

УДК 541.6 : 547.873

## ПОЛИТРИАЗИНЫ

*В. А. Панкратов и С. В. Виноградова*

В обзоре рассмотрены работы по синтезу и исследованию свойств полимеров, содержащих в основной цепи *s*-триазинный цикл (политриазины). Эти полимеры нашли широкое применение в ряде областей техники. Основное внимание уделено работам, посвященным получению тепло- и термостойких полимеров на основе производных *s*-триазина, а также новым оригинальным методам синтеза этих полимеров, особенно таким, как реакции полициклотримеризации и полициклоконденсации.

Библиография — 250 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	117
II. Политриазины, полученные поликонденсацией и полимеризацией мономеров — производных <i>s</i> -триазина	117
III. Политриазины, полученные реакциями полициклоконденсации и полициклотримеризации	131

## I. ВВЕДЕНИЕ

Полимеры, содержащие в основной цепи циклическую группировку *s*-триазина, уже давно привлекают внимание исследователей.

Еще в 30-е годы поликонденсацией меламина с формальдегидом<sup>1</sup> был получен меламино-формальдегидный полимер, который нашел затем широкое промышленное применение.

В последнее время интерес к полимерам, содержащим кольца *s*-триазина, значительно возрос. Этот интерес вызван тем, что большинство подобных полимеров обладает повышенной термостойкостью, обусловленной ароматическим характером *s*-триазинового цикла<sup>2-4</sup>.

Полимеры, содержащие в своем составе кольца *s*-триазина, могут быть получены двумя путями: 1) поликонденсацией или полимеризацией мономеров — производных *s*-триазина и 2) реакцией полициклотримеризации нитрилов или реакцией полициклоконденсации производных нитрилов (иминоэфиров, амидинов и т. п.). Поскольку синтез и свойства меламино-альдегидных полимеров освещены в ряде обстоятельных обзоров<sup>5-12</sup>, мы здесь, за некоторым исключением, не будем останавливаться на работах, посвященных этому типу триазинных полимеров.

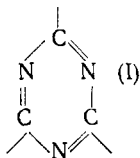
Основное внимание в данном обзоре будет уделено вопросам термостойкости политриазинных полимеров, а также новым, оригинальным методам их синтеза.

## II. ПОЛИТРИАЗИНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНОМЕРОВ — ПРОИЗВОДНЫХ *s*-ТРИАЗИНА

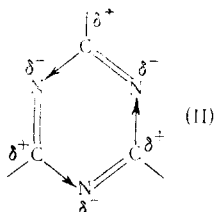
### 1. Поликонденсация мономеров — производных *s*-триазина

Как уже отмечалось выше, *s*-триазин по своей природе обладает свойствами ароматического соединения<sup>2-6</sup>. Он представляет собой шестичленную циклическую систему, состоящую из чередующихся N- и

## С-атомов



и напоминающую циклическую систему бензола. Атомы азота в *s*-триазине электроотрицательнее атомов углерода, и углерод-азотные связи склонны к поляризации по типу (II):

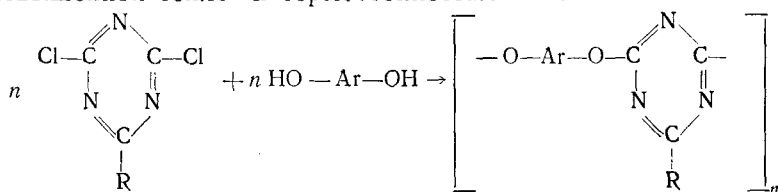


В кольце *s*-триазина, кроме системы  $\pi$ -электронов, присутствуют шесть неспаренных электронов атомов азота. Расчет электронной плотности в *s*-триазине<sup>13</sup> показал, что для азота она составляет 1,179, а для углерода 0,821. Это обстоятельство, вероятно, и обуславливает основные отличия системы *s*-триазина от системы бензола: *s*-триазиновый цикл менее ароматичен, чем бензольный<sup>14-16</sup>. Это проявляется, в частности, в меньшей химической стойкости *s*-триазиновой системы по сравнению с бензольным кольцом.

При изучении *s*-триазина была отмечена его неспособность вступать в реакции электрофильного замещения, свойственные бензолу (нитрование и сульфирование), из-за чего не удалось синтезировать нитропроизводные цианурхлорида<sup>2</sup>. Это можно объяснить только пониженной электронной плотностью на атомах углерода *s*-триазина. Этим же объясняется и большая подвижность атомов галоида в его галогидпроизводных, в частности, хлора в цианурхлориде, чем последний существенно отличается от производных бензола.

Хлорангидрид циануровой кислоты (цианурхлорид) и дихлор-*s*-триазины легко вступают в реакции замещения с различными соединениями и поэтому являются основными исходными для синтеза политриазинов.

Реакцией цианурхлорида и дихлор-*s*-триазинов с различными бисфенолами синтезирован ряд полиэфиров — полиарилциануратов, обладающих повышенной тепло- и термостойкостью<sup>17-35</sup>:



В зависимости от функциональности исходных *s*-триазинов были получены как линейные, растворимые, так и шитые, нерастворимые полиарилцианураты.

Так, Накамура с сотр.<sup>17</sup> синтезировали полиарилцианураты межфазной поликонденсацией бис-(4-оксифенил)пропана с 2-*R*-4,6-дихлор-*s*-триазинами, где  $R = -OCH_3$ ,  $-OCH_2CH=CH_2$ ,  $-OC_6H_5$ ,  $-N(C_2H_5)_2$ ,  $-N(CH_2CH=CH_2)_2$ ,  $-N(CH_2)_5$ ,  $-N(C_6H_5)_2$ ,  $-C_6H_5$ ,  $-PhNSO_2C_6H_4CH_3$ ,

—С1. Некоторые из полученных полиарилциануратов кристалличны, растворимы в хлороформе, *о*-дихлорбензоле и т. п., из растворов образуют пленки.

Межфазной поликонденсацией цианурхлорида с бисфенолами (резорцином, гидрохиноном, 4,4'-диоксидифенилом, *бис*-(4-оксифенил)метаном, *бис*-(4-оксифенил)пропаном были получены сшитые полимеры<sup>18–20</sup>, не растворяющиеся в обычных растворителях, но разлагающиеся в горячей щелочи и аминах. Интенсивная термическая деструкция этих полимеров начинается при температуре выше 450°.

Накамура и др.<sup>21, 22</sup> синтезировали ряд полиарилциануратов с использованием 2-дифениламино-4,6-дихлор-*s*-триазина и различных бисфенолов, а также фенолформальдегидной смолы новолачного типа. Наибольшим молекулярным весом обладал полимер на основе диана. Оказалось, что температура начала разложения синтезированных полиарилциануратов мало зависит от типа исходного диола и находится в пределах 320—360° (при среднем молекулярном весе ~5000). Большинство полимеров растворялось в хлороформе и нитробензоле, однако полимеры на основе гидрохинона, 4,4'-диоксидифенила, диана и 4,4'-диоксидифенилсульфона были частично растворимы лишь в нитробензоле. Полимеры с достаточно высоким молекулярным весом (более 5000) способны образовывать бесцветные, прозрачные пленки, характеризующиеся высокой механической прочностью и характерным поглощением в УФ-области.

Накамура и Сэта<sup>23</sup> получили и успешно применили в качестве красителей и стабилизаторов различных смол окрашенные полиарилцианураты. Синтез таких триазиновых красителей осуществлялся поликонденсацией диазопроизводных дихлортриамина с такими бисфенолами, как диан, флуоресцин, ауриин и др. Полученные низкомолекулярные окрашенные в различные цвета полимеры ( $\eta_{пр}$  от 0,09 до 0,6 дл/г) были хорошо растворимы в хлороформе, диметилформамиде (ДМФ) и диметилацетамиде.

В более поздней работе Накамура с сотр.<sup>24</sup> исследовали влияние структуры полиарилциануратов на их термические и механические свойства. В качестве исходных был взят широкий набор дихлортриазинов с 35 различными заместителями R в ядре, а исходными бисфенолами служили: гидрохинон, 4,4'-диоксидифенил, 4,4'-диоксидифенилметан, диан, 4,4'-диоксибензофенон, 4,4'-диоксидифенилсульфон и фенолфталеин. Полученные полимеры имели высокие вязкостные характеристики ( $\eta_{пр}$  до 3,52 дл/г), а температуры размягчения их лежали в пределах от 200° до >360°. Авторы установили, что температура начала разложения этих полиарилциануратов на воздухе сильно зависит от строения заместителей R в ядре триазина и находится в пределах 300—400°. Наиболее высокую температуру начала разложения имеют полиарилцианураты с та-

кими заместителями, как  $-N(C_6H_5)_2$ ,  $-N \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagup \\ \text{(\beta-нафтил)} \end{matrix}$ ,  $-C_6H_5$  и др. Высокой

термостойкостью отличаются полиарилцианураты на основе фенолфталеина, диоксибензофенона, диоксидифенилсульфона.

Одновременно полиарилцианураты на основе фенолфталеина и 2-дифениламино-4,6-дихлор-*s*-триазина были описаны в работе Девдариани и Кутепова<sup>25</sup>, но с более низкими термическими характеристиками (т. разм. 160—210°, т. начала разложения 250—300°), чем в работе<sup>24</sup>, что, вероятно, объясняется меньшими молекулярными весами синтезированных полимеров ( $\eta_{пр}$  0,08—0,12 дл/г).

Виноградова и Френкель<sup>26</sup> получили полиарилцианураты высокотемпературной поликонденсацией в растворе 2-амино-4,6-дихлор-*s*-триазина

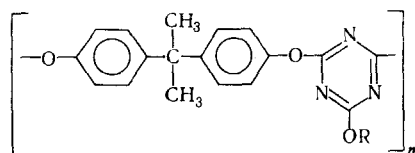
с анилидом фенолфталеина и 9,9-бис-(4-оксифенил)флуореном в присутствии углекислого калия или натрия. Полимер на основе 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена имел  $\eta_{\text{пр.}}$  в серной кислоте 0,18 *дл/г* и температуру размягчения выше 320°.

Позднее Андебарт и Нелл<sup>27</sup> в подобных условиях осуществили поликонденсацию замещенных дихлортриазинов  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{R}$  ( $\text{R} = -\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OC}_6\text{H}_5$ ) с гидрохиноном, 4,4'-диоксидифенилом, 4,4'-диоксидифенилсульфоном и дианом. Полученные полиарилцианураты имели т. разм. от 270 до 380°, а температуры начала разложения (по данным термогравиметрии) — в пределах 305—415°. Эти температурные характеристики полимеров зависели как от структуры заместителя в триазиновом кольце, так и от строения исходного бисфенола. Наибольшей тепло- и термостойкостью (соответственно 380 и 415°) обладал полиарилцианурат на основе 2,4-дихлор-6-феноксис-триазина и гидрохинона<sup>27</sup>.

Коршак и Кутепов с сотр. провели высокотемпературную поликонденсацию 2-анилин-4,6-дихлор-*s*-триазина с дианом и другими бисфенолами в растворе<sup>28-30</sup> и в расплаве<sup>31</sup> и установили, что наряду с основной реакцией протекает побочная реакция гомоконденсации, приводящая к образованию трехмерных продуктов. Полученные олигомеры и полимеры при использовании в качестве отвердителей эпоксидных смол, повышали термостойкость последних<sup>30, 31</sup>.

Методом высокотемпературной поликонденсации в диголилметане в токе инертного газа при температуре 180—240° Коршак, Кутепов и др.<sup>13, 20, 25, 28-31</sup> синтезировали полиарилцианураты на основе замещенных дихлортриазинов [ $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ] и таких бисфенолов, как диан, 2,2-бис-(4-окси-3-хлорфенил)пропан, 2,2-бис-(4-окси-2,5-дихлорфенил)пропан, фенолфталеин, а также бисфенолов, содержащих различные заместители у центрального углеродного атома. Было установлено, что в зависимости от строения заместителей у центрального углеродного атома реакционная способность бисфенолов убывает в ряду  $\text{H}$ ,  $\text{H} > \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Межфазной поликонденсацией замещенных дихлортриазинов с дианом Брид и Элиот<sup>32</sup> синтезировали два полиарилцианурата строения:



где  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ .

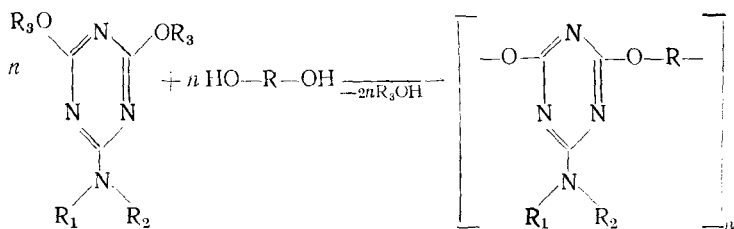
По данным термогравиметрического анализа полимеров, имеющих близкие значения приведенной вязкости (0,89 и 1,24 *дл/г*), полимер с фторированным заместителем в ядре триазина отличается большей термостойкостью. Так, при 400° полиарилцианурат с  $\text{R} = (\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  теряет на воздухе 19% веса (6°/мин), в инертной атмосфере — 30% (3°/мин), а полиарилцианурат с  $\text{R} = -\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$  всего 3% — на воздухе и 3% в инертной атмосфере.

Андебарт и Нелл<sup>33, 34</sup> получили линейные политриазины поликонденсацией в высококипящем растворителе при 200—240° замещенных дихлортриазинов ( $\text{R} = -\text{NC}_5\text{H}_{10}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) с 4,4'-диоксидифенилсульфоном, дианом, 4,4'-диоксидифенилом, гидрохиноном.

