адамантансодержащими, а для сравнения — с алициклическими) [120], а также адамантансодержащих аминокислот [121], в сравнении с обычными, изучена методом микроАКВАМетрического определения выделяющейся реакционной воды в условиях

высокотемпературной (503–533 К) поликонденсации в растворе алкилфенолов. Оказалось, что адамантансодержащие аминокислоты обладают меньшей реакционной способностью, чем  $\epsilon$ -аминокапроновая кислота [121]. Удаление функциональных групп от ядра адамантана приводит к повышению реакционной способности реагентов прежде всего за счет уменьшения стерических препятствий. Также необходимо отметить, что в ряду адамантансодержащих аминокислот наблюдается симбатная зависимость между их основностью и константами скорости поликонденсации. Например, для 1-аминометил-3-карбоксиадамантана и 1-аминоэтил-3-карбоксиадамантана, у которых аминогруппа отделена от ядра адамантана соответственно  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -группировками,  $pK_{a_1} = 4.55$  и 10.30;  $pK_{a_2} = 4.70$  и 10.80 соответственно, а  $k \times 10^3 = 2.9$  и 4.2 л/моль с (при 538 К).

Таким образом, для получения высокомолекулярных полиамидов и сополиамидов на основе аминопроизводных адамантана и промышленных мономеров необходимо незначительное увеличение продолжительности синтеза по сравнению, например, с поликонденсацией  $\epsilon$ -аминокарбоновой кислоты или соли АГ.

С увеличением содержания фрагментов адамантана в макромолекулах модифицированного поликапроамида и полигексаметилендиамида понижается их степень кристалличности вплоть до образования полностью аморфных полимеров. Так, сополиамиды на основе солей дикарбоновых кислот адамантана с гексаметилендиамином (**ГМДА**) и соли АГ или  $\epsilon$ -капролактама (**КЛ**), в составе которых более 50% фрагментов адамантансодержащих звеньев, представляют собой бесцветные прозрачные стекла.

Обращает на себя внимание специфика изменения свойств полиамидов и сополиамидов в зависимости от содержания в их структуре фрагментов адамантансодержащих мономеров. С повышением содержания в макромолекулах таких полимеров каркасных фрагментов наблюдается вначале понижение теплостойкости, а затем резкий рост. Например, для полииамида на основе 1,3-бис-(аминометил)адамантана и изофтальевой кислоты теплостойкость по Вика составляет 230°C; при 50%-ном содержании в сополиамиде фрагментов указанного диамина адамантана (ос-

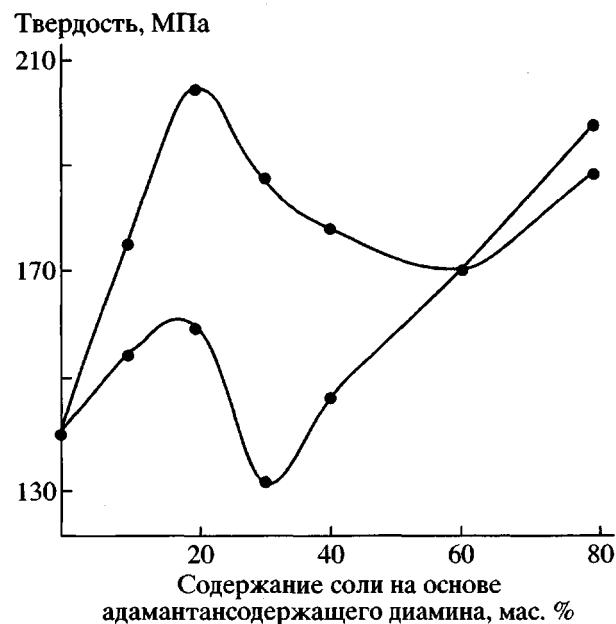


Рис. 1. Влияние на твердость по Бринелю состава сополиамидов на основе соли АГ и солей 1,3-бис-(аминометил)адамантана с адициновой (1) или изофтальевой (2) кислотами.

тальные 50% гексаметилендиамина) теплостойкость понижается до 110°C.

Аналогичный характер носит изменение значений поверхностной твердости адамантансодержащих (ко)полиамидов (рис. 1), однако в области 5–20%-ного содержания фрагментов соли 1,3-бис-(аминометил)адамантана с адициновой кислотой и соли АГ или того же диамина с изофтальевой кислотой и соли АГ наблюдается резкое увеличение этого показателя (до 45%) с последующим его понижением и вновь возрастанием при содержании адамантановой составляющей более 50%. Абсолютные значения твердости по Бринелю в ряде случаев достигают величины 200 МПа и более.

Волокнообразующие свойства адамантансодержащих сополиамидов позволили сформировать из них как мононити, так и комплексные нити. Некоторые механические свойства таких нитей представлены в табл. 1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в исследованных составах адамантансодержащих поликапроамидных мононитей в ряде случаев наблюдается существенное повышение (в 2–2.5 раза) модуля упругости по сравнению с немодифицированным образцом. По-видимому, нали-

Таблица 1. Некоторые механические характеристики адамантансодержащих мононитей\*

Адамантансодержащий мономер	Концентрация мономера, мас. %	$\eta_{sp}$ (0.5%-ный раствор в $H_2SO_4$ , 25°C), дл/г	Относительная разрывная нагрузка, сН/текс	Относительное разрывное удлинение, %	Модуль упругости при 2%-ном удлинении, МПа
Сополимеры на основе ε-капроамида					
—	—	1.4	40.0	22	3400
$H_2NCH_2AdCOOH$	5	1.4	39.0	18	4200
	10	1.2	40.0	16	6700
	15	1.2	44.0	10	9000
$H_2N(H_2C)_2AdCOOH$	5	1.5	38.0	20	3800
	10	1.2	35.0	17	4400
	15	1.1	36.0	14	5200
Сополимеры на основе соли АГ					
—	—	1.5	42.4	12	3400
$Ad(CH_2COOH)_2 \cdot GMDA$	5	1.5	44.3	11	4700
	10	1.6	48.6	13	5600
	15	1.7	68.0	12	6200
$(CH_3)_2Ad(CH_2COOH)_2 \cdot GMDA$	5	1.5	51.3	15	3600
	10	1.2	56.0	13	3500
	15	1.4	59.9	16	4300
$Ad(CH_2NH_2)_2 \cdot ADK$	5	1.4	43.0	11	4000
	10	1.5	56.2	10	5100
	15	1.7	64.2	9	7100
$Ad(COOH)_2 \cdot GMDA$	10	1.3	50.6	8	7200
$(CH_3)_2Ad(COOH)_2 \cdot GMDA$	10	1.5	44.6	13	5900

\* Мононити сформованы на лабораторной прядильной установке "Фляйшнер-Бамарк" при 290°C и вытянуты бесконтактным методом в атмосфере азота при 150°C; кратность вытяжки 1 : 4.5.

чие в структуре полиамидов фрагментов адамантана приводит к уменьшению подвижности "эластичных" сегментов макрочепей полимеров, а следовательно, к повышению их жесткости.

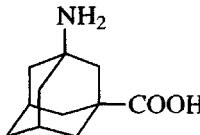
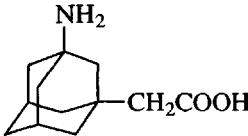
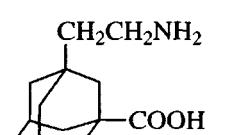
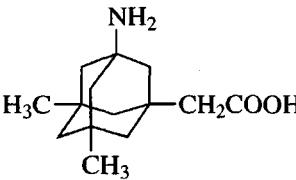
Электронно-микроскопическими исследованиями было установлено, что адамантансодержащие полиамиды и сополиамиды обладают более однородной надмолекулярной структурой, особенно это проявляется на образцах поликапропамида, модифицированного 1-аминометил-3-карбоксиадамантаном.

Наличие в структуре адамантансодержащих сополикапропамидов фрагментов аминокислот ряда адамантана (10–30 мол. %) позволяет значительно повысить их гидролитическую устойчивость (табл. 2).

Учитывая, что при предварительном изучении гидролитической устойчивости этих сополимеров в условиях гомогенного гидролиза (в растворе концентрированной  $H_2SO_4$  при 80°C) не было отмечено существенного различия в их стабильности по сравнению с поликапропамидом, можно утверждать, что повышенная гидролитическая устойчивость адамантансодержащих поликапропамидов обеспечивается прежде всего затрудненной диффузией гидролизующих агентов к реакционным центрам.