Полученные полимеры были растворимы в анилине, гексаметилфосфорамиде, *N*-метилпирролидоне и др. Политриазины имели высокую тем-

температуру размягчения (от 270 до 585°) и температуру начала разложения в инертной атмосфере (от 260 до 420°).

Большое число полимеров, содержащих *s*-триазиновый цикл, было получено переэтерификацией диалкокси-*s*-триазинов гликолями<sup>36</sup>. Реакция переэтерификации протекает по схеме:



где  $R_1, R_2, R_3$  варьировались от  $H-$  до  $C_4H_9-$ , а в качестве гликолей использовались этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоли, гекса- и декаметилгликоли, а также высшие полигликоли с молекулярным весом до 400.

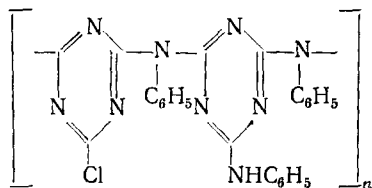
При этом степени завершенности реакции составляла 85–90%, а коэффициент полимеризации ( $n$ ) — 4–5. Синтез полимеров проводили в вакууме при 80–160° с отгонкой выделяющегося в ходе реакции спирта. Отмечается, что реакция переэтерификации протекает ступенчато и при высокой температуре могут образовываться неплавкие и нерастворимые полимеры. Накамура с сотр.<sup>37–39</sup> провели поликонденсацию 2-R-4,6-дифенокси-*s*-триазинов, где R=—OCH<sub>3</sub>, —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, —OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, —N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, —N(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, —N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, —N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, —*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и —Cl с дианом при 180–270° в присутствии ацетата кадмия. Получены низкомолекулярные линейные полимеры с коэффициентом полимеризации 3–10. Все полимеры, кроме полимера с R=—Cl, были растворимы в хлороформе и ДМФ и имели т. разм. от 120 до 270°. При дальнейшем нагревании в присутствии перекиси дикумила полимеры с R=—OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> и —N(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> сшиваются и становятся нерастворимыми.

Линейные политриазины получили Накамура, Сато и Сайто <sup>40</sup> при нагревании (220—240°) в вакууме 2-амино-4,6-дифенокси-*s*-триазина с дианом. Было установлено, что на первом этапе реакция протекает, как реакция 2-го порядка с энергией активации 16,7—17,8 ккал/моль. Дальнейшее нагревание полимера до 270° без катализатора или в присутствии ацетата кадмия приводит к образованию сшитого продукта, вероятно, в результате отщепления фенола при взаимодействии фенокси- и аминогрупп. Авторы <sup>40</sup> показали, что эта последняя реакция тождественна гомоконденсации 2-амино-4,6-дифенокси-*s*-триазина при нагревании, поскольку оба процесса протекают как реакции 2-го порядка и имеют близкие энергии активации (40,3—47,8 и 42,7 ккал/моль, соответственно). Термостойкость полученного таким образом сшитого полимера несколько выше, чем продукта сшивания линейного полимера параформальдегидом, диметилтерефталатом, толуилендиизоцианатом и др.

Высокой тепло- и термостойкостью отличаются полиамиды, полиимиды, полимочевины и другие классы полимеров, полученные на основе производных триамина. В зависимости от функциональности этих производных, также как и в случае полиарилсульфуратов, могут образовываться полимеры как линейного, так и трехмерного строения.

Одними из основных исходных для синтеза полимеров подобного типа являются цианурхлорид и его различные производные, впервые использованные для этих целей Шиханом и др.<sup>41</sup>.

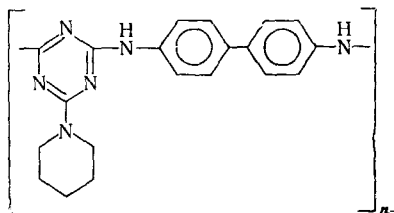
Так, в работе <sup>42</sup> описан синтез термостойких политриазиленимидов из цианурхлорида и 2,4,6-трифениламино-*s*-триазина, структуру которых можно представить следующей формулой:



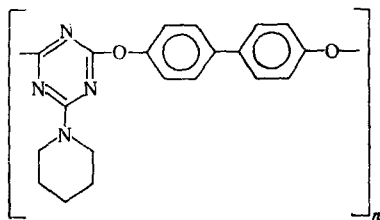
Термостойкие и хемостойкие полимеры были получены путем поликонденсации цианурхлорида или дихлортриазинов с различными ароматическими диаминами <sup>19, 20, 26, 27, 42-46</sup>.

Описаны триазиносодержащие полимеры на основе 2-амино-4,6-дихлор-*s*-триазина и гексаметилендиамина, *p*-фенилендиамина и анилинфталена <sup>26</sup>. Поликонденсацию проводили в токе азота в *n*-бутиловом спирте в присутствии триэтиламина (12 часов при постепенном подъеме температуры с 85 до 115°) или в среде декалина в присутствии углекислого натрия (при температуре кипения растворителя в течение 18 часов). Полимеры гексаметилендиамина и *p*-фенилендиамина, синтезированные в бутаноле, имели приведенные вязкости 0,13 дЛ/г (в диметилсульфоксиде) и 0,14 дЛ/г (в серной кислоте) соответственно; их т. разм. составляли 290—320° и выше 450° соответственно. Полимер на основе анилинфталена имел т. разм. 260—270° и отличался лучшей растворимостью по сравнению с первыми полимерами (растворим в диметилсульфоксиде, ДМФ, диоксане). Полиамид на основе гексаметилендиамина, синтезированный в декалине, был неплавок и нерастворим.

Андеберт и Нелл <sup>27</sup> провели высокотемпературную поликонденсацию различных дихлортриазинов с такими диаминами, как хлоргидрат пиперазина, бензидин, 2,4-диамино-6-фенил-*s*-триазин и гексаметилендиамин в среде декалина. Следует отметить, что полиамиды значительно (на 100—150°) превосходят как по тепло-, так и по термостойкости полиарилцианураты сопоставимого строения, полученные в этой же работе <sup>27</sup>. Так, полиамид на основе бензидина:



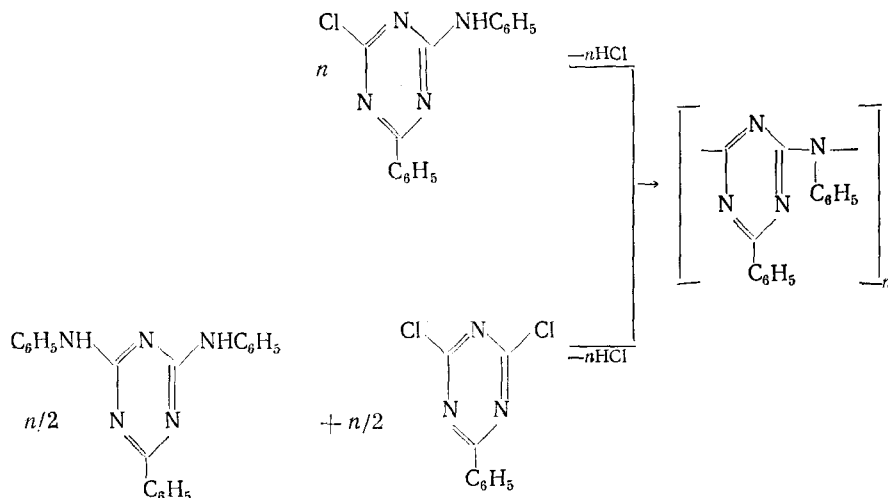
имеет т. разм. 470° и температуру начала разложения в вакууме 460° ( $\eta_{\text{пр.}} = 0,32$  дЛ/г), а для полиарилцианурата подобного строения на основе 4,4'-диоксифенила:



эти показатели соответственно равны 315—320 и 365° ( $\eta_{\text{пр.}} = 0,23 \text{ дл/г}$ ).

Поликонденсацией 2,4-дифенокси-6-хлор-*s*-триазина с 4,4'-диаминодифенилсульфоном был получен полимер с т. пл. 360°, стабильный при нагревании на воздухе до 400°<sup>43</sup>. Из полимеров этого типа наиболее термостойким оказался полиперфтор-4,4'-дифенилмеламин<sup>44</sup>. Он стабилен до 500°, но при 700° в азоте теряет 63% своего первоначального веса.

Илерс и Рэй<sup>45</sup> установили, что в поликонденсацию с целью получения линейных политриазиленимидов удобнее брать не фенокси-, а хлорпроизводные триазина:

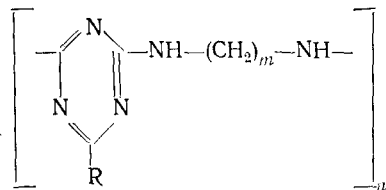


Они же установили, что наиболее целесообразно проводить поликонденсацию в инертной атмосфере при 200—250° без понижения давления; последнее объясняется легкой сублимируемостью исходных мономеров при высокой температуре ( $\sim 200^\circ$ ), а при 150° реакция практически не идет. Указано, что кислоты, щелочи, перекиси и акцепторы HCl не влияют на молекулярный вес образующегося полимера. Следует отметить, что полимеры, содержащие концевые и боковые атомы хлора, на воздухе гидролизуются, в результате чего полимер становится хрупким и нерастворимым. Были сделаны попытки заменить эти атомы хлора на феноксигруппы путем обработки полимера фенолом, однако полимер при этом разлагался.

Неплавкие и нерастворимые полимеры, термоустойчивые до 400°, образуются при высокотемпературной гомоконденсации ряда аминопроизводных триазина<sup>45</sup>.

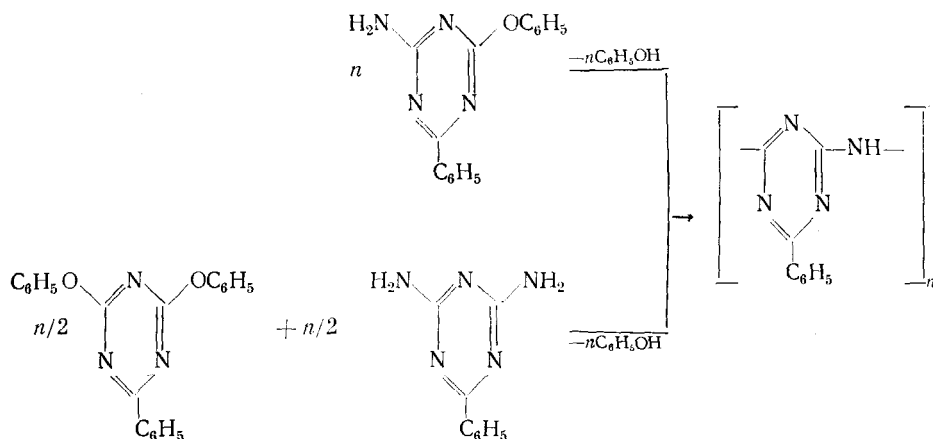
Наиболее термостойким из них оказался полимер, полученный из 2-фенил-4-хлор-6-анилидо-*s*-триазина. Он теряет в весе 5% при 400° и не более 25% при 900°.

Поликонденсацией цианурхлорида или его производных с алифатическими диаминами синтезированы полимеры, содержащие в своем составе гуаниминовые звенья, разделенные алифатическими мостиками:



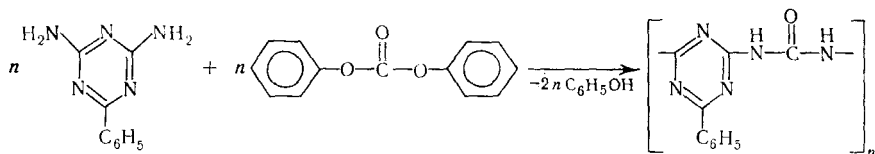
где  $R = \text{Cl}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ , радикал моноамина и др., а  $m = 6\text{—}12$ <sup>26, 27, 47</sup>.

Линейные растворимые полиамиды, содержащие *s*-триазиновые циклы, были получены при гомоконденсации 2-фенил-4-амино-6-фенокси-*s*-триазина или при взаимодействии 2-фенил-4,6-дифенокси-*s*-триазина с гуанаминами <sup>48, 49</sup>:



Реакцию переамидирования проводили в атмосфере азота при температуре, превышающей температуры плавления мономеров; оптимальная температура реакций 260—300°. Полимеры с максимальными молекулярными весами (по вискозиметрическим данным) получаются в условиях проведения синтеза при пониженном давлении. Гомополимер 2-фенил-4-амино-6-фенокси-*s*-триазина и полимер на основе 2-фенил-4,6-дифенокси-*s*-триазина и бензгуанамина имеют одинаковые физические свойства, что свидетельствует об идентичности их структур. Это подтверждается также данными ИК-спектроскопии.

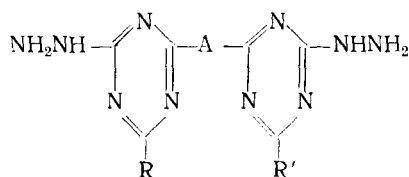
Высокой теплостойкостью обладает полимер, полученный поликонденсацией 2,4-диамино-6-фенил-*s*-триазина с дифенилкарбонатом <sup>48</sup>:



Он растворим в серной кислоте и плавится при 350°.

Нерастворимые полимеры образуются при гомополиконденсации 2,4-диамино-6-фенокси-*s*-триазина и 2-амино-4,6-дифенокси-*s*-триазина <sup>50, 51</sup>.