Также нами было установлено, что в условиях гетерогенного (как кислого, так и основного) гидролиза сополиамидов на основе соли АГ и солей адамантансодержащих диаминов с adipиновой кислотой или солей дикарбоновых кислот ряда адамантана с гексаметилендиамином зависимость

**Таблица 2.** Изменение величины  $\eta_{\text{пп}}$  адамантансодержащих сополикапроамидов при гетерогенном гидролизе в 10%-ном растворе HCl (80°C, 4 ч)

Фрагменты аминокислот адамантана в сополимере	Содержание фрагментов, мас. %	$\eta_{\text{пп}}$ (0.5%-ный раствор в концентрированной $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 25°C), дл/г	
		исходная	после гидролиза
	15	0.74	0.30
	30	0.70	0.40
	30	0.65	0.40
	10	0.89	0.38
	20	1.20	0.73
	10	1.10	0.55
	20	0.99	0.40
	30	0.60	0.30
	-	1.60	0.27
Поликапроамид*			

\* Приведен для сравнения.

гидролитической устойчивости таких полимеров от их состава носит сложный характер (рис. 2).

При общей тенденции возрастания устойчивости адамантансодержащих сополиамидов к гидролизу наблюдается минимум в области содержания в сополиамидах фрагментов адамантансодержащих солей 50–75 мас. %. Можно предположить, что такое явление обусловлено значительным разупрочнением структуры сополиамидов в указанной области.

Таким образом, химическая модификация алифатических полиамидов на стадии их синтеза производными адамантана позволяет получать полимерные материалы с высокими механическими характеристиками и повышенной гидролитической устойчивостью.

### Полиимиды

Полиимиды являются классом термостойких полимеров, широко применяемых в различных

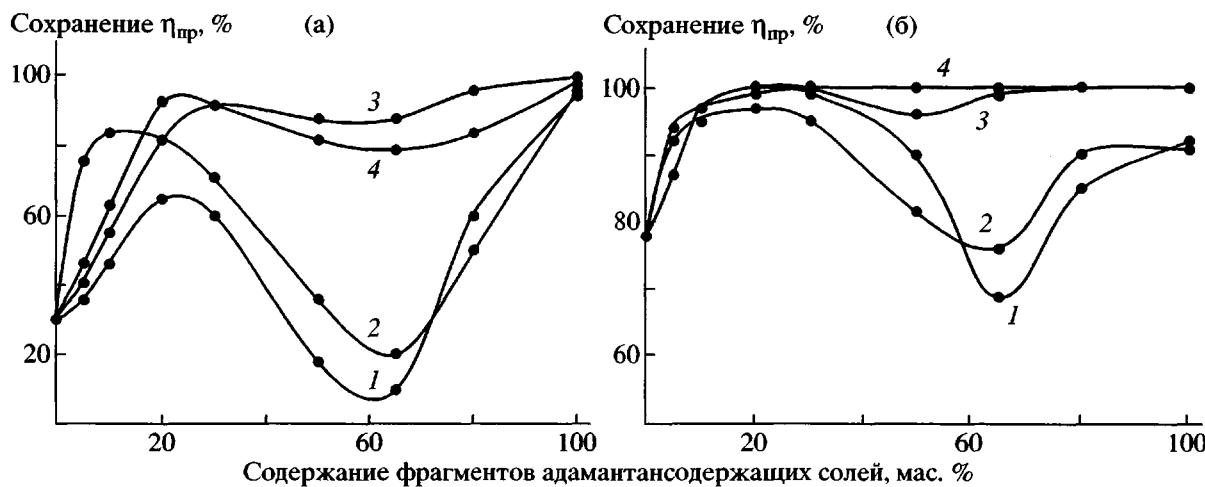
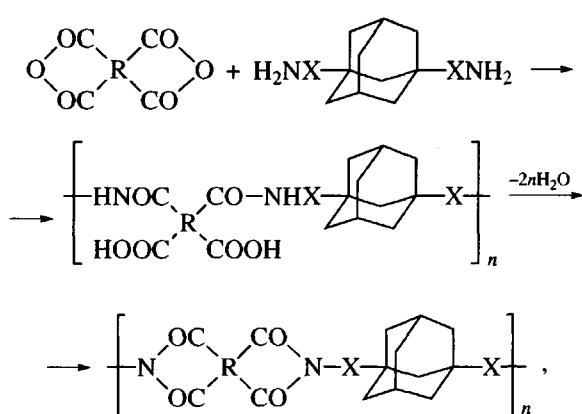


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости сополиамидов на основе соли АГ и солей адипиновой кислоты и адамантансодержащих диаминов (1, 2) или солей гексаметилендиамина и дикарбоновых кислот адамантана (3, 4) после выдержки в 10%-ных растворах  $H_2SO_4$  (а) или KOH (б). а – 80°C, 8 ч; б – 100°C, 4 ч. Диамины: 1 – 1,3-бис-(аминометил)адамантан; 2 – 5,7-диметил-1,3-бис-(аминометил)адамантан; дикислоты: 3 – 1,3-бис-(карбоксиметил)адамантан; 4 – 5,7-диметил-1,3-бис-(карбоксиметил)адамантан.

областях техники [122]. Одним из направлений по улучшению технических характеристик таких полимеров и расширению сферы их практического использования является введение в структуру полимеров фрагментов адамантана.

Работы в области синтеза адамантансодержащих полиимидов позволили получить и исследовать как растворимые [123, 124], так и нерастворимые адамантансодержащие полиимиды и сополиимиды [125–127].

Синтез растворимых полиимидов с фрагментами адамантана в структуре осуществляли при взаимодействии диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот и адамантансодержащих диаминов [123], используя метод высокотемпературной полициклизации в растворе [128].



где R = ,  
; X = одинарная связь,  $-CH_2-$ ,  
 $-C_2H_4-$ ,  $n-C_6H_4-$ .

Полученные адамантансодержащие полиимиды растворяются в нитробензоле, трикрезоле, хлороформе, симм-тетрахлорэтане и имеют значения  $\eta_{sp}$  до 0.89 дL/g. Полиамидокислоты (ПАК), синтезированные на основе тех же исходных соединений в N-метил-2-пирролидоне при 15°C, обладали низкой ММ. Это обстоятельство является основной причиной невозможности получения по двустадийной схеме [122] адамантансодержащих полиимидов с высокой ММ. Однако при введении в структуру ароматических полиимидов до 10 мол. % звеньев 1,3-бис-(аминоэтил)адамантана удалось получить полиимидные и сополиимидные пленки с повышенной гидролитической устойчивостью и удовлетворительными механическими свойствами [129].

Реализация двустадийной схемы синтеза адамантансодержащих полиимидов представлялась возможной в случае использования в качестве исходных соединений диаминов ряда адамантана, имеющих в своей структуре две аминогруппы, су-

**Таблица 3.** Некоторые индексы реакционной способности несимметричных адамантансодержащих диаминов ( $\text{H}_2\text{NXAdYNH}_2^*$ )

Диамин	X	Y	$\text{p}K_{a_1}^{\text{BH}^+}$	$\text{p}K_{a_2}^{\text{BH}^+}$	$\Delta\text{p}K_a^{\text{BH}^+}$	$-q_N^{**}$	$D_e^{**}$ , кДж/моль
17	$1-\text{CH}_2$	3 – одинарная связь	16.9	15.3	1.2	$\frac{0.348}{0.330}$	$\frac{510.0}{505.0}$
18	$1-\text{C}_2\text{H}_4$	3 – $\text{CH}_2$	17.5	16.3	0.7	$\frac{0.350}{0.348}$	$\frac{505.6}{511.8}$
19***	$1-\text{C}_2\text{H}_4$	3 – $\text{CH}_2$	17.1	15.9	0.7	$\frac{0.350}{0.348}$	$\frac{506.0}{517.2}$
20	1 – одинарная связь	3 – ( $n\text{-C}_6\text{H}_4$ )	15.9	9.2	6.2	$\frac{0.330}{0.326}$	$\frac{503.8}{533.0}$
21	$1-\text{CH}_2$	3 – ( $n\text{-C}_6\text{H}_4$ )	16.2	9.6	6.0	$\frac{0.348}{0.325}$	$\frac{516.1}{542.1}$
22	$1-\text{C}_2\text{H}_4$	3 – ( $n\text{-C}_6\text{H}_4$ )	16.7	10.0	6.2	$\frac{0.350}{0.325}$	$\frac{510.0}{539.4}$

\*  $\text{p}K_a^{\text{BH}^+}$  определяли в нитрометане.

\*\* Числитель – замещение по положению 1 – адамантанового полицикла, знаменатель – по положению 3.

\*\*\* Так же замещение по положениям 5 и 7 адамантанового полицикла  $\text{CH}_3$ -группами.

щественно различающиеся по реакционной способности. Такие диамины были синтезированы нами [130]. В табл. 3 представлены значения ряда индексов реакционной способности: основность  $\text{p}K_a^{\text{BH}^+}$ , распределение зарядов на атомах азота  $q_N$ , энергия диссоциации N–H-связей  $D_e$  несимметричных адамантилзамещенных диаминов.

Установлено, что с увеличением длины алифатической цепочки между ядром адамантана и аминогруппой заметно повышается  $\text{p}K_a^{\text{BH}^+}$ , уменьшается  $D_e$  и менее значительно увеличивается  $q_N$ . В ряду алкиленадамантilenароматических диаминов 20–22 (табл. 3) существенные различия в значениях  $\text{p}K_{a_1}^{\text{BH}^+}$  и  $\text{p}K_{a_2}^{\text{BH}^+}$  для алифатической и ароматической аминогруппы коррелируют с соответствующими значениями  $q_N$  и  $D_e$ . Сравнительный анализ значений  $\text{p}K_a^{\text{BH}^+}$ ,  $q_N$  и  $D_e$  показывает, что эти параметры могут адекватно отражать прогнозируемую реакционную способность таких диаминов, когда лимитирующей стадией химического взаимодействия является прочность связи N–H.

Исследование реакционной способности несимметричных адамантилзамещенных диаминов в синтезе ПАК, проведенное методом калориметрии, позволило выявить специфику влияния химического строения диаминов ряда адамантана на их реакционную способность во взаимодействии с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот. В интервале 298–313 К в растворителях *m*-крезоле или ДМФА получены значения эффективных констант скорости взаимодействия диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксицифенилоксида (ДФО) с диаминами [131]



(X =  $-\text{CH}_2-$ , Y =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  (18); X = , Y – одинарная связь (20); X = , Y =  $-\text{CH}_2-$  (21); X = , Y =  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  (22); 4,4'-диаминодифенилоксид (23) приведен для сравнения).

Установлено, что значения  $k_{\text{эф}}$  в данном ряду адамантанзамещенных диаминов одного порядка: наиболее низкое ( $63 \times 10^{-3}$  л/моль с при 303 К) по-

**Таблица 4.** Некоторые свойства полиимидов и сополиимидов на основе пиromеллитового диангидрида, 4,4'-диаминодифенилоксида и несимметричных адамантансодержащих диаминов

Исходный адамантансодержащий диамин	Количество диамина, мас. %	$\eta_{sp}$ (0.5%-ный раствор ПАК в ДМФА при 25°C), дL/г	Механические свойства полимерных пленок		Потеря массы на воздухе, %				Водопоглощение, %
			$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	673 К	723 К	773 К	873 К	
16	10	0.90	72	20	0	8	19	57	2.00
17	20	2.40	98	35	0	8	20	55	1.97
	50	1.75	93	30	3	9	21	60	1.84
	80	1.24	89	26	4	10	23	63	1.30
18	20	2.60	117	40	0	3	12	45	2.20
	50	1.79	100	40	0.5	4	15	50	2.06
	80	1.46	96	40	2	9	23	57	1.48
	100	1.34	92	37	3	11	26	61	1.32
Пленка ПМ*	—	4.00	117	45	0	3	8	43	2.20
Пленка БЭА*	20	1.18	70	22	3	8	21	61	1.80

\* Приведены для сравнения.

лучено для диамина 20, в котором одна из аминогрупп непосредственно связана с ядром адамантана, что уменьшает ее доступность вследствие повышенных стерических препятствий.

Наличие двух аминогрупп в адамантанзамещенных диаминах, значительно различающихся друг от друга по основности (одна аминогруппа – алифатическая, другая – ароматическая (соединения 20–22)), может позволить существенно понизить скорость побочной реакции солеобразования, которая протекает между аминогруппами исходных диаминов и карбоксильными группами, образующимися при раскрытии ангидридных циклов исходных диангидридов тетракарбоновых кислот. При проведении калориметрических исследований взаимодействия модельных карбоксиамидов и адамантилалифатического или адамантилароматического диамина, моделирующих процесс солеобразования в синтезе ПАК, установлено, что в ДМФА солеобразование с участием ароматической аминогруппы не идет, а в *m*-крезоле константа скорости солеобразования с участием алифатической аминогруппы более чем в 2 раза превышает эту величину ( $125 \times 10^{-3}$  и  $56 \times 10^{-3}$  л/моль с соответственно). Следовательно, можно утверждать, что наличие в исходном несимметричном адамантанзамещенном диамине одной менее реакционноспособной ароматической аминогруппы позволяет в значительной степени понизить вероятность протекания побочной реакции солеобразования.

Исследование кинетики одностадийного высокотемпературного синтеза растворимых полиимидов на основе несимметричных адамантанзамещенных диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот [124] показало, что в нитробензоле при 200°C на линейных аноморфозах кинетических кривых наблюдался перегиб в области конверсии 50%, свидетельствующий об изменении константы скорости реакции по низкоосновной ароматической аминогруппе в сопоставлении с высокоосновной алифатической (или полициклической) аминогруппой для диаминов 20–22.

При использовании для синтеза полиимидов несимметричных адамантансодержащих диаминов 18 и 19, у которых обе аминогруппы алифатические, а различие в значениях  $pK_{a_1}^{BH^+}$  и  $pK_{a_2}^{BH^+}$  для них небольшое (табл. 3), на линейных аноморфозах кинетических кривых перегиба не обнаруживается.

В ряду исследованных в работе [132] для синтеза полиимидов несимметричных адамантанзамещенных диаминов (за исключением диаминов, имеющих в своей структуре аминогруппу, непосредственно связанную с ядром адамантана) наблюдается незначительное отклонение от линейной зависимости величин их основности, энергии диссоциации связи NH от логарифма константы скорости образования ПАК ( $k_1$ ). Это свидетельствует о том, что в условиях односта-

дийного высокотемпературного синтеза полиимидов в растворе побочная реакция солеобразования, характерная для низкотемпературного синтеза, практически не идет. В таких условиях образуются полиимиды на основе несимметричных диаминов ряда адамантана с высокой ММ.

Химической модификацией на стадии синтеза полиимida ПМ на основе пиromеллитового диангидрида (**ПМДА**) и 4,4'-диаминодифенилоксида несимметричными адамантанзамещенными диаминами 20–22 получены новые полиимиды и сополиимиды [133]. Синтез проводили двустадийным методом через стадию выделения ПАК с последующим формированием полимерных пленок на стеклянной подложке и термообработкой при ступенчатом подъеме температуры от 20 до 300°C.

Введение в структуру полиимida фрагментов несимметричных алкиленадамантиленароматических диаминов позволяет получать полиимидные пленки с достаточно высокими механическими показателями и термоокислительной устойчивостью (табл. 4). При этом по сравнению с модифицированным полиимидом ПМ, содержащим 20 мол. % фрагментов 1,3-бис-(аминоэтил)адамантана (**БЭА**), симметричного диамина, имеющего в своей структуре две высокоосновные аминогруппы ( $pK_{a_1}^{BH^+} = 17.75$  и  $pK_{a_2}^{BH^+} = 16.36$ ), новые адамантансодержащие полиимиды и сополиимиды обладали более высокими механическими характеристиками, это косвенно указывает на формирование в данном случае макромолекул с повышенной ММ вследствие уменьшения вероятности протекания побочной реакции солеобразования по высокоосновным аминогруппам.