Гем и др. <sup>52</sup> получили высокоэластичные, пленкообразующие полимеры взаимодействием линейных модифицированных изоцианатом полигидроксильных соединений ( $M=750-6000$ ) с соединениями типа:

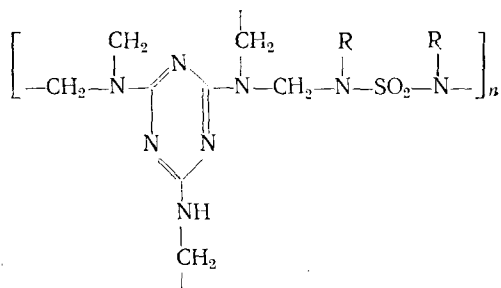


где R и R' = —H, —Cl, алкил, арил и др.; A — двухвалентный диаминовый остаток, соединенный через атомы N с триазиновыми кольцами, например, диаминный остаток с 2—12 атомами C в цепи.



Полимеры с повышенной термостойкостью и стойкостью к окислению получены при нагревании смеси дигалогензамещенных ароматических соединений (например, *p*-дихлорбензола) и 2,4,6-трис-(*p*-хлорфенил)-триазина с серой и присутствии карбонатов, сульфидов и окисей щелочных или щелочноземельных металлов<sup>53</sup>. Уменьшение в весе полученных полимеров после 100 час. нагревания при 300° составляло 3,3%, а после 20 час. при 400° — 5,3%.

Поликонденсацией формальдегида с сульфамидом или его моно- и диалкилзамещенными ( $RNH-SO_2-NH-R$ ) и меламинам получены полимеры следующего строения<sup>54, 55</sup>:



где  $R = -CH_3$ , *трет*- $C_4H_9$  и др.

Потери веса для этих полимеров составляют 25% при температуре до 225°; связи  $N-N$  и  $N-SO_2$  в полимере сохраняются до 225°; триазиновое кольцо не разрушается до 300°<sup>54</sup>.

Кабаиванов и Аламинов осуществили синтез низкомолекулярных термопластичных смол путем поликонденсации фенола, формальдегида и циануровой кислоты в присутствии как кислых<sup>56</sup>, так и щелочных<sup>57</sup> катализаторов. Установлено, что реакция протекает через образование метилольных производных циануровой кислоты. Изделия из полученных резольных смол отличаются высокой термостойкостью, водостойкостью, хорошей механической прочностью и негорючестью.

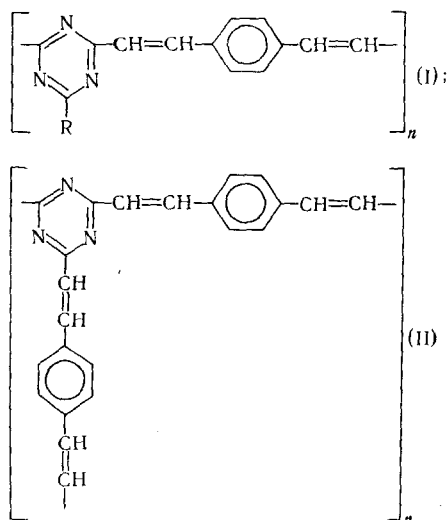
Те же авторы<sup>58, 59</sup> получили смолы на основе циануровой кислоты, диана и формальдегида. Синтез полимеров проводили в кислой среде при различных соотношениях исходных компонентов. Реакцию поликонденсации изучали оптическим методом. Показано, что циануровая кислота реагирует в кетоформе; при 130° образуются преимущественно метилэфирные группы, которые при более высокой температуре (170°) перегруппировываются в метиленовые мостики с выделением формальдегида<sup>60</sup>.

Для большинства из рассмотренных выше политриазинов характерно наличие в макромолекулярной цепи гетероатомов (O, N), связывающих триазиновые ядра либо непосредственно между собой, либо через какой-нибудь радикал.

Далее мы остановимся на работах, посвященных синтезу и исследованию свойств политриазинов, у которых триазиновые кольца связаны между собой углеводородными радикалами.

Грет и др.<sup>61, 62</sup> описали синтез и исследовали некоторые свойства полимеров с системой сопряженных двойных связей, содержащих *s*-триазиновые циклы в цепи. При синтезе этих полимеров авторы исходили из предположки, что ядро *s*-триазина является ароматической системой с высокой энергией резонанса, и поэтому политриазины должны обладать высокой термической устойчивостью.

Поликонденсацией 2,4-диметил-6-фенил-*s*-триазина, 2-метокси-4,6-диметил-*s*-триазина и 2,4,6-триметил-*s*-триазина с терефталевым диальдегидом были получены линейные (I) или шитые (II) сопряженные поли-триазины строения <sup>61, 62</sup>:

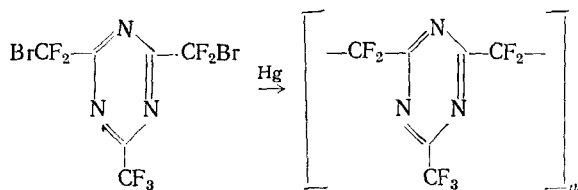


где  $R = -C_6H_5$ ,  $-OCH_3$ . Полимеры типа (I) начинают разлагаться в токе азота при  $380^\circ$  (4% потери в весе), а их сильное разложение происходит при  $530^\circ$ ; при  $730^\circ$  они уменьшаются в весе на 40%. В атмосфере кислорода этот полимер при  $380^\circ$  также теряет в весе только 4%, но при  $700^\circ$  полностью сгорает.

Политриазин типа (II) при  $500^\circ$  в токе азота уменьшается в весе на 8%, при  $700^\circ$  на 30% и при  $875^\circ$  на 40%. Деструкция этого полимера в токе кислорода начинается, как и полимера (I), с  $380^\circ$ , а при  $\sim 600^\circ$  он полностью сгорает <sup>63</sup>.

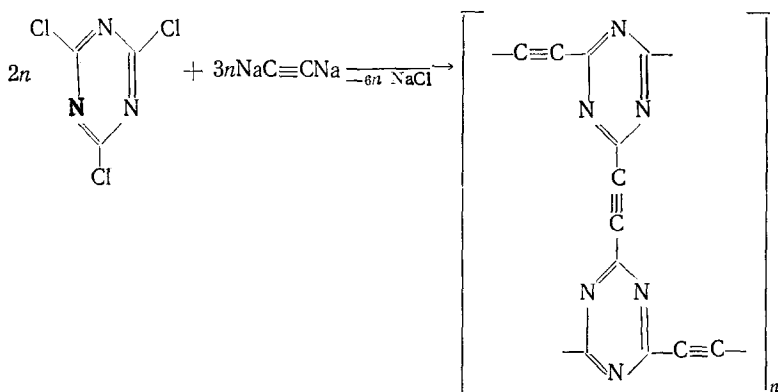
В продуктах деструкции политриазинов такого типа не удалось обнаружить нитрилы, образование которых обычно наблюдается при деполимеризации низкомолекулярных триазинов <sup>63</sup>.

Линейные полиперфторалкилентриазиновые полимеры, представляющие значительный интерес в качестве высокотемпературных эластомеров (температура начала разложения  $\sim 400^\circ$ , см. ниже — стр. 131—135), были синтезированы поликонденсацией бифункциональных фторированных триазиновых мономеров, содержащих активный галоид <sup>64</sup>, проводимой при  $250-300^\circ$  в присутствии металлической ртути. Реакция для 2,4-ди-(бромдиформетил)-6-триформетил-1,3,5-триазина протекает по схеме:



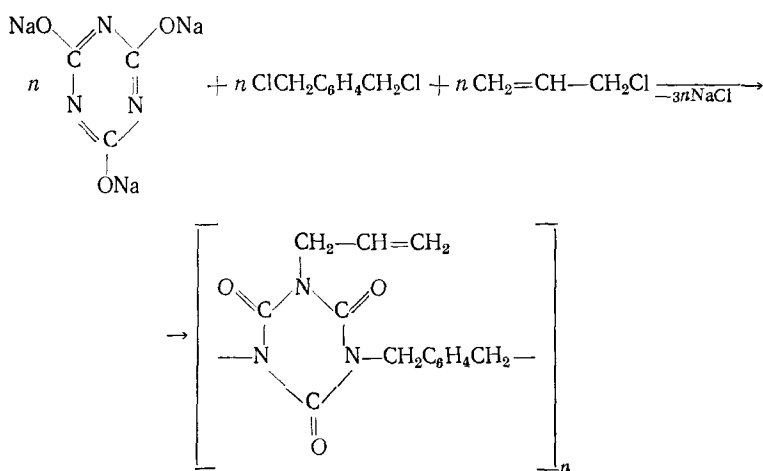
При температуре выше  $40^\circ$  полученный полимер обладает каучукоподобными свойствами.

Паушкин с сотр.<sup>65</sup> получили полимеры поликонденсацией цианурхлорида с карбидом натрия по схеме:



В ИК-спектре полимера присутствуют полосы поглощения в области 1540 и 1570  $\text{см}^{-1}$ , которые, по всей вероятности, характеризуют триазиновые циклы в полимере.

Совместной поликонденсацией хлористого аллила и *p*-ксилилендихлорида с натриевой солью циануровой кислоты синтезированы плавкие растворимые полимеры с т. разм.  $\sim 200^\circ$ , содержащие изоциануратные циклы в цепи<sup>66</sup>:



## 2. Полимеризация мономеров, содержащих *s*-триазиновый цикл

Как уже отмечалось в начале обзора, одним из распространенных методов введения *s*-триазинового цикла в цепи полимеров является полимеризация мономеров — производных *s*-триазина.

В зависимости от функциональности ненасыщенных производных триазина могут быть получены как линейные, так и трехмерные полимеры.

Опубликованы сведения как о гомополимерах ненасыщенных производных триазина<sup>67–76</sup>, так и об их сополимерах с другими ненасыщенными соединениями<sup>68, 71–73, 76–90</sup>. *s*-Триазиновые производные, как правило, вводят в сополимеры для увеличения термостойкости таких полимеров.

Кроме того, наличие у триазиновых колец значительного числа заместителей в виде ненасыщенных функциональных групп способствует образо-

ванию большого количества поперечных сшивок, что также снижает скорость термической деструкции высокоструктурированных полимеров на их основе.

Одним из наиболее широко используемых ненасыщенных мономеров, содержащих *s*-триазиновый цикл, является триаллилэфир циануровой кислоты — триаллилцианурат<sup>77–88, 91</sup>.

Триаллилцианурат хорошо смешивается с ненасыщенными полиэфирами и, благодаря этому, приобрел широкое распространение в качестве модифицирующего и структурирующего агента алкидных смол<sup>77–85</sup>.

Согласно данным Коэна и Сайфера<sup>86</sup>, исследовавших сополимеры полиэтиленгликольмалеинатов и полидиэтиленгликольмалеинатов с диаллилфталатом, -изофталатом, -терефталатом и триаллилциануратом, термостойкость сополимеров в зависимости от использованного для сополимеризации мономера изменяется в следующей последовательности: триаллилцианурат > диаллилтерефталат > -изофталат, > -ортофталат. Большая термостойкость сополимеров с триаллилциануратом, по мнению авторов, связана с термической устойчивостью триазинового цикла исходного мономера. В той же работе<sup>86</sup> показано, что замена аллильного радикала в триаллилцианурате этоксиальной группой не изменяет термостойкости полимера; метильная группа уменьшает, а  $\beta$ -оксиэтильная — резко увеличивает термостойкость полимера. Последнее объясняют увеличением функциональности мономера в результате побочной реакции образования димерного цианурата. Другим объяснением может быть участие оксиэтильной группы мономера в сшивке полиэфира.

Имеются сведения о применении триаллилцианурата и для других целей, например, для получения прозрачных материалов, применяемых для изготовления стеклянных линз и других изделий<sup>87</sup>.

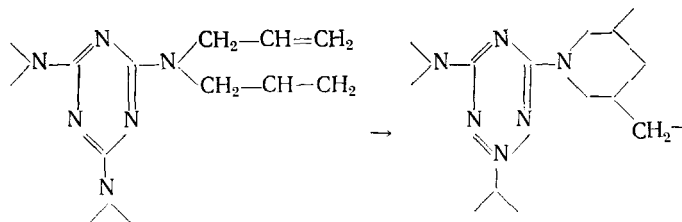
Продукты переэтерификации триаллилцианурата гликолями используются в качестве пластификаторов для ряда смол<sup>87, 88</sup>.

Освальд<sup>91</sup> стабилизировал галогенсодержащие полиолефины циануратами или изоциануратами. При этом оказалось, что хлорированный полиэтилен, стабилизированный 0,5–10% триаллилцианурата, не изменяется в течение часа при 200°.

С целью получения линейных триазиновых полиэфиров с аллильными группами в боковой цепи, была проведена реакция переэтерификации триаллилцианурата гликолями в присутствии катализатора — метилата натрия<sup>88</sup>. Линейные ненасыщенные триазиновые полиэфиры были получены лишь на самой начальной стадии реакции; при степени завершенности реакции более 0,15 образуются исключительно полимеры трехмерной структуры.

Сообщено о синтезе ненасыщенных полиэфиров путем сополимеризации алкилалкенильных эфиров циануровой кислоты с непредельными алифатическими и алициклическими углеводородами в присутствии инициаторов радикальной полимеризации<sup>79, 88</sup>.

Гиллхем<sup>67</sup> исследовал полимеры гексааллилмеламина. В процессе радикальной полимеризации гексааллилмеламина возможно образование пиперидиновых колец, чередующихся с триазиновыми, по реакции:



Вследствие высокой степени сшивки эти полимеры обладают хорошими механическими свойствами и высокой термостойкостью. Полимеры устойчивы при нагревании на воздухе до 370°, а в атмосфере азота до 400°. По термостойкости они превосходят полимеры на основе триаллилцианурата. Стеклопластики на основе гексааллилмеламина устойчивы на воздухе до 260°.

Описаны<sup>92</sup> олигомерные ненасыщенные полиэфиры на основе гексаметилолмеламина, частично этерифицированного аллиловым спиртом и малеиновой кислотой.

В литературе приведены также сведения о модификации ненасыщенных полиэфиров соединениями на основе s-триазина. Так, описано применение в качестве модифицирующих компонентов циануровой кислоты и ее производных<sup>93</sup>.

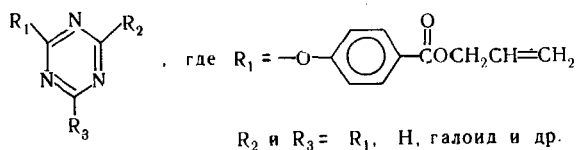
Видмер<sup>89</sup> описал синтез и структуру новых смол, пригодных для получения лаков, на основе аллилового эфира метилолмеламина и его сополимеры с виниловыми мономерами. Получаемые из этих смол лаки быстро высыхают, а покрытия отличаются большой твердостью и стойкостью к растворителям.

Кугель и др.<sup>68</sup> осуществили синтез 2,4-диметил-6-винил-s-триазина пиролизом соответствующего ацетоксиэтилдиметилтриазина, его полимеризацию и исследовали свойства полимера. Оказалось, что исходный мономер полимеризуется при 20° под влиянием свободно-радикальных инициаторов (перекись бензоила и др.) или радиации, легко сополимеризуется со стиролом, метилметакрилатом и акрилонитрилом. Исследована кинетика его сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом. Гомополимер размягчается при 105°, легко растворяется в воде и обычных органических растворителях, за исключением алифатических углеводородов.

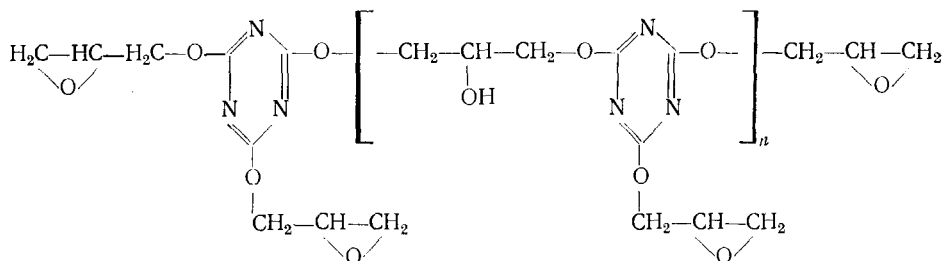
Пиролизом соответствующих ацетоксиэтил- или ацетоксиизопропилтриазинов получены также 2,4-диэтил-6-изопропенил-, 2,4-дивинил-6-метил-, 2-бутил-4,6-дивинил-, 2,4,6-тривинил-, 2,4-бис-(трихлорметил)-6-винил-, 2,4-бис-(пентабромэтил)-6-винил-, 2,4-бис-(пентафторэтил)-6-изопропенил-s-триазины<sup>76</sup>. Проведена их гомополимеризация и сополимеризация с алкилакрилатами, стиролом, винилтолуолом и другими мономерами в присутствии радикальных инициаторов. Эти гомополимеры могут быть использованы в производстве термостойких пленок и волокон.

Виниловые производные гуанаминов — 6-(α-винилоксиалкил)-2,4-диаминотриазины<sup>69</sup> и N-(винилоксиалкил)-ациламиндогуанамины<sup>70</sup> полимеризуются в присутствии сильных кислот (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) или используются для поликонденсации с формальдегидом. Исследована сополимеризация гексагидро-1,3,5-триакрилоилтриазина со стиролом, vinylацетатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом<sup>90</sup>. В патентах приведены разнообразные данные о виниловых эфирах, амидах и других производных триазина<sup>71-73</sup>, образующих гомополимеры и сополимеры с виниловыми мономерами.

Хольтшмидт<sup>75</sup> получил политриазины, отличающиеся высокой термостойкостью, путем радикальной полимеризации соединений типа:



Описаны полиглицидилцианураты<sup>94-99</sup>, получающиеся в результате взаимодействия циануровой кислоты с эпихлоргидрином или цианурхлорида с глицидиловым спиртом. Начальным продуктом является триглицидилцианурат, который в дальнейшем образует полиглицидилциануратные смолы. В общем виде структуру таких смол можно представить следующим образом:



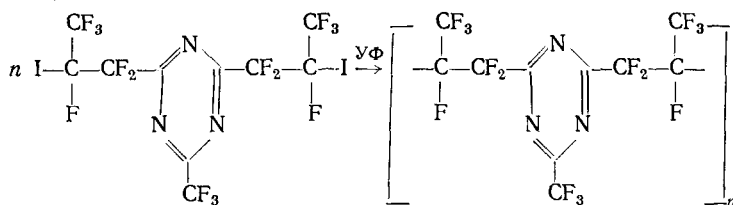
(где  $n=0-2$ ).

Обычно полиглицидилциануратные смолы содержат от 0,8 до 10% хлора, что свидетельствует о неполном превращении хлоргидриновых групп. Для уменьшения содержания хлора проводят дополнительное дегидрохлорирование смолы раствором щелочи, что позволяет увеличить количество эпоксидных групп. Полиглицидилциануратные смолы, отвержденные обычными отвердителями, применяемыми для эпоксидных смол, обладают лучшей термостойкостью и меньшими диэлектрическими потерями при высоких температурах, чем эпоксидная смола ЭД-6. Кроме полимеров триглицидилцианурата, в литературе имеются также сведения о полимерах других эпоксипроизводных *s*-триазина<sup>100-104</sup>.

Трехмерные, не растворимые в органических растворителях полимеры получают при нагревании смеси циануровой кислоты с диизоциановыми эфирами формулы:  $\text{R}(\text{NCO})_2$ ,  $\text{R}-\text{PO}-(\text{NCO})_2$  или  $\text{R}-\text{P}(\text{NCO})_2$ , где  $\text{R}$  — алифатический или ароматический радикал. Реакцию проводят в избытке циануровой кислоты. Полученные полимеры стабильны до  $>300^\circ$ <sup>105</sup>.

Накамура с сотр.<sup>37-39</sup> описали способ получения новолаков, содержащих *s*-триазиновые циклы с боковыми ненасыщенными группами. Реакцию осуществляли путем взаимодействия 2,4-диаллиламин-6-хлор-*s*-триазина с фенолом, *трет*-бутилфенолом и новолаком. Поликонденсацией в присутствии щелочи при  $100-105^\circ$  были получены ненасыщенные продукты различного молекулярного веса и функциональности. Такие полимеры могут быть отверждены инициаторами радикальной полимеризации или структурированы метилметакрилатом и стиролом.

Гриффин<sup>64</sup> изучил возможность использования реакции полирекомбинации для синтеза полифторалкилтриазиновых полимеров. В частности, эти полимеры образуются под действием УФ-света из *бис*-(иодперфторалкил) триазинов по схеме:



Таким образом были получены термостойкие эластомеры. Однако из-за высокой стоимости мономеров этот способ получения фторированных триазиновых эластомеров пока не может конкурировать с другими способами синтеза этих полимеров (см. ниже стр. 131—135).

### III. ПОЛИТРИАЗИНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕАКЦИЯМИ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ

В отличие от описанных выше способов получения политриазинов, когда *s*-триазиновый цикл вводили с исходными мономерами, в этой главе будет рассмотрено образование *s*-триазинового цикла в ходе синтеза полимера.

Поскольку в данном случае политриазины (а также и другие полимеры) могут быть образованы реакциями поликонденсации или полимеризации, в которых должны участвовать сразу три функциональные группы исходных мономеров, эти реакции были названы, по предложению В. В. Коршака, соответственно, полициклоконденсацией и полициклотримеризацией.

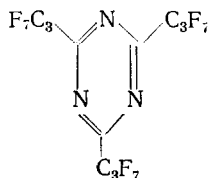
Синтез политриазинов (как и других полимеров) двумя этими методами получил широкое распространение только в последние годы. Однако уже сейчас ясна большая перспективность этих способов получения полимеров.

К достоинствам синтеза полимеров методами полициклоконденсации и, особенно, полициклотримеризации относятся возможность направленного синтеза как высокоструктурированных полимеров, циклы которых разделены различными мостиковыми группами, так и полимеров линейного строения. При этом поликонденсация или полимеризация могут быть прерваны на стадии олигомеров, переработка которых осуществляется обычными методами.

#### 1. Полициклоконденсация производных нитрилов

Как уже сказано выше, реакцию полициклоконденсации стали широко применять для синтеза политриазиновых полимеров относительно недавно. Особый интерес к этому методу поликонденсации проявился в связи с открытием Брауном класса полиперфторалкилентриазиновых эластомеров, обладающих высокими физико-механическими показателями и термостойкостью<sup>106—108</sup>.

Известно, что фторуглеродные эластомеры стабильны длительное время при температуре не выше 300°. Вместе с тем, исключительно высокая термоокислительная устойчивость перфторалкилтриазинов структуры<sup>109</sup>:

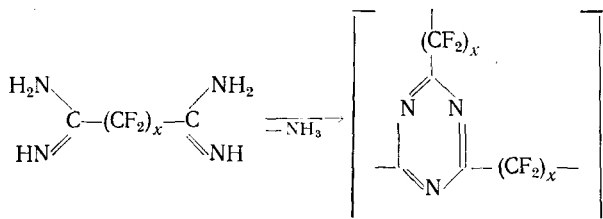


позволяла полагать, что задача повышения термостойкости фторполимеров может быть решена введением в их структуру колец *s*-триазина. Такой системой и явились перфторалкилентриазиновые полимеры, сочетающие высокую термостойкость (~400°), превышающую термостой-

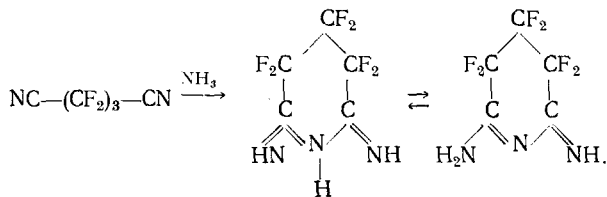
кость фторуглеродных эластомеров на  $\sim 100^\circ$ , со стойкостью к действию сильных окислителей и радиации<sup>64, 106–108, 110–122</sup>.

Сшитые полимерные продукты, содержащие повторяющиеся звенья указанного типа, были получены термической циклизацией перфторалкилендиамидинов<sup>108</sup>.

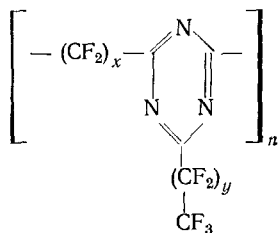
Поликонденсация исходных продуктов протекает с выделением аммиака по следующей схеме:



Исходные диамидины получены действием аммиака на перфторалкилдинитрилы. В случае перфторглютаронитрила образуется циклический продукт — перфторглютароимидин:



Поликонденсацию обычно проводят в расплаве, при этом образуются твердые, неплавкие полимеры. Исходя из смеси моно- и бифункциональных реагентов получают полимеры следующего строения:

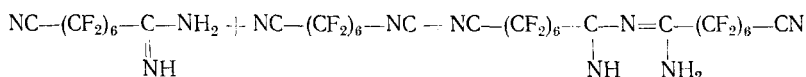


Физико-механические свойства сшитых полимеров подобного строения сильно зависят от соотношения исходных реагентов, т. е. могут быть получены как каучукоподобные материалы, обладающие низкой прочностью, так и жесткие, неэластичные полимеры. Прочность этих полимеров на разрыв колеблется, как правило, в пределах 7–35 кгс/см<sup>2</sup> при разрывном удлинении  $\sim 100\%$ <sup>108, 115</sup>.

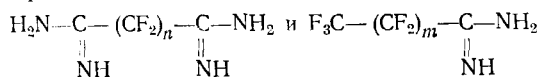
Полиперфторалкилентриазининовые сшитые полимеры обладают высокой термостойкостью; они устойчивы в процессе нагревания до температуры  $420^\circ$ <sup>108, 115</sup>. Эти полимеры стойки к действию углеводородного топлива и других жидких сред, используемых в авиации, до температуры  $\sim 370^\circ$ ; получены обнадеживающие результаты в отношении их радиационной стойкости<sup>64</sup>.