Исследование гидролитической устойчивости синтезированных адамантансодержащих полиимидных и сополиимидных пленок, проведенное по изучению их механических свойств после экспозиции в 5%-ном растворе NaOH, показало существенное превосходство этих полиимидов как по сравнению с немодифицированной пленкой ПМ, так и с ранее синтезированными адамантансодержащими сополиимидами. В частности, полиимидная пленка ПМ после экспозиции в указанных выше условиях полностью разрушалась через 2 суток; лучшая из ранее синтезированных

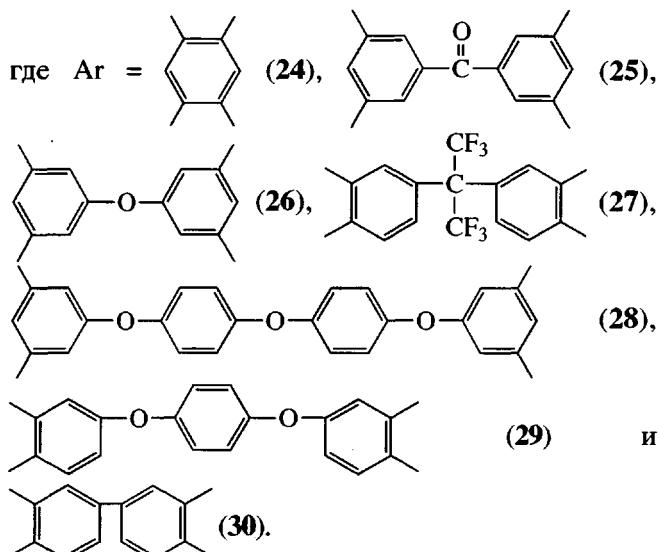
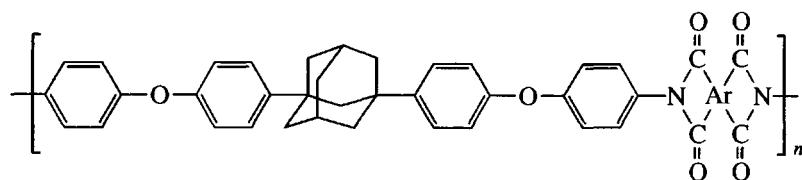
адамантансодержащая сополиимидная пленка БЭА – полностью разрушалась через 6 суток, а полиимидная пленка на основе ПМДА и адамантанзамещенного диамина 22 после экспозиции в течение 10 суток сохраняла значения  $\sigma_p$  и  $\varepsilon_p$  от исходных на уровне 70 и 74% соответственно. Повышенная гидролитическая устойчивость адамантансодержащих полиимидов обусловлена как существенным электронодонорным влиянием алкиленадамантиленовых фрагментов макромолекул, понижающих электрофильность карбонильных атомов углерода имидных циклов, так и затрудненной диффузией гидролизующих агентов к реакционным центрам вследствие их экранирования объемными гидрофобными ядрами адамантана. О повышенной гидрофобности адамантансодержащих полиимидных пленок свидетельствуют значения их влагопоглощения (табл. 4), которые уменьшаются с увеличением содержания в них фрагментов диаминов ряда адамантана.

Наиболее перспективным исходным адамантанзамещенным диамином с точки зрения повышенной гидролитической устойчивости сополиимидов оказался диамин 22. На основе этого диамина и диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида (**ДФО**) методом одностадийной высокотемпературной полициклизации в растворе синтезирован растворимый полиимид и изучены его молекулярные, гидродинамические и термические свойства [134].

Размер сегмента Куна макроцепи этого полимера соответствует длине двух-трех мономерных звеньев ( $A = 46 \text{ \AA}$ ). Логарифмическая зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  и константы седиментации  $S_0$  линейна во всей области изучаемых ММ, что указывает на отсутствие длинноцепных разветвлений макромолекул. При сопоставлении термических свойств этого полиимida на основе диангидрида ДФО и диамина 22 с полиимидом ПМ в изотермических условиях установлено, что введение в цепь таких шарнирных групп, как  $-\text{O}-$  и  $-\text{CH}_2-$ , а также объемных ядер адамантана приводит к ослаблению когезионного взаимодействия. При этом увеличивается гибкость макромолекул, понижается плотность их упаковки, возрастает свободный объем, что способствует увеличению коэффициента диффузии газообразных продуктов разложения, а, следова-

тельно, повышению скорости деструкции адамантансодержащего полииамида. Однако необходимо отметить, что при относительно невысоких температурах (723 К) константы скорости деструкции обоих полиимидов практически одинаковы ( $3.65 \times 10^{-5}$  и  $3.42 \times 10^{-5} \text{ с}^{-0.5}$ ) [134].

С целью облегчения перерабатываемости полиимидов, повышения термостойкости, уменьшения диэлектрической проницаемости синтезированы новые полимеры этого класса на основе 1,3-бис-[4-(4-аминофенокси)фенил]адамантана и ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот [135]:

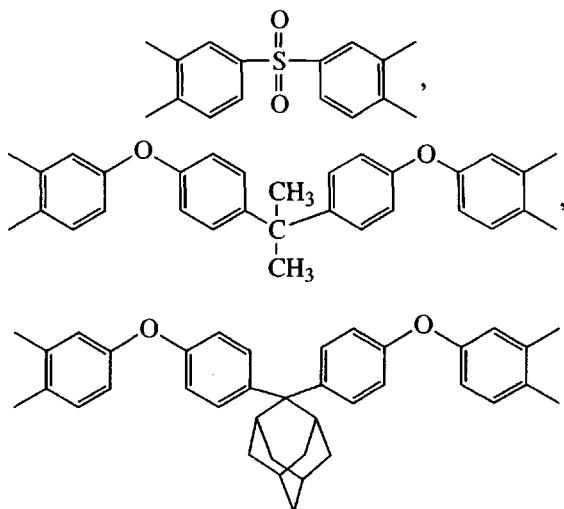


Синтез полимеров осуществлен по двустадийной схеме. Полученные полиимиды имеют ММ до  $10^5$ . Включение в макромолекулы объемных адамантансодержащих фрагментов, а также гибких феноксильных сегментов (28, 29) позволяет этим полимерам растворяться в хлороформе, а фторсодержащий полиимид (27) растворим в ТГФ и циклогексаноне.

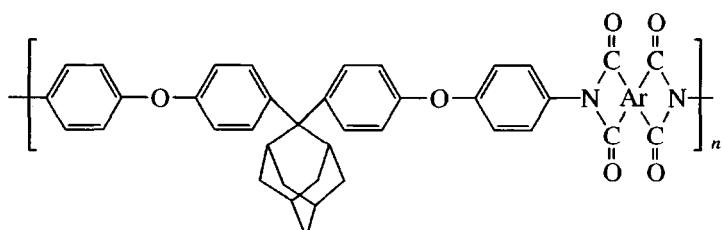
Механические свойства полимерных пленок были в основном удовлетворительными ( $\sigma_p = 87$ –113 МПа,  $\epsilon_p = 5.6$ –12.5%), а величины диэлектри-

ческой проницаемости и влагопоглощения невысокими ( $\epsilon = 2.77$ –2.91 и 0.167–0.459% соответственно). С увеличением содержания шарнирных фрагментов в диангидридном компоненте полиимидов закономерно понижалась величина температуры стеклования от 330 до 232°C и термостойкость от 500 до 445°C (на воздухе).

На основе 2,2-бис-[4-(4-аминофенокси)фенил]адамантана и ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот (таких, как в работе [135]), а также



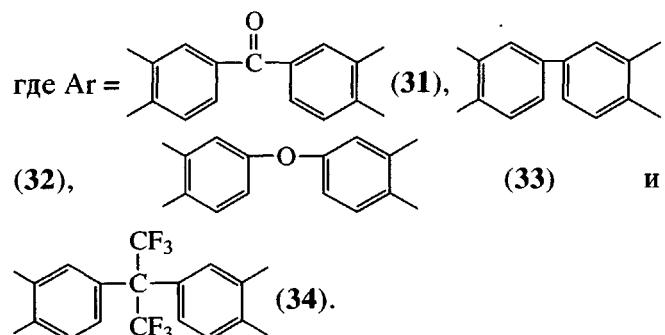
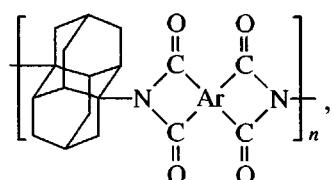
получены соответствующие полиимиды [136]



Принципиальное отличие их от полимеров, описанных в работе [135], в том, что ядро адамантиана встроено в макромолекулу полимера в виде кардового фрагмента. Большинство синтезированных кардовых полиимидов растворяются в N-метил-2-пирролидоне, а некоторые – даже в ТГФ; значения  $[\eta] = 0.42\text{--}1.03$  дL/g.