Предполагалось, что разработка методов синтеза линейных, несшитых триазининовых полимеров позволит получить материалы, обладающие улучшенными показателями физико-механических свойств. С этой целью



$$\text{NC}-(\text{CF}_2)_6-\text{CN} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NC}-(\text{CF}_2)_6-\underset{\text{NH}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{NH}_2$$

$$\left[ -(\text{CF}_2)_8-\overset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{N}=\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}- \right]_n + 2n (\text{R}_\text{F}\text{CO})_2\text{O} \rightarrow \left[ \begin{array}{c} -(\text{CF}_2)_8-\text{C}(\text{NH})=\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)- \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{R}_\text{F} \end{array} \right]_n + 3n \text{R}_\text{F}\text{COOH}$$

Полимеры, обладающие высокой термостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами, были получены при совместной поликонденсации мономеров:





Кардаш и др.<sup>118</sup> исследовали термическую деструкцию при 400—500° полиперфтортриазиновых полимеров, полученных при сополиконденсации диамида перфторсебаценовой кислоты с амидом перфтормасляной кислоты и диамида перфторглутаровой кислоты с амидом перфторуксусной кислоты. В работе проведено сравнение термостойкости этих полимеров с политетрафторэтиленом и показано, что введение во фторметиленовые цепи триазиновых циклов повышает их термостойкость. Однако этот эффект в некоторой степени уменьшается в полиперфтортриазиновых из-за присутствия амидных групп, увеличивающих начальную скорость деструкции полимеров. Образование амидных групп в таких полимерах возможно как при самом синтезе полимеров, так и при их хранении, поскольку перфторалкильные производные *s*-триазина гидролизуются при длительном стоянии на воздухе. Присутствие амидных групп в полимерах подтверждено ИК-спектрами (полоса поглощения  $C=O$  при  $1735\text{ см}^{-1}$  и полосы поглощения при  $3430$ ,  $3160$  и  $1680\text{ см}^{-1}$ , характерные для групп  $NH_2$  в амидах). Основным газообразным продуктом деструкции полиперфтортриазинов является тетрафторэтилен. Кроме того, идентифицированы гексафторпропилен,  $CO_2$  и  $SiF_4$ , образующийся, очевидно, при взаимодействии радикалов  $CF_3$  со стеклом реакционного сосуда. Жидкие продукты деструкции представляют собой низкомолекулярные аналоги полиперфтортриазинов. Образующаяся при распаде амидных групп вода гидролизует триазиновые циклы, а радикалы вызывают их полимеризацию с образованием азометиновой структуры

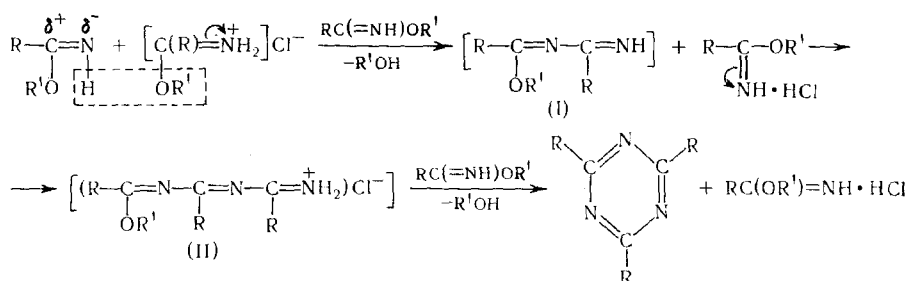
$\left[ \begin{array}{c} R \\ | \\ -C=N- \end{array} \right]_n$ , аналогично полимеризации 2,4,6-трис-(трифторметил)-*s*-триазина под действием радикалов<sup>109</sup>. В отсутствие же источников радикалов 2,4,6-трис-(трифторметил)-*s*-триазин устойчив до 500°<sup>109</sup>.

Полиперфторалкилентриазиновые эластомеры рассматриваются как перспективное сырье для изготовления топливных баков, электроизоляции и резиновых деталей гидравлических систем, работающих при температурах 300—400°<sup>64</sup>.

Описано<sup>117</sup> применение перфторированных триазиновых каучуков в авиационной и космической технике. Имеются указания на то, что эластомеры на основе триазина, соединенного перфторалкильными звеньями, перерабатываются обычными методами на стандартном оборудовании<sup>110</sup>.

Якубич с сотр.<sup>123—128</sup> получили политриазины с алифатическими, ароматическими и перфторалифатическими мостиками между *s*-триазиновыми циклами путем полициклотриконденсации соответствующих иминоэфиров. В качестве исходных для получения политриазинов они использовали диэтиловые и диметиловые эфиры бис-иминоадипиновой, бис-иминотерефталевой, бис-иминоперфторглутаровой, бис-иминоперфторадипиновой кислот. Нефторированные иминоэфиры легко циклизуются в присутствии каталитических количеств их хлоргидратов, а фторированные аналоги вступают в реакцию и в отсутствие катализаторов.

По мнению авторов<sup>125</sup>, конденсация иминоэфирных групп в триазиновое кольцо проходит через ряд последовательных этапов, приводящих к образованию линейного «димера» (I) и «тримера» (II). Возникающий хлоргидрат линейного «тримера» (II) циклизуется в более стабильную *s*-триазиновую систему по схеме<sup>129</sup>:



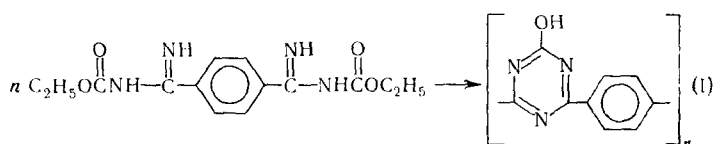
Можно полагать, что электрофильность углеродного атома в иминоэфирах недостаточна, чтобы обеспечить присоединение второй молекулы иминоэфира по двойной С=N-связи, и свободные основания иминоэфира не циклизуются. При наличии в реакционной смеси хлоргидрата иминоэфира, в котором электрофильность карбонильного углеродного атома выше, чем в иминоэфире, вследствие появления ониевого азота

в  $\text{C}=\text{NH}_2\text{Cl}$  и связанного с этим большего смещения  $\pi$ -электронной пары двойной связи, реакционная способность системы возрастает.

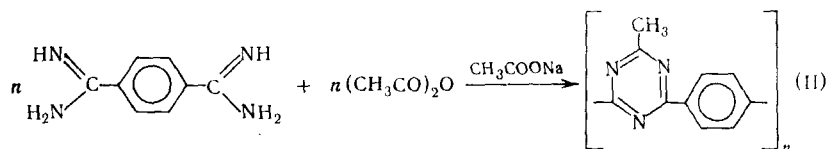
Замещение атомов водорода на фтор в алкильном радикале бис-иминоэфира настолько повышает электрофильность карбонильного атома углерода, что конденсация с образованием сначала «димера», а затем триазинового производного, происходит даже в отсутствие катализатора<sup>128</sup>.

Как уже отмечалось выше, для образования триазиновых полимеров линейной структуры необходимо, чтобы в процессе синтеза триазинового кольца одно положение в последнем было замещено стабильной боковой группой, а остальные два участвовали в образовании полимерной цепи.

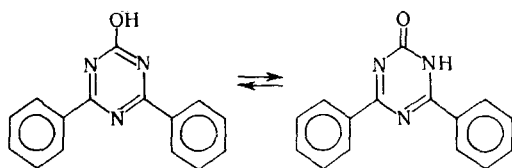
Исходя из этого, Грет и Элиас<sup>61, 63, 130</sup> получили линейные политриазины термическим разложением диэтилового эфира терефталамидин-N-карбоновой кислоты:



и взаимодействием диамидаина терефталевой кислоты с уксусным ангидридом:



Строение полученных полимеров было доказано химическим путем и с помощью ИК-спектроскопии (полосы поглощения, характерные для триазинового цикла: 1540, 1450, 1360—1390  $\text{см}^{-1}$ ). У поли-2-окси-4,6-дифенил-*s*-триазина наблюдалась интенсивная полоса поглощения в области 1660  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующая о том, что эти соединения могут находиться и в таутомерной кето-форме:

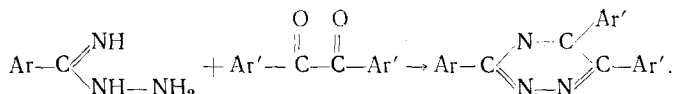


Политриазины, полученные таким способом, вопреки ожиданиям авторов, обладали значительно меньшей термической устойчивостью, чем полимеры, полученные теми же авторами из метилтриазинов и терефталевого диальдегида<sup>63</sup> и описанные выше (см. гл. I, стр. 126).

Температура начала разложения в азоте полимеров типа (I) лежит в пределах 250—300°. При 500° они теряют в весе 65%, а при 850°—85%. Термическое разложение полимеров типа (II) проходит в две стадии: на первой стадии от 200 до 325° уменьшение в весе составляет 12%; на второй стадии полимер теряет в весе 50% при последующем нагревании до 800°.

В последние годы было синтезировано и исследовано большое количество полимеров с симметричными триазиновыми циклами; полимеры, содержащие асимметричные триазиновые циклы до последнего времени не были известны.

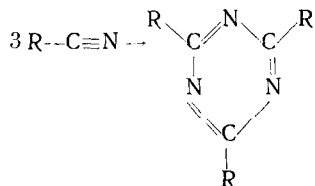
Недавно появилось сообщение<sup>131, 132</sup> о синтезе модельных соединений, содержащих асимм-триазиновые циклы из гидразинов и  $\alpha$ -дикетонов:



Эту реакцию использовал Хергенротер<sup>133</sup> для синтеза высокомолекулярных растворимых поли-асимм-триазинов. При взаимодействии 2,6-пиридиндиилдигидразина с *pp'*-окси-бис-(фениленглюксальгидратом) и *pp'*-оксидибензилом были получены поли-[3,3'-(2'', 6''-пиридиндиил)-5,5'-(*pp'*-оксидифенилен-ди-(асимм-триазин)] (ПТ) и поли-[3,3'-(2'', 6''-пиридиндиил)-5,5'-(*pp'*-оксидифенилен)-ди(6-фенил-асимм-триазин)] (ПТФ). Поликонденсацию проводили в растворе *m*-крезола при 200°. Полученные растворы полимеров без дополнительной обработки были использованы для получения пленок, покрытий, в качестве клеев и т. д. ( $\eta_{\text{лог}}$  0,5—1,25 дЛ/г). Температура размягчения полимеров находилась в пределах 300—340°, а по данным термогравиметрии ПТ и ПТФ обладали одинаковой устойчивостью к термической и термоокислительной деградации — на термограммах имелся один перегиб при 400° на воздухе и при 450° в атмосфере гелия. Образцы полимеров, прогретые при 316° в течение 200 часов, теряли в весе от 3 до 8%.

## 2. Полициклотримеризация мономеров, содержащих $\text{C}\equiv\text{N}$ -группы

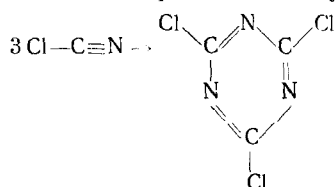
Способность нитрилов к полимеризации с образованием триазинов (реакция циклотримеризации нитрилов) по схеме:



была известна еще в прошлом веке<sup>134, 135</sup>.

В многочисленных последующих работах установлено, что в реакцию циклотримеризации легче вступают нитрилы, имеющие электроотрицательные заместители в  $\alpha$ -положении к нитрильной группе. Электроотрицательные заместители в  $\alpha$ -положении обуславливают сравнительно низкую электронную плотность на атоме углерода нитрильной группы и, тем самым, повышенную электрофильную реакционную способность таких нитрилов<sup>136–138</sup>.

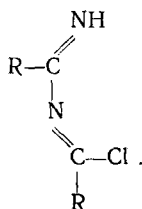
Так, хлорциан легко циклотримеризуется в присутствии различных катализаторов с образованием хлористого цианура<sup>137, 139, 140</sup>:



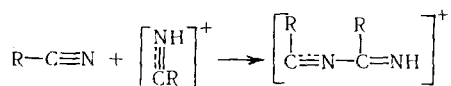
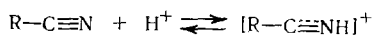
Причины склонности  $\text{C}\equiv\text{N}$ -содержащих соединений к образованию стабильного циклического тримера заключаются в том, что при переходе от мономера к тримеру происходит потеря энthalпии  $\pi$ -связи и, кроме того, циклический тример стабилизируется благодаря сочетанию наиболее выгодных валентных углов (около  $120^\circ$ )<sup>15, 141</sup> и планарности цикла<sup>15, 141, 142</sup>, допускающей образование  $p_\pi-p_\pi$ -ароматической системы. О высокой стабильности цикла в *s*-триазилах свидетельствует и то, что многие производные *s*-триазина не полимеризуются при температуре до  $500^\circ$ <sup>41</sup>.

Реакция циклотримеризации нитрилов может быть ускорена многочисленными катализаторами. Так, активными катализаторами этой реакции являются галогениды координационно-ненасыщенных металлов. Наличие в  $\text{C}\equiv\text{N}$ : группе нитрилов неподеленной электронной пары, а также электронодонорных  $\pi$ -связей, способствует присоединению кислот Льюиса к электронной паре азота с образованием сильно электрофильных молекулярных соединений. По-видимому, присоединение к нитрилу более одного эквивалента электрофильного соединения вызвано образованием так называемых  $\pi$ -комплексов<sup>143</sup>.

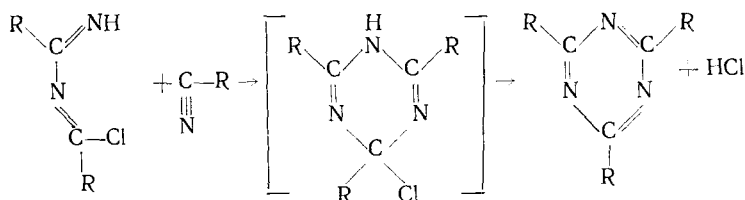
Грундман с сотр.<sup>144</sup>, исследовавшие механизм реакции синтеза *s*-триазинов из нитрилов в присутствии галоидоводородов, показали, что в качестве промежуточного продукта в данной реакции образуется соединение нитрила с галоидоводородом типа замещенного иминоклорида:



Образование замещенного иминоклорида можно рассматривать как нуклеофильную реакцию нитрильной группы, где электрофильным реагентом является тот же нитрил:

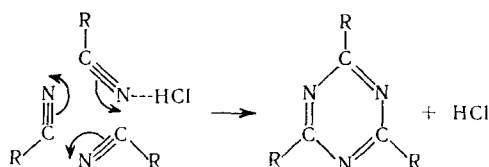


Реакция иминохлорида с третьей молекулой нитрила протекает аналогичным образом. Взаимодействие иминохлоридов с нитрилами Грундман<sup>144</sup> относит к реакциям диенового синтеза:



Однако обработка аддукта  $2\text{CCl}_3\text{CN} \cdot \text{HCl}$  ацетонитрилом не дает ожидаемого *s*-триазина, хотя совместная циклотримеризация трихлорацетонитрила с ацетонитрилом в присутствии хлористого водорода приводит к образованию соответствующего *бис*-(трихлорметил)метил-*s*-триазина<sup>144</sup>.

Рассматривая реакцию циклотримеризации нитрилов, Зильберман<sup>138</sup> предположил иной механизм образования *s*-триазина. Он считает, что причиной сравнительно легкого образования *s*-триазинов может быть циклический электронный перенос, протекающий по схеме:



По этой схеме в реакции образования триазинов участвует как свободный нитрил, так и его комплекс с галогенводородом.

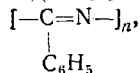
Чаще других соединений, вызывающих циклотримеризацию нитрилов, применяются галогенводороды<sup>136</sup>, но катализаторами могут служить также щелочные и кислотные реагенты, такие как серная и хлорсульфоновая кислоты, кислоты Льюиса и др.<sup>136, 145</sup>.

Циклотримеризация бензонитрила в присутствии кислотных реагентов с образованием *s*-трифенилтриазина (киафенина) известна очень давно<sup>134, 146–148</sup>.

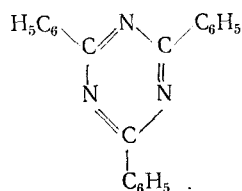
В последние годы Каргин, Кабанов и др.<sup>149–154</sup> выполнили ряд работ, посвященных исследованию полимеризации нитрилов по  $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи с целью получения сопряженных азометиновых структур. На примере бензонитрила ими изучен механизм образования как линейных полисопряженных структур, так и циклического тримера — трифенилтриазина.

Хотя в этих работах не ставилась задача получить политриазинные структуры, тем не менее они представляют несомненный интерес для выяснения закономерностей образования полимеров реакцией полициклотримеризации и поэтому представляется необходимым рассмотреть некоторые из них в этом обзоре.

Были изучены механизм и кинетика полимеризации комплексов бензонитрила с такими соединениями, как четыреххлористый титан, хлористый цинк и трехфтористый бор<sup>150</sup>. Оказалось, что в результате нагревания комплексов бензонитрила образуются два типа продуктов. Один из них представляет собой полимер азометиновой структуры,



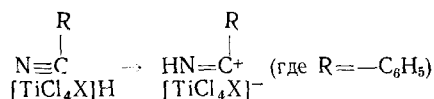
а другой — тример бензонитрила — киафенин:



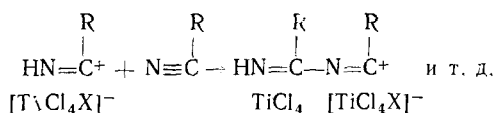
Установлено, что на скорость реакции и соотношение образующихся продуктов существенное влияние оказывают небольшие добавки промотирующих веществ, таких, как протонсодержащие вещества (минеральные кислоты, вода, амиды, органические кислоты) и органические соединения с подвижными галоидами, например, хлористый бензоил, хлористый бензил и др.

При нагревании комплекса бензонитрила с  $\text{BF}_3$  в течение 10 час. при 250, 275 и 300° образуется только тример со следами полимера. Такой же результат получается и в случае комплекса бензонитрила с хлористым цинком. Если же в реакционную смесь ввести протонный инициатор ( $\text{HPO}_3$ ), то в обоих случаях наблюдается образование полимера<sup>150</sup>.

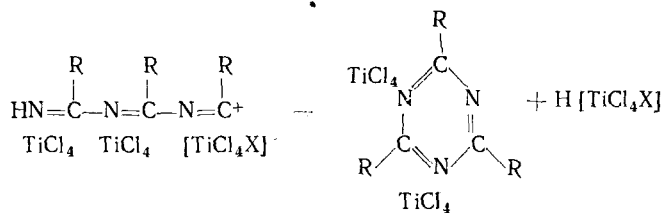
В случае нагревания чистого комплекса  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \cdot \text{TiCl}_4$  в присутствии метафосфорной кислоты при температуре ниже 300° реакция проходит с заметной скоростью, но единственным продуктом реакции является трифенилтриазин. При более высокой температуре наблюдается образование полимера<sup>153</sup>. Если же в систему вводят органический промотор (бензоилхлорид), то образование полимера происходит с заметной скоростью и при 270°. Полученные результаты авторы объясняют следующим образом. Центром зарождения цепи служит комплекс  $[\text{TiCl}_4\text{X}]\text{H}$ , образующийся при взаимодействии комплексообразователя с протонсодержащими добавками:



Рост цепи:



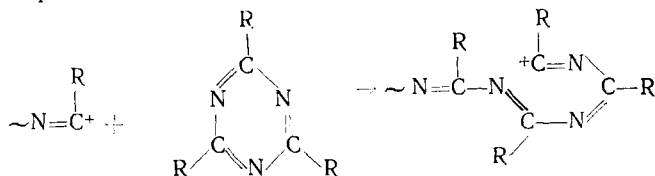
Образование и накопление тримера на начальных стадиях реакции объясняется тем, что после присоединения третьей молекулы мономера, наряду с продолжением роста цепи, возникает возможность образования устойчивого шестичленного цикла с регенерацией исходного иницирующего протонного комплекса:



Расходование тримера объясняется его полимеризацией при повышенной температуре с раскрытием триазинового цикла под действием



иона карбония растущей линейной цепи, что и приводит к образованию цепи полинитрила:



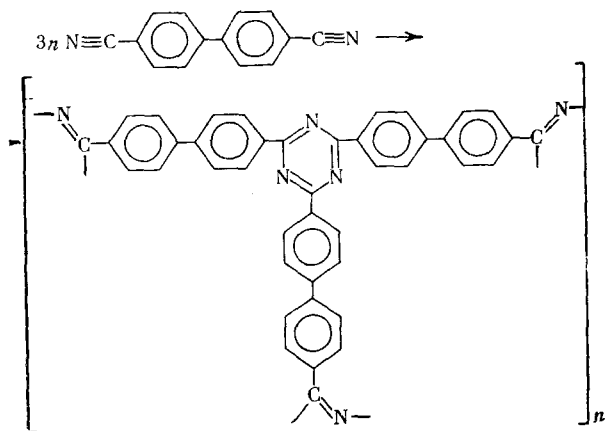
Для проверки предположения об участии тримера в реакции изучалась возможность его полимеризации в комплексе с  $\text{TiCl}_4$ , в результате чего действительно был получен полимер азометиновой структуры.

Различие в действии на реакцию линейной полимеризации бензоптрила протонсодержащих кислот (HX) и апротонных органических кислот (RX) заключается в том, что последние являются в данном случае более сильными промоторами. Это может быть связано с большей скоростью раскрытия цикла при атаке ионом  $R^+$ , который является более электрофильным реагентом по сравнению с протоном<sup>155</sup>, и с уменьшением возможности циклизации линейного тримера в случае использования RX.

Известно, что свободнорадикальная полимеризация триазиновых циклов протекает в присутствии или источника свободных радикалов, или комплексообразователей<sup>156</sup>. При этом характер заместителей в триазилах оказывает существенное влияние на прочность цикла. Так, триазины с электроотрицательными заместителями ( $-\text{CCl}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{F}_7$ ) образуют полиеновую цепочку с сопряженными двойными свя-

заями  $\left[ \begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}- \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_x$  в присутствии источника свободных радикалов при 250—300°, в то время как триазины с электроположительными заместителями ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) полимеризуются лишь при 520°<sup>156</sup>.

Впервые реакцию циклотримеризации нитрилов с целью получения политриазинов осуществили Андерсон и Головка<sup>44</sup>. Эти авторы получили термостойкие полимеры с триазиновыми циклами из ароматических динитрилов при действии хлорсульфоновой кислоты по реакции:



Полициклотримеризацию, например, 4,4'-дициандифенила проводили до тех пор, пока в ИК-спектрах полимера не исчезала характеристическая полоса поглощения  $C\equiv N$ -связи.

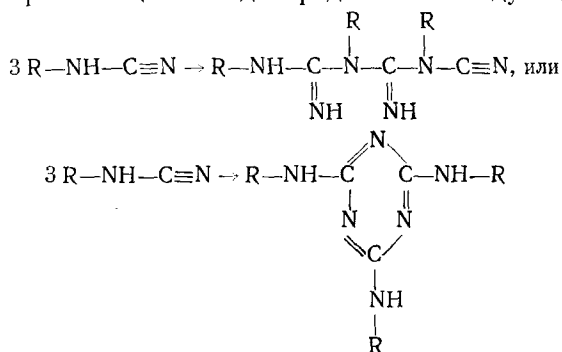
Для подтверждения строения полимера, полученного из 4,4'-дициандифенила, его подвергли гидролизу в присутствии концентрированной

соляной кислоты и идентифицировали образовавшуюся 4,4'-дифенилди-карбоновую кислоту. По данным термогравиметрического анализа синтезированные полимеры обладали высокой термостойкостью, порядка 350—400°.

Андерсон и Головка<sup>44</sup> для сравнения синтезировали реакцией поликонденсации цианурхлорида с ароматическими диаминами ряд ароматических меламиновых полимеров. Все полимеры имели высокую термостойкость (до 400°), а полимер на основе фторированных в ядро ароматических диаминов был стабилен до 500°.

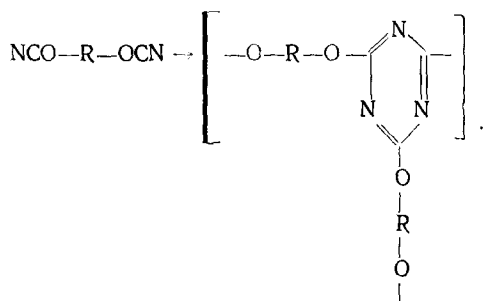
Имеется сообщение<sup>157</sup> о полимеризации 2,4,6-трициан-*s*-триазина, в результате которой, возможно, образуются как полиазометиновые, так и политриазиновые структуры. Эти полимеры, имеющие полупроводниковые свойства и используемые для изготовления термисторов, получали нагреванием смеси 2,4,6-триакин-*s*-триазина в избытке хиолина при температуре кипения последнего.

Сугино, Сираи и Китаваки<sup>158–163</sup> получили полимеры из алкилендицианамидов общей формулы  $N\equiv C-NH-(CH_2)_m-NH-C\equiv N$ , где  $m=4-10$ . По сравнению с нитрилами подобного строения  $C\equiv N$ -группы цианамидов значительно более реакционноспособны, что, вероятно, можно объяснить увеличением электрофильности атома углерода этой группы. Алкилендицианамиды легко полимеризуются при температуре ниже 100° и медленно — при комнатной с образованием неплавких и неразстворимых полимеров. Авторы полагают, что полученные полимеры могут иметь структуру полидициандиаминов или полимеламина, что можно на примере моноцианамида представить следующей схемой:



Полимеры цианамидов могут быть использованы для получения ионообменных смол, стеклопластиков, покрытий, а также клеев для стекла, металлов, керамики и дерева<sup>159–163</sup>. Прочность склейки стекла этими полимерами составляет 400 кгс/см<sup>2</sup><sup>162, 163</sup>.

Григат и др.<sup>164, 165</sup> получили сшитые полиарилцианураты реакцией полициклотримеризации различных дициановых эфиров бисфенолов по схеме:

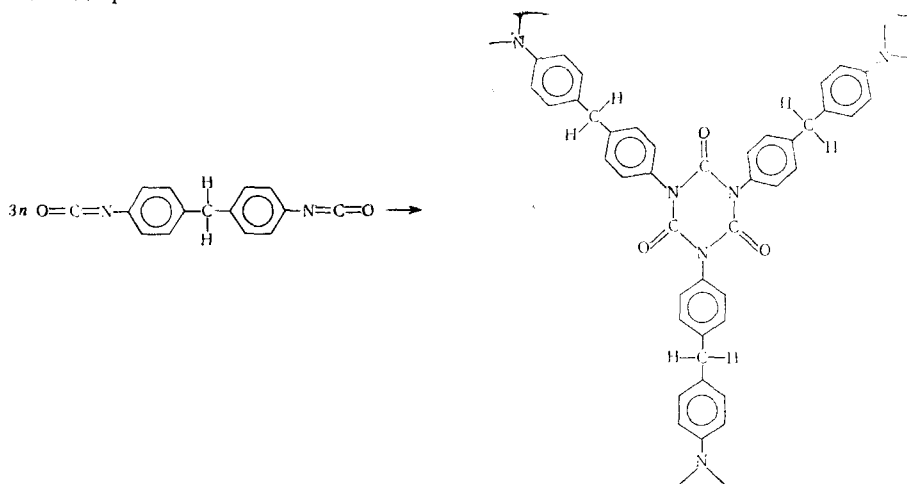


В качестве исходных были использованы дициановые эфиры резорцина, гидрохинона, диана, 2-нитрорезорцина. Полученные сшитые полиарилцианураты обладали довольно высокими показателями физико-механических свойств (удельная ударная вязкость  $\sim 20 \text{ кгс/см}^2$ , предел прочности на изгиб  $1300\text{--}1800 \text{ кгс/см}^2$ , теплостойкость по Мартенсу  $212\text{--}240^\circ$ ).