По данным РСА все синтезированные карбодиевые полииамиды аморфны. Механические свойства полимерных пленок, полученных при их испытании на растяжение, составляют  $\sigma_p = 87-113$  МПа,  $\epsilon_p = 7-10\%$ . Потеря массы указанных полииамидов при нагревании на воздухе понижается до 518–535°C. Можно отметить небольшое повышение  $T_c$  в случае 2,2-изомеров по сравнению с полииамидами на основе 1,3-изомеров (для 2,2-изомеров этот интервал составляет 248–330°C). По-видимому, это связано с тем, что вращение вокруг оси химических связей C–C атомов фрагментов адамантана и бензола в случае 2,2-изомеров затруднены [137].

В литературе есть сведения о получении полимеров с повышенной термостойкостью, пониженной диэлектрической проницаемостью, содержащих в своей структуре фрагменты диамантана [138, 139]. На основе 1,6-диаминодиамантана и ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот по двустадийной схеме синтезированы полиимиды общей формулы [140]

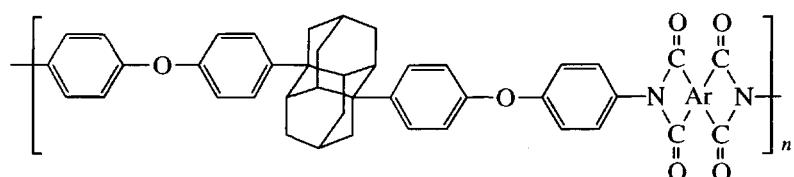


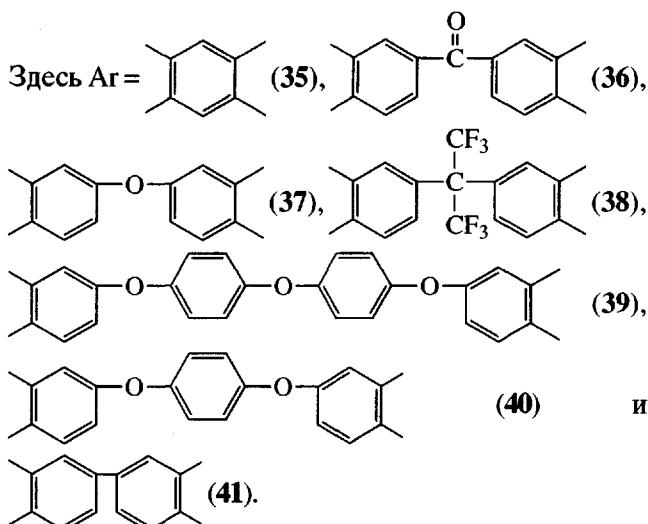
Характеристическая вязкость полученных на первой стадии ПАК сравнительно невысока (0.33–0.55 дL/g). Синтезированные полиимида не растворялись в органических растворителях; 5%-ная потеря массы полиимидами по данным ТГА на воздухе и  $T_c$  уменьшалась в ряду 32–31–33–34 с 530 до 490 и 430 до 375°C соответственно.

Жесткая структура диамантового фрагмента, а также значительные стерические препятствия, по-видимому, существенно понижают реакционную способность исходного диамина.

Разделением ядра диадамантина от аминогрупп в исходном диадамантановом диамине, например, дифенилоксидными фрагментами можно не только избежать протекания побочных процессов, но и значительно улучшить эксплуатационные характеристики образующихся полимеров.

На основе 1,6-бис-[4-(4-аминофенокси)фенил]диамантана и ряда диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот синтезированы полиимиды общей формулы [141]





Значения ММ этих полимеров достаточно высоки ( $M_n = (3.7-12.8) \times 10^4$ ), причем одностадийно получены полиииды (38, 39) с наиболее высокими значениями ММ. Наличие в макромолекулах данных полимеров шарнирных дифенилоксидных фрагментов придает им хорошую растворимость. Полииид 38, содержащий фторалкильные фрагменты, проявляет особенно хорошую растворимость: он растворяется в *o*-хлорфеноле, *m*-крезоле, ТГФ, хлороформе.

Диамантансодержащие полииидные пленки обладают хорошими механическими свойствами ( $\sigma_p = 74.4-118.2$  МПа,  $\varepsilon_p = 5.2-24.3\%$ ), низким влагопоглощением (0.121–0.292%) и пониженной диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 2.56-2.78$ ). Наиболее низким значениям влагопоглощения соответствуют пониженные диэлектрические константы, характерные для фторсодержащего полииида 38. Аналогичные закономерности были отмечены ранее [142–144]. Безусловно, объемные гидрофобные неполярные фрагменты адамантана существенно влияют на понижение указанных выше характеристик.

Термический анализ синтезированных полииидов, проведенный методами ДСК, DMA и

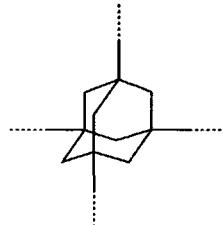
ТГА, показал, что 5%-ная потеря массы этими полимерами на воздухе наблюдается в интервале 460–509°C, а в азоте – 505–529°C. Полиииды 39, 40 с более гибкими эфирными сегментами имеют более низкие значения  $T_c$ . Для полииидов 35, 38 и 41 с более жесткой структурой по результатам динамического механического анализа обнаружены сигналы  $\beta_1$ -релаксации в области 303, 300 и 280°C соответственно. Такое положение характерно для жесткоцепных полииидов [145]. Можно отметить, что полиииды 38 и 41 имеют наиболее высокие значения  $T_c = 375$  и 386°C [141].

Объемный жесткий диамантановый фрагмент обеспечивает этим полииидам высокие значения  $T_c$  даже при наличии в их структуре шарнирных оксофениленовых фрагментов.

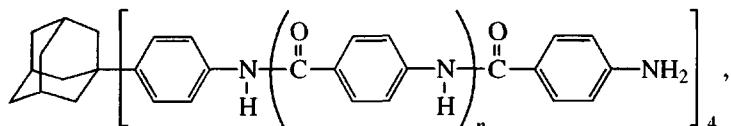
Синтезированные полимеры представляют несомненный интерес в качестве материалов для создания высокоскоростных исполнительных систем в микроэлектронике [146].

### Звездообразные полимеры

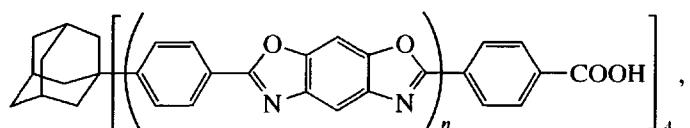
Молекула адамантана содержит четыре узловые положения (1, 3, 5, 7), способные в результате реакций замещения образовывать тетрафункциональные производные, что позволяет получать на их основе звездообразные полимеры



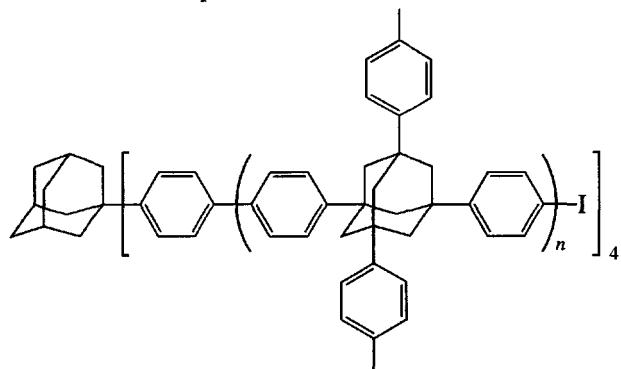
Благодаря высокой степени ориентации волокна или пленки на основе звездообразных полимеров они обладают высоким модулем упругости и прочности при растяжении [147]. В литературе имеются сведения о синтезе звездообразных адамантансодержащих полиарамидов [148]



полибензоксазолов [149]

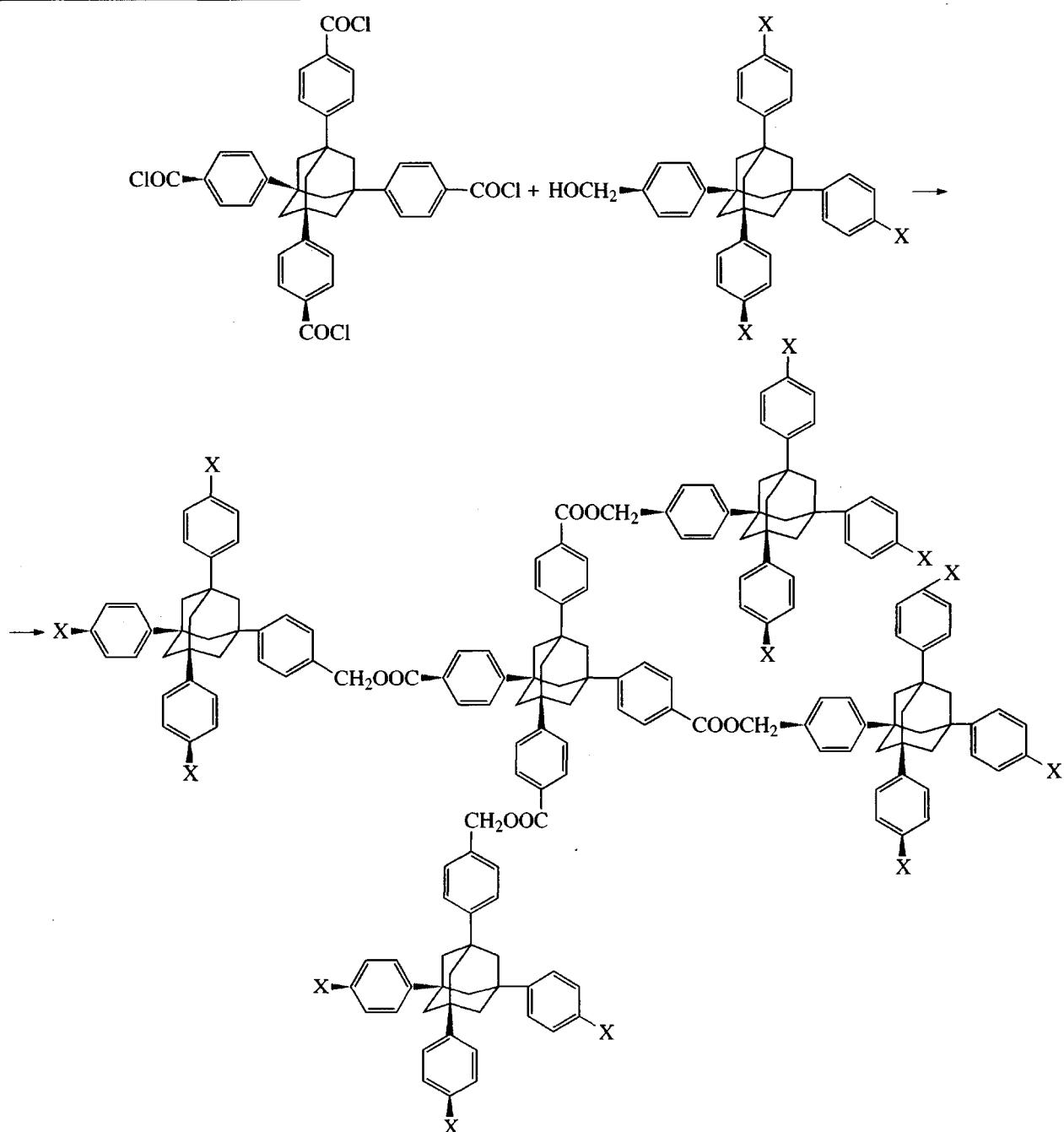


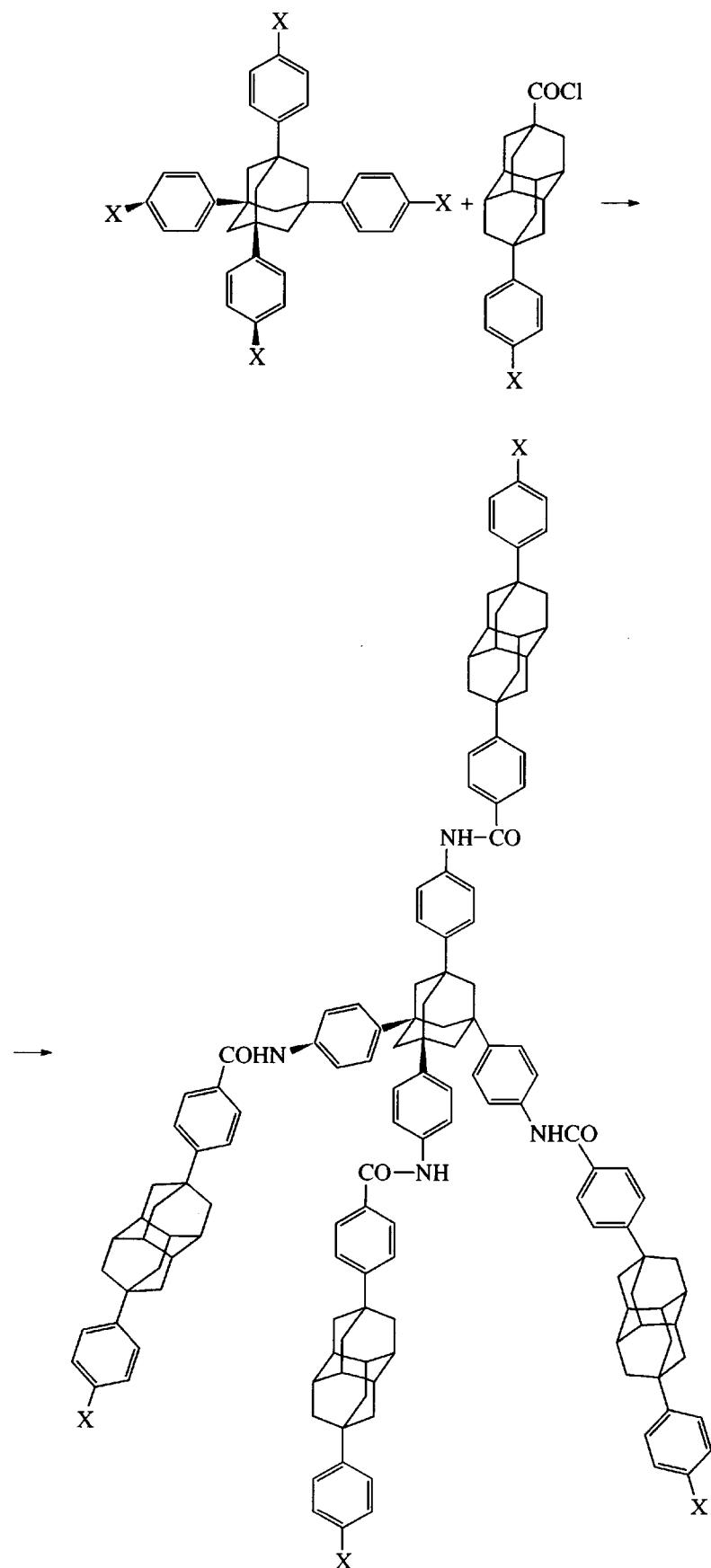
полиадамантилфениленов [150]



Эти полимеры обладают высокой механической прочностью, термической стабильностью на воздухе и в азоте до (450–460°C). Важным обстоятельством является то, что в процессе синтеза тетрафениладамантанов замещение идет исключительно в *пара*-положение бензольных колец.

Использование несимметричных функциональных производных тетрафениладамантана, дифенилдиадамантана дает возможность реализовать следующие превращения с образованием реакционноспособных дендримов [151]





где X – реакционноспособные функциональные группы.