Процесс полициклотримеризации осуществлялся в несколько стадий. На начальных стадиях полимеризации были получены плавкие и растворимые форполимеры, которые переходили в неплавкое и нерастворимое состояние при нагревании до температуры  $200\text{--}250^\circ$ .

Наличие устойчивых ароматических систем между атомами кислорода ( $\text{—R—}$ ) в подобных структурах способствует получению еще более тепло- и термостойких полимеров<sup>166</sup>.

Бэлл и др.<sup>167</sup> описали результаты технических испытаний жесткой изоциануратной пены, которую они получали реакцией циклотримеризации дифенилметандиизоцианата:

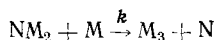
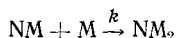
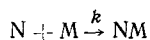


Реакцию циклотримеризации регулировали основными катализаторами. Температура начала разложения изоциануратной пены, по данным термогравиметрического анализа на воздухе, лежит в области  $300^\circ$ . Изоциануратная пена имеет более высокую огнестойкость, чем обычные уретановые пены, что объясняется возникновением на ее поверхности под действием пламени углистой фибриллярной сетки, воспроизводящей исходную структуру пены. Образующийся изоциануратный уголь разрушается очень медленно даже при температуре  $1200^\circ$ .

Изучение кинетики циклотримеризации диизоцианатов методом ИК-спектроскопии провели Петров, Раппопорт и Коган<sup>168</sup>. В качестве объекта исследования они использовали «форполимер», полученный при взаимодействии 1 моля низкомолекулярного полибутадиена ( $M=4000$ ), содержащего концевые  $\text{ОН}$ -группы, с двумя молями 2,4-толуилendiизоцианата. Компонентами катализатора были фенилглицидиловый эфир и диметилбензиламин в различных мольных соотношениях.

Авторы показали, что процесс циклотримеризации изоцианатных групп соответствует квазимолекулярной реакции до глубины превращения  $70\text{--}90\%$ . Скорость циклотримеризации прямо пропорциональна произведению начальных концентраций третичного амина и окиси олефина. Выказано предположение, что реакция циклотримеризации — особый случай анионной полимеризации<sup>168</sup>.

Полученные результаты объяснены ступенчатой схемой Бейхмана<sup>169</sup>, т. е. присоединение к каталитическому комплексу (N) первой, второй и третьей молекулы изоцианата (M) протекает однотипно:



В работе, однако, отмечено, что хотя по схеме Бейхмана замыкание изоцианатного цикла с отщеплением катализатора наиболее вероятно на стадии тримера, в принципе возможны и другие варианты, например частичное образование димера или линейного полимера.

\* \* \*

S-Триазиновый цикл, имеющий ароматический характер, обладает высокой термостойкостью, приближающейся к термостойкости бензольного кольца<sup>41, 170</sup>. Поэтому при наличии в политриазинах достаточно термически устойчивых групп (фенильных радикалов, фторированных алифатических цепей и т. п.), связывающих и обрамляющих s-триазиновые кольца, эти полимеры отличаются повышенной термостойкостью.

Доступность исходного сырья для получения большинства политриазинов, а также большие синтетические возможности (особенно использование реакций полициклотримеризации и полициклоконденсации), способствуют широкому практическому применению этих полимеров в новейших областях техники, где требуются материалы с повышенной тепло- и термостойкостью. Политриазины используются в качестве термостойких эластомеров, связующих для армированных пластиков, клеев, покрытий, стойких к УФ-облучению и др.

За время подготовки рукописи к печати опубликован ряд интересных работ, посвященных синтезу и исследованию свойств полимеров, содержащих в своем составе s-триазиновый цикл.

Поликонденсацией мономеров — производных s-триазина получены полиэферы<sup>171–179</sup>, полиамиды<sup>180–183</sup> и другие полимеры различных классов<sup>184–192</sup>. Изучена термическая деструкция некоторых полимеров, содержащих триазиновые циклы в цепи<sup>193–197</sup>.

Опубликованы новые данные о синтезе и исследовании свойств триазиновых полимеров, синтезированных путем полимеризации боковых ненасыщенных групп<sup>198–209</sup>, и полимеров, полученных миграционной сополимеризацией<sup>210–217</sup> производных s-триазина.

Интересные результаты приведены в опубликованных в последнее время работах по полициклоконденсации производных нитрилов<sup>218–228</sup>.

Ряд работ посвящен исследованию линейной полимеризации нитрилов<sup>229–232</sup> и полимеризации s-триазинового цикла с образованием полимеров азометиновой структуры.

Новые результаты получены и при изучении полициклотримеризации нитрилов различного строения<sup>235–239</sup>, диановых эфиров<sup>240–242</sup> и изоцианатов<sup>243–250</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 468677 (1937); С. А., 32, 687 (1938).
2. K. M a z u i, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 17, 528 (1959).
3. E. M. S m o l i n, L. R a p p o r t, S-Triazines and derivative, Interscience Publishers INC, N. Y., 1959, стр. 17.
4. В. И. М у р, Усп. химии, 33, 182 (1964).
5. L. P a u l i n g, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1960, стр. 300.
6. N. B. C o l t h u p, L. H. D a l y, S. E. W i b e r l e y, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, N. Y., 1964, стр. 331.
7. G. M a u r a, Rassegna chim., 14, 195 (1962).

8. В. В. Коршак, В сб. «Итоги науки». Химические науки. 7. Изд-во АН СССР, М., 1961, стр. 191.
9. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, «Химия», М.-Л., 1966, стр. 399.
10. S. Mazudsaki, Japan Plast., **12**, 9 (1961).
11. В. В. Коршак, В сб. «Итоги науки». Химические науки. 8. Химия и технология синтетических высокомолекулярных соединений. Гетероцепные полимеры, «Наука», М., 1966, стр. 357.
12. O. Seuchs, Kunststoffe, **45**, 511 (1955).
13. D. W. Davis, Trans. Faraday Soc., **51**, 449 (1955).
14. K. Z. Lonsdale, Kristall und Technik, **95**, 471 (1936).
15. P. J. Wheatley, Acta Crystallogr., **8**, 224 (1955).
16. H. Beyer, H. Jenne, J. B. Hynes, K. Niedenzu, Adv. Chem. Ser., **42**, 266 (1964).
17. K. Seta, K. Tamura, Y. Saito, Y. Nakamura, Kōgyo Kagaku Zasshi, **70**, 588 (1967).
18. L. G. Picklesimer, T. F. Saunders, J. Polymer Sci., **A3**, 2673 (1965).
19. Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутепов, Тр. Моск. Хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, **57**, 159 (1968).
20. Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутепов, Там же, **57**, 163 (1968).
21. Y. Saito, K. Tamura, Y. Nakamura, J. Chem. Soc., Japan. Industr. Chem. Sect., **A24**, 11 (1967).
22. Y. Saito, K. Tamura, Y. Nakamura, Там же, **A24**, 2066 (1967).
23. K. Seta, Y. Nakamura, Kōgyo Kagaku Zasshi, **71**, 472 (1968).
24. Y. Nakamura, K. Mori, K. Tamura, Y. Saito, J. Polymer Sci., **A7**, 3089 (1969).
25. Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутепов, Высокомол. соед., **Б11**, 788 (1969).
26. С. В. Виноградова, Ц. М. Френкель, Авт. свид. СССР 197163 (1966); Бюлл. изобр., **1967**, № 12, 43.
27. R. Andebert, J. Neel, Bull. Soc. Chim., France, **1970**, 606.
28. Ю. А. Муравьев, Д. Ф. Кутепов, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, **52**, 159 (1967).
29. Ю. А. Муравьев, Д. Ф. Кутепов, Там же, **52**, 165 (1967).
30. Ю. А. Муравьев, Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Сообщ. АН ГрузССР, **10**, 353 (1967).
31. Ю. А. Муравьев, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Авт. свид. СССР 191792 (1967); РЖХим., **1968**, 4С269П.
32. L. W. Breed, R. L. Elliott, J. Polymer Sci., **A7**, 2749 (1969).
33. R. Andebert, J. Neel, C. r., **T258**, 4749 (1964).
34. R. Andebert, J. Neel, J. Polymer Sci., **C16**, 3245 (1968).
35. З. П. Пазенко, В. Н. Скопенко, С. А. Френкель, Укр. хим. ж., **32**, 305 (1966).
36. J. T. Thurston, F. C. Schaeffer, J. R. Dudley, D. Holm-Hausen, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2999 (1951).
37. Y. Nakamura, Kōgyo Kagaku Zasshi, **68**, 1626 (1965).
38. Y. Nakamura, Там же, **70**, 784 (1967).
39. Y. Nakamura, Там же, **70**, 2066 (1967).
40. Y. Nakamura, K. Seta, Y. Saito, Там же, **68**, 1284 (1965).
41. D. Sheehan, A. P. Benz, J. C. Petropoulos, J. Appl. Polymer Sci., **19**, 47 (1962).
42. G. F. L. Ehlers, W. M. Powers, Mater. Res. and Stand., **4**, 298 (1964).
43. A. Wende, H. Priebe, Plaste und Kautschuk, **4**, 451 (1957).
44. D. R. Anderson, J. M. Holovka, J. Polymer Sci., **A4**, 1689 (1966).
45. G. F. L. Ehlers, J. D. Ray, Там же, **A2**, 4989 (1964).
46. Д. Ф. Кутепов, Н. Н. Коган, Высокомол. соед., **Б12**, 344 (1970).
47. R. Andebert, C. r., **C268**, 1586 (1969).
48. H. K. Reimshusset, A. M. Lovelace, E. M. Hagerman, J. Polymer Sci., **40**, 270 (1959).
49. C. B. R. Fitz-William, Ам. пат. 3293224 (1966); РЖХим., **1967**, 8С233П.
50. J. T. Thurston, F. C. Schaeffer, J. R. Dudley, D. Holm-Hansen, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2992 (1951).
51. J. T. Thurston, F. C. Schaeffer, Там же, **73**, 2999 (1951).
52. R. Gehm, J. Hunde, F. Mertes, Пат. ФРГ 1200531 (1966); РЖХим., **1967**, 13С425П.
53. R. A. Pike, Ам. пат. 3303170 (1967); РЖХим., **1968**, 14С224П.
54. H. Q. Smith, E. L. Scott, J. Polymer Sci., **A2**, 481 (1964).
55. R. A. Florentine, G. Barth-Wehrenalp, I. Mockrin, I. Poroff, R. Riordan, J. Polymer Sci., **A2**, 489 (1964).