Таким образом, уникальные синтетические возможности адамантана позволяют создавать на основе его тетрафункциональных производных полимерные структуры, способные к полимер-аналогичным превращениям; это существенно расширяет возможные сферы использования таких полимеров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из изложенного выше, введение в макромолекулы многих полимеров фрагментов адамантана приводит не только к улучшению их эксплуатационных характеристик, но и в ряде случаев влияет на направление химических превращений и структурообразования в процессе синтеза. Обладая целым комплексом высоких технических характеристик, адамантансодержащие полимеры находят применение в медицине, оптике, микроэлектронике и других областях прежде всего как модификаторы промышленных полимеров. Еще более широкое практическое использование таких полимеров может быть обеспечено за счет расширения мономерной базы, основанной на применении технологичных, экономически оправданных схем синтеза функциональных производных адамантана и других полициклических соединений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хардин А.П., Радченко С.С. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 3. С. 480.
2. Пат. 3639362 США. 1972 // РЖХим. 1972. 20C302.
3. Pat. 1565698 France. 1969 // Chem. Abstrs. 1969. V. 71. 125245.
4. Пат. 3533947 США. 1970 // РЖХим. 1971. 17П241.
5. Новиков С.С., Хардин А.П., Радченко С.С., Злотин С.Г., Орлинсон Б.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 12. С. 2765.
6. Слонимский Г.М., Аскадский А.А., Китайгородский А.И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
7. Энциклопедия полимеров / Под ред. Кабанова В.А. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 183.
8. Matsumoto A., Tanaka S., Otsu T. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 14. P. 4017.
9. Mita I., Horie K. // J. Macromol. Sci. C. 1987. V. 27. № 1. P. 91.
10. Yokota K., Ito M. // J. Polym. Sci. B. 1968. V. 6. № 12. P. 825.
11. Otsu T., Ito O., Imoto M. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 6. P. 2901.
12. North A.N., Reed G.A. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. № 5. P. 859.
13. North A.N., Reed G.A. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 4. P. 1311.
14. Benson S.W., Nonth P.M. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 6. P. 1339.
15. Mays J.W., Hadjichristidis N. // J. Macromol. Sci. C. 1988. V. 28. № 3–4. P. 371.
16. Tricot M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 4. P. 1268.
17. Grant D.H., Grassie N. // Polymer. 1960. V. 1. № 4. P. 445.
18. Otsu T., Yasuhara T., Shiraishi K., Mori S. // Polym. Bull. 1984. V. 12. № 5. P. 449.
19. Ito H., Ueda M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1475.
20. Bingham R.C., Schleyer P.R. // Top. Curr. Chem. 1970. V. 18. P. 1.
21. Burns W., Grant D., McKervey M.A., Step G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1976. № 2. P. 234.
22. Gagosian R.B., Dalton J.C., Turro N.J. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 15. P. 4752.
23. Tsuda T., Mathias L.J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 17. P. 4734.
24. Tate B.E. // Adv. Polym. Sci. 1967. V. 5. № 2. P. 214.
25. Nagai S., Uno T., Yoshida K. // Kobunshi Kagaku. 1958. V. 15. P. 550.
26. Nagai S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. V. 37. № 3. P. 369.
27. Marvel C.S., Shepherd T.H. // J. Org. Chem. 1959. V. 24. № 5. P. 599.
28. Cowie J.M.G., McEwen I.J., Velickovic J. // Polymer. 1975. V. 16. № 12. P. 869.
29. Cowie J.M.G., Henshall S.A.E., McEwen I.J., Vilickovic J. // Polymer. 1977. V. 18. № 6. P. 612.

30. Cowie J.M.G., Yazdani-Pedram M., Ferguson R. // Eur. Polym. J. 1985. V. 21. № 3. P. 227.
31. Cowie J.M.G., Martin A.C.S. // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 10. P. 298.
32. Miles A.F., Cowie J.M.G. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 2. P. 165.
33. Popovic I.G., Galogara V., Katsikas L., Vilickovic J. // Polym. Bull. 1991. V. 25. № 1. P. 107.
34. Leon A., Gargallo L., Radic D., Horta D. // Polymer. 1991. V. 32. № 4. P. 761.
35. Horta A., Gargallo L., Radic D. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 26. P. 5320.
36. Shiraishi K., Sugiyama K., Otsu T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62. № 12. P. 4083.
37. Sugiyama K., Shiraishi K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. V. 64. № 5. P. 1715.
38. Matsumoto A., Watanabe H., Otsu T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992. V. 65. № 3. P. 846.
39. Matsumoto A., Kubota T., Otsu T. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 21. P. 4508.
40. Iwatsuki S., Kubo M., Wakita M., Matsui Y., Kanoh H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 18. P. 5009.
41. Oishi N., Iwahara M., Fujimoto M. // Polym. J. 1991. V. 23. № 12. P. 1409.
42. Otsu T., Matsumoto A. // Acta. Polymerica. 1988. V. 39. № 1–2. P. 5.
43. Matsumoto A., Oki Y., Otsu T. // Polym. J. 1991. V. 23. № 3. P. 201.
44. Matsumoto A., Oki Y., Otsu T. // Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1992. V. 29. № 10. P. 831.
45. Otsu T., Matsumoto A., Kubota T., Mori S. // Polym. Bull. 1990. V. 23. № 1. P. 43.
46. Mathias L.J., Muir A.V.G., Reicherf V.R. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 18. P. 5232.
47. Lenz R.W. // Organic Chemistry of Synthetic High Polymers. New York: Interscience, 1967. Ch. 10. P. 332.
48. Wang J.-J., Chern Y.-T., Chang M.-A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 16. P. 3345.
49. Stetter H., Goebel P. // Chem. Ber. 1962. B. 65. S. 1039.
50. Nakazaki M., Naemura K., Hokura Y. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982. № 21. P. 1245.
51. Пат. 4849565 США. 1989 // РЖХим. 1990. 17Н118П.
52. Archibald T.G., Malik A.A., Baum K., Unroc M.R. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 19. P. 5261.
53. Baum K., Archibald T.G., Malik A.A. Pat. 5017734 USA. 1991.
54. Vollhardt K.P.C. // Acc. Chem. Res. 1977. V. 10. № 1. P. 1.
55. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Панкратов В.А. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 148.
56. Langhans G.A., Arnold F.E. // Polym. Prepr. Am., Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1980. V. 21. № 1. P. 199.
57. Pater R. // Sampe J. 1990. V. 26. № 1. P. 19.
58. Lind A.C., Ery C.C., Goldrard I.J. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1985. V. 53. № 3. P. 672.
59. Reichert V.R., Mathias L.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 24. P. 7030.
60. Swanson S.A., Feemng W.W., Hofer D.C. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 2. P. 582.
61. Sefcik M.D., Srejskal E.O., McKay K.A., Schaefer J. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 423.
62. Takahasi T., Yamashita I. // J. Polym. Sci. B. 1965. V. 3. № 4. P. 251.
63. Takahasi T. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 2. P. 403.
64. Takahasi T., Yamashita I. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. V. 37. № 1. P. 131.
65. Endo T., Watanabe M., Suga K., Yokozawa T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. № 11. P. 3039.
66. Endo T., Watanabe M., Suga K., Yokozawa T. // Makromol. Chem. 1989. B. 190. № 4. S. 691.
67. Cho I., Ahn K. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1977. V. 15. № 12. P. 751.
68. Cho I., Song S.-S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. № 2. P. 85.
69. Sanda F., Takata T., Endo T. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 5. P. 1099.
70. Sugiyama J., Ohashi K., Ueda M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 20. P. 5543.
71. Sugiyama J., Kayamori N., Shimada S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 6. P. 1943.
72. Полякова А.М., Магер К.А., Сусакина Т.И., Сучкова М.Д., Сечения Н.Г., Чуб В.П., Трухан И.А., Войтекунас Ю.Б., Белякова З.П., Белянинов П.П., Алексеенко А.А., Приспай Л.В., Кулеба Т.Д., Ку-

- канов О.М. А. с. 1214702 СССР // Б. И. 1986. № 8. С. 142.
73. Коршак В.В., Полякова А.М., Магер К.А., Семянцев В.Н. А. с. 607573 СССР // Б. И. 1978. № 19. С. 5.
74. Полякова А.М., Гололобов Ю.Г., Магер К.А., Суслакина Т.И., Лопатина И.В., Сучкова М.Д., Сенченя Н.Г., Климентова Н.В., Новаков И.А., Радченко С.С. А. с. 1182059 СССР // Б. И. 1985. № 36. С. 101.
75. Гусева Т.И., Сенченя Н.Г., Магер К.А., Гололобов Ю.Г. // Пласт. массы. 1991. № 8. С. 11.
76. Khardin A.P., Radchenko S.S. // Russ. Chem. Revs. 1982. V. 51. № 3. P. 272.
77. Kopf P.W., Little A.D. // Encyclopedic of Polymer and Engineering. New York: Wiley, 1988. V. 11. P. 45.
78. Jensen J.J., Gnimley M., Mathias L.G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 3. P. 397.
79. Jensen J.J., Gnimley M., Mathias L.G. // Polym. Prepr. 1995. V. 36. № 1. P. 521.
80. Крупцов Б.К., Свечина М.Б. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Перспективы развития химии каркасных соединений и их применения в отраслях промышленности". Киев, 1986. С. 141.
81. Stetter H., Gartner J., Tacke P. // Angew. Chem. 1965. B. 77. № 2. S. 171.
82. Хардин А.П., Радченко С.С. Высокомолекулярные соединения на основе полиэдранных углеводородов. Волгоград: Волгоградский политехн. ин-т, 1981.
83. Пат. 3467627 США. 1969 // РЖХим. 1970. 20C382П.
84. Пат. 3497472 США. 1970 // РЖХим. 1971. 7C463П.
85. Пат. 3639351 США. 1972 // РЖХим. 1972. 22C228П.
86. Хардин А.П., Радченко С.С., Новиков С.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 9. С. 2098.
87. Гелаишвили Н.С. // Исследования в области синтеза и модификации высокомолекулярных соединений. Тбилиси: Мецниереба, 1979. С. 14.
88. Lewis C.M., Mathias L.J., Wiegal N. // Polym. Prepr. 1995. V. 36. № 2. P. 140.
89. Rao R.M., Rao V.L., Radhakrishnan T.S., Ramachandzah S. // Polymer. 1992. V. 33. № 13. P. 2834.
90. Pezdirtz G.F., Guidotti V. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1973. № 22. P. 101.
91. Burreson B.J., Levine H.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. № 1. P. 215.
92. Пат. 3676375 США. 1972 // РЖХим. 1973. 8C375П.
93. Строганов В.Ф., Батог А.Е., Ломцов И.П. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 4. С. 6903.
94. Благонравова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970.
95. Строганов В.Ф., Батог А.Е., Петъко И.П., Савенко Т.В., Мусеев И.К. // Пласт. массы. 1982. № 8. С. 19.
96. Ширяев А.К., Мусеев И.К., Строганов В.Ф. // Пласт. массы. 1987. № 12. С. 35.
97. Белотенко В.А., Козлов Т.В., Строганов И.В., Строганов В.Ф. // Физика и техника высоких давлений. 1995. № 2. С. 75.
98. Парамонов Ю.М., Вашевко Д.С., Артемов В.Н., Пактер М.К. // Термомеханический анализ трехмерных эпоксиполимеров. М.: НИИТЭХим, 1981. С. 37.
99. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1975.
100. Сандитов Д.С., Козлов Г.В., Белоусов В.Н., Липатов Ю.С. // Укр. полим. журн. 1992. Т. 1. № 3–4. С. 241.
101. Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Ланцов В.М., Зайцев Ю.З., Липатов Ю.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 4. С. 908.
102. Sourour S., Kamal M.R. // Thermochim. Acta. 1976. V. 14. № 1–2. P. 41.
103. Перепеченко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978.
104. Pomerantz M., Wang J. // Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 210.
105. Musfeldt J.L., Reynolds J.R., Tanner D.B., Ruit J.P., Wang J., Pomerantz M. // Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 259.
106. Chaturvedi V., Tanaka S., Kaeriyama K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 10. P. 2607.
107. Tullos G.L., Mathias L.J. // Polym. Prepr. 1995. V. 36. № 2. P. 316.
108. Mironov V.F., Gar T.K., Fedotov N.S., Evert G.E. // Russ. Chem. Rev. 1981. V. 50. № 3. P. 262.
109. Северный В.В., Варламова Н.В., Сунеканц Т.И., Суворовская Н.А., Зюзина Н.Д., Федотов Н.С.,

- Эверт Г.Е., Миронов В.Ф. А. с. 535322 СССР // Б. И. 1976. № 42. С. 64.
110. Новиков С.С., Но Б.И., Попов Ю.В., Хвощева Н.М., Сон В.В. А. с. 652182 СССР // Б. И. 1979. № 10. С. 127.
111. Новиков С.С., Но Б.И., Попов Ю.В., Петрухин В.Д., Маловечко Г.В., Сон В.В. А. с. 767139 СССР // Б. И. 1980. № 36. С. 127.
112. Molle G., Bauer P., Dubois J.E. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. № 18. P. 2975.
113. Pai Y.-M., Weber W.P. // Appl. Organomet. Chem. 1987. V. 1. № 2. P. 171.
114. Но Б.И., Попов Ю.В., Воронков Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 116.
115. Pat. 3301827 USA. 1965 // Chem. Abstrs. 1967. V. 66. 76848.
116. Pat. 3464957 USA. 1969 // Chem. Abstrs. 1969. V. 71. 92078.
117. Пат. 3832332 США. 1974 // РЖХим. 1975. 13T595.
118. Пат. 1192281 Великобритания. 1970 // РЖХим. 1971. 4C342.
119. Хардин А.П., Новаков И.А., Радченко С.С., Брель Н.А., Кузнечиков О.А., Выгодский Я.С. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 433.
120. Хардин А.П., Новаков И.А., Радченко С.С., Кулев И.А., Орлинсон Б.С., Шерман Ф.Б., Воскресенская И.А., Бирзниекс К.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 743.
121. Хардин А.П., Новаков И.А., Кулев И.А., Орлинсон Б.С., Шерман Ф.Б., Радченко С.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 684.
122. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
123. Коршак В.В., Новиков С.С., Виноградова С.В., Хардин А.П., Выгодский Я.С., Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Радченко С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 248.
124. Новиков С.С., Хардин А.П., Выгодский Я.С., Шерман Ф.Б., Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Радченко С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 9. С. 678.
125. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Кулев И.А., Бирзниекс К.А., Блинов В.И., Радченко С.С. А. с. 1317879 СССР // Б. И. 1985. № 21. С. 254.
126. Новиков С.С., Хардин А.П., Коршак В.В., Виноградова С.В., Выгодский Я.С., Радченко С.С., Орлинсон Б.С., Новаков И.А. А. с. 615099 СССР // Б. И. 1978. № 26. С. 81.
127. Новаков И.А., Орлинсон Б.С. Пат. 2072370 РФ // Б. И. 1997. № 3. С. 161.
128. Виноградова С.В., Коршак В.В., Выгодский Я.С. А. с. 215493 СССР // РЖХим. 1969. 12C335П.
129. Новиков С.С., Хардин А.П., Радченко С.С., Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Блинов В.Ф., Горлов В.И., Замах В.П. А. с. 682507 СССР // Б. И. 1979. № 32. С. 85.
130. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Кулаго И.О., Павлючко А.И., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Журн. орган. химии. 1999. Т. 35. № 4. С. 554.
131. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Зауэр Е.А., Брунилин Р.В., Кулаго И.О. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1544.
132. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Кузнечиков О.А., Брунилин Р.В., Кулаго И.О., Павлючко А.И., Сабиров З.М., Уразбаев В.Н., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 79.
133. Новаков И.А., Орлинсон Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 7. С. 1209.
134. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Сигаева Н.Н., Крайкин В.А., Володина В.П., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1786.
135. Chem Y.-T., Shine H.-C. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 16. P. 4646.
136. Hsiao S.-H., Li C.-T. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7213.
137. Rixton M.R., Poul D.R. // Polymer. 1995. V. 36. № 16. P. 3165.
138. Chern Y.-T., Wang W.L. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 16. P. 5554.
139. Chern Y.-T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 16. P. 5560.
140. Chern Y.-T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 1. P. 125.
141. Chern Y.-T. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5837.
142. Misra A.C., Tesoro G., Hougham G., Pendharkar S.M. // Polymer. 1992. V. 33. № 5. P. 1078.
143. Haugham G., Tesoro G., Shaw J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 13. P. 3642.

144. Haugham G., Tesoro G., Viehbeck A. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 10. P. 3453.
145. Cabarn J.C., Soper P.D., Auman B.C. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 9. P. 3253.
146. Tummala R.R., Keyes R.W., Grobman W.D., Kapin S. // *Microelectronics Packaging Handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989. Ch. 9.
147. Dotrong M., Dotrong M.H., Moore G.J., Evers R.C. // *Polym. Prepr.* 1994. V. 35. № 2. P. 673.
148. Reichert V.R. Ph. D. Hatteisburg: Mississippi University of Southern, 1994.
149. Ortiz R. Ph. D. Los Angeles: Los Angeles University of California, 1993.
150. Mathias L.J., Jensen J.J., Reichert V.R., Lewis C.M., Tullos G.L. // *Polym. Prepr.* 1995. V. 36. № 1. P. 741.
151. Chapman O.L., Magner J., Ortiz R. // *Polym. Prepr.* 1995. V. 36. № 1. P. 739.

## Polymers Based on Adamantane Derivatives: Synthesis, Properties, and Application

**I. A. Novakov and B. S. Orlinson**

*Volgograd State Technical University,  
pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia*

**Abstract**—This paper surveys studies on the synthesis, properties, and application areas of polymers based on adamantane derivatives that are synthesized by polymerization and polycondensation methods. Specific features of adamantane-containing polymers that manifest themselves at the stage of their synthesis and when studying their properties are revealed. It is demonstrated that many polymers bearing adamantane units exhibit improved performance characteristics, such as thermal and light stability, hydrolytic resistance, reduced dielectric permittivity, etc.