56. Х. Аламиннов, В. Кабаиванов, Авт. свид. НРБ 10494 (1966); РЖХим., 1967, 7С299П.
57. Х. Аламиннов, В. Кабаиванов, Авт. свид. НРБ 11028 (1967); РЖХим., 1968, 15С180П.
58. Х. Аламиннов, В. Кабаиванов, Химия и индустрия, 38, 57 (1966).
59. В. Кабаиванов, Х. Аламиннов, Авт. свид. НРБ 10980 (1966); РЖХим., 1968, 15С179П.
60. В. Кабаиванов, Х. Аламиннов, Годишник Хим.-технол. ин-та, 10, 115 (1963); РЖХим., 1966, 24С316.
61. E. Greth, Diss. Dokt. techn. Wiss., Hochschule Zürich, 1967; РЖХим., 1967, 20С288.
62. H.-G. Elias, E. Greth, Makromolek. Chem., 123, 203 (1969).
63. E. Greth, H.-G. Elias, Там же, 125, 33 (1969).
64. W. R. Griffin, Rubber Chem. and Technol., 39, 1178 (1966).
65. Я. М. Паушкин, В. А. Александрова, А. Ф. Луниц, Т. А. Писаренко, ДАН, 184, 863 (1969).
66. W. C. Francis, Ам. пат. 3190814 (1965); С. А., 63, 7133'h (1965).
67. J. K. Gillham, J. C. Petropoulos, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2189 (1965).
68. A. T. Coscia, R. L. Kugel, J. J. Pellon, J. Polymer Sci., 55, 303 (1961).
69. F. C. Schaefer, Ам. пат. 2920061 (1960); РЖХим., 1962, 5П152.
70. P. L. De Benneville, L. S. Luskin, Ам. пат., 2899406 (1959); РЖХим., 1962, 5П249.
71. G. F. D'Alelio, Ам. пат. 2993877 (1961); РЖХим., 1962, 17П334.
72. R. Sallemann, Швейц. пат. 316408 (1956); РЖХим., 1959, 40729П.
73. J. K. Magrane, R. E. Lauman, Ам. пат. 3020255 (1962); РЖХим., 1963, 9Т160П.
74. R. Sallman, Швейц. пат. 320760 (1957); РЖХим., 1961, 1П177.
75. R. Holtschmidt, Пат. ФРГ 1185817 (1965); РЖХим., 1966, 20С308.
76. E. C. Schaefer, J. J. Pellon, Ам. пат. 3163647 (1964); РЖХим., 1966, 9С266П.
77. W. H. Brinkman, Plastica, 6, 436 (1953).
78. A. Terudso, G. Itaro, J. Metal Finish Soc. Japan, 18, 176 (1967).
79. L. Schmerling, Ам. пат. 3046253 (1962); РЖХим., 1964, 2С227П.
80. T. Kimura, Engng Mater., 8, 37 (1960).
81. T. Elliott, Mod. Plast., 29, 115 (1952).
82. H. Day, D. Patterson, Там же, 29, 116 (1952).
83. Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1966, стр. 110.
84. Z. Wucuel, H. Wagner, Makromolek. Chem., 66, 212 (1963).
85. J. A. Caton, Ам. пат. 3049517 (1962); РЖХим., 1964, 7С287П.
86. M. Cohen, G. Cypher, Industr. Engng. Chem., 50, 1541 (1958).
87. E. M. Smolin, L. Rappoport, S-Triazines and derivative, Interscience Publ., INC, N. Y., 1959, стр. 80.
88. F. C. Schaefer, I. T. Thurston, G. R. Dudley, J. Am. Chem. Soc., 73, 2990 (1951).
89. G. Widmer, Peintures, pigments, vernis, 34, 477 (1958).
90. K. Thinius, H. Walter, G. Lommatzsch, Plaste und Kautschuk, 6, 322 (1959).
91. H. J. Oswald, Ам. пат. 3275592 (1966); РЖХим., 1968, 3С246П.
92. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», М.—Л., 1966, т. 2, стр. 643.
93. G. Freeman, L. Frost, E. Траунор, G. Bower, SPE Transactions, 5, 75 (1965).
94. M. Budnowski, Kunststoffe, 55, 641 (1965).
95. A. Wende, H. Priebe, Plaste und Kautschuk, 4, 451 (1957).
96. Л. В. Скрилова, Р. В. Молотков, Э. С. Гопор, Пласт. массы, 1960, № 10, 13.
97. H. G. Cooke, Ам. пат. 2809942 (1957); РЖХим., 1959, 73254П.
98. Англ. пат. 903961 (1962); С. А., 58, 637a (1963).
99. A. Wende, Tworzywa gumo lakieru, 3, 194 (1958); РМХим., 1960, 98750.
100. P. Zuppinger, W. Fisch, Швейц. пат. 362697 (1962); РЖХим., 1963, 22Н84П.
101. G. F. D'Alelio, Ам. пат. 3053797 (1962); РЖХим., 1964, 11С228П.
102. G. F. D'Alelio, Ам. пат. 3053798 (1962); РЖХим., 1964, 11С229П.
103. G. F. D'Alelio, Ам. пат. 3053799 (1962); РЖХим., 1964, 11С230П.
104. R. C. Schulz, Gummi-Asbest-Kunststoffe, 17, 887 (1964).
105. G. Cousserans, R. Amaprich, Франц. пат. 1459745 (1966); РЖХим., 1968, 6С292П.
106. W. L. Reily, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., 78, 6032 (1956).
107. H. C. Brown, Rubber World, 139, 407 (1958).
108. H. C. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9 (1960).
109. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, В. П. Базов, Н. В. Елисеева, В. А. Шарпатый, С. С. Медведев, ДАН, 151, 1347 (1963).
110. Chem. Weekbl., 94, 35 (1964).

111. R. E. Headrick, *Rubber and Plast. Age*, **42**, 705 (1961).
112. H. Kawai, R. S. Stein, *J. Appl. Polymer Sci.*, **4**, 349 (1961).
113. E. Dorfman, W. E. Emerson, R. L. K. Carr, C. T. Bean, *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 1175 (1966).
114. *Rev. prod. chim.*, **62**, 278 (1959).
115. L. A. Wall, S. Straus, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **A65**, 227 (1961).
116. A. D. Delman, A. E. Ruff, B. B. Simms, *Ам. пат.* 3218270 (1965); *РЖХим.*, **1967**, 9С647П.
117. G. Genin, *Plast. inform.*, **18**, 6 (1967).
118. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, *Высокомол. соед.*, **A9**, 1081 (1967).
119. T. L. Graham, *Rubber and Plast. Age*, **101**, 43 (1969).
120. Г. Б. Федотова, И. М. Долгопольский, *Высокомол. соед.*, **B12**, 14 (1970).
121. H. C. Brown, *Ам. пат.* 3086946 (1960); *С. А.*, **59**, 9813 (1963).
122. М. П. Красуская, И. Л. Кнунянц, *Авт. свид. СССР* 145748 (1961); *Бюлл. изобр.*, **1964**, № 6, 51.
123. А. Я. Якубович, Е. Л. Зайцева, Г. И. Браз, В. П. Базов, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **7**, 229 (1962).
124. К. Л. Зайцева, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, *Там же*, **7**, 232 (1962).
125. А. Я. Якубович, Е. Л. Зайцева, Г. И. Браз, В. П. Базов, *ЖОХ*, **32**, 3409 (1962).
126. Е. Л. Зайцева, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **8**, 353 (1963).
127. Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, А. Я. Якубович, *ЖОХ*, **34**, 2816 (1964).
128. А. Я. Якубович, Е. Л. Зайцева, Р. М. Гитина, *Там же*, **36**, 862 (1966).
129. F. Schaefer, G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1470 (1959).
130. E. Greth, H. Elias, *Makromolek. Chem.*, **125**, 24 (1969).
131. F. H. Case, *J. Organ. Chem.*, **30**, 931 (1965).
132. F. H. Case, *Там же*, **31**, 2398 (1966).
133. P. M. Hergenrother, *J. Polymer Sci.*, **A7**, 945 (1969).
134. S. Cloez, *Ann.*, **115**, 23 (1860).
135. C. Engler, *Там же*, **133**, 144 (1865).
136. Е. Н. Зильберман, *Усп. химии*, **29**, 709 (1960).
137. E. M. Smolin, L. Rapoport, *S-Triazines and derivative*, Interscience Publishers INC, N. Y., 1959, стр. 50, 149.
138. Е. Н. Зильберман, *Усп. химии*, **31**, 1309 (1962).
139. A. Friedrich-Liebenberg, *пат. ФРГ* 1193955 (1966); *РЖХим.*, **1967**, 2С298П.
140. М. А. Ландау, Н. К. Малинин, *ЖФХ*, **39**, 441 (1965).
141. A. Damiani, E. Giglio, A. Ripamonti, *Acta Cryst.*, **19**, 161 (1965).
142. D. Belitskus, G. A. Jeffrey, *Spectrochim. Acta*, **21**, 1563 (1965).
143. F. E. Murray, W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, **33**, 795 (1955).
144. Ch. Grundman, G. Weisse, S. Seide, *Ann.*, **577**, 77 (1952).
145. V. Migrdichian, *The chemistry of organic cyanogen compounds*, Reinhold Publishing Corporation, N. Y., 1947, стр. 349.
146. A. Pinner, *F. Klein, Ber.*, **11**, 4 (1878).
147. A. W. Hofman, *Там же*, **1**, 198 (1868).
148. A. H. Cook, D. G. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 278.
149. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, *ДАН*, **139**, 605 (1961).
150. В. П. Зубов, И. П. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, В сб. *Гетероцепные высокомолекулярные соединения*, «Наука», М., 1964, стр. 147.
151. В. П. Зубов, Е. Т. Захаренко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, *Там же*, стр. 186.
152. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, *J. Polymer Sci.*, **C4**, 1009 (1964).
153. В. П. Зубов, И. Я. Реченская, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, *Высокомол. соед.*, **8**, 795 (1966).
154. О. П. Комарова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, *Там же*, **A9**, 336 (1967).
155. Д. С. Быстров, Б. К. Назаров, *ДАН*, **148**, 1335 (1963).
156. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, В. П. Базов, Н. В. Елисеева, В. А. Шарпатов, С. С. Медведев, *ДАН*, **151**, 1347 (1963).
157. B. S. Wildi, *Ам. пат.* 3284418 (1966); *РЖХим.*, **1968**, 6С301П.
158. K. Sugino, K. Shirai, R. Kitawaki, *J. Organ. Chem.*, **26**, 4122 (1961).
159. K. Sugino, K. Shirai, R. Kitawaki, *Японск. пат.* 13897 (1959); *С. А.*, **59**, 7678 (1963).
160. K. Sugino, K. Shirai, R. Kitawaki, *Японск. пат.* 13898 (1960); *С. А.*, **59**, 7678 (1963).

161. K. Sugino, K. Shirai, R. Kitawaki. Японск. пат. 13899 (1960); С. А., 59, 7678 (1963).
162. K. Sugino, K. Shirai, R. Kitawaki, Англ. пат. 1009892 (1965); РЖХим., 1966, 17С262П.
163. K. Sugino, K. Shirai, R. Kitawaki, Франц. пат. 1309517 (1962); С. А., 59, 10368h (1963).
164. E. Grigat, H.—D. Schminke, R. Pütter, Пат. ФРГ 1190184 (1965); С. А., 63, 5849b (1965).
165. R. Kubens, H. Schultheis, R. Wolf, E. Grigat, Kunststoffe, 58, 827 (1968).
166. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 837.
167. G. W. Ball, G. A. Haggis, R. Hurd, J. E. Wood, J. Cellul. Plast., 4, 248 (1968).
168. Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган, Высокомол. соед., 511, 828 (1969).
169. B. D. Beitchman, Industr. and Engng Chem. Prod. Res. and Developm., 5, 35 (1966).
170. E. M. Smolin, L. Rapoport, см.<sup>137</sup>, стр. 11, 45.
171. J. Fontà, E. Santi, S. Badé, Rev. plast. mod., 21, 447, 464 (1970).
172. Д. Ф. Кутепов, Пластмассы, 1970, № 12, 43.
173. G. Allen, M. W. Coville, R. M. John, R. F. Warren, Polymer, 11, 492 (1970).
174. Д. Ф. Кутепов, В. Г. Клиот, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 66, 184 (1970).
175. В. Г. Клиот, Д. Ф. Кутепов, Авт. свид. СССР 271008 (1970); РЖХим., 1971, 6С403П.
176. В. Г. Клиот, Д. Ф. Кутепов, Авт. свид. СССР 260886 (1970); РЖХим., 1971, 2С318П.
177. Д. Ф. Кутепов, В. Г. Клиот, Пластмассы, 1971, № 3, 19.
178. Т. Симэ, М. Осима, Японск. пат., 24870 (1970), РЖХим., 1971, 17С444П.
179. R. L. Formaini, Ам. пат. 3477996 (1969); РЖХим., 1971, 1С289П.
180. J. Sundquist, T. Herlinger, Angew. makromol. Chem., 14, 203 (1970).
181. Y. Yuki, S. Sakurai, T. Kakurai, T. Noguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2130 (1970).
182. Н. Н. Коган, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Авт. свид. СССР 253352 (1969); Бюл. изобр. 1969, № 30, 100.
183. Т. Tashiro, Chem. High. Polym., 27, 430 (1970).
184. Y. Hattori, T. Ooji, K. Tanaka, T. Matsunaga, Англ. пат. 1221187 (1971); РЖХим., 1971, 17С445П.
185. F. A. Bonzaghi, Ам. пат. 3501429 (1970); РЖХим., 1971, 10С309П.
186. К. Мураока, И. Сугэтанн, Х. Нода, К. Хориэ, С. Суда, Я. Оякэ, Японск. пат., 27835 (1970); РЖХим., 1971, 18С381П.
187. Т. Unishi, H. Kishimoto, I. Honda, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sect., 72, 1110 (1969).
188. Т. Unishi, A. Yuki, K. Araki, I. Honda, Там же, 74, 121 (1971).
189. G. F. D'Alerio, E. T. Hofman, T. R. Dehner, J. Makromol. Sci., A4, 897 (1970).
190. G. A. Grindahl, W. Bajzer, O. R. Pierce, J. Org. Chem., 32, 603 (1967).
191. Англ. пат. 1114198 (1968); С. А., 69, 19823 (1968).
192. G. A. Grindahl, O. R. Pierce, Ам. пат. 3542660 (1970); РЖХим., 1971, 14С346П.
193. I. H. Anderson, M. Cawley, W. Steedman, Brit. Polym. J., 3, 86 (1971).
194. Н. Аламинов, Н. Андонова, Europ. Polym. J., 5, 697 (1969).
195. Х. Аламинов, Н. Андонова, Химия и индустрия (НРБ), 42, 461 (1970).
196. Н. Аламинов, Н. Андонова, J. Appl. Pol. sci., 14, 1083 (1970).
197. Х. Аламинов, Н. Андонова, Высокомол. соед., A12, 2129 (1970).
198. К. К. Хоменкова, Л. Г. Балицкая, Е. И. Захарова, К. А. Корнев, Пластмассы, 1970, № 10, 17.
199. К. А. Корнев, К. К. Хоменкова, Л. Г. Балицкая, О. К. Кошевой, Э. М. Набутовская, Л. А. Щербинна, Там же, 1971, № 1, 22.
200. R. K. Kochhar, H. D. Anspon, B. H. Clampitt, Ам. пат. 3539665 (1970); РЖХим., 1971, 15С1128П.
201. F. F. Holub, M. Safford, Ам. пат. 3494883 (1970); РЖХим., 1971, 7С439П.
202. Н. Kitano, F. Tanimoto, Chem. Econ. and Eng. Rev., 3, 42 (1971).
203. Eng. Mater., 19, 32 (1971).
204. Н. Аламинов, М. Michailov, Т. Michneva, Ind. and Eng. Chem. Proc. Res. and Develop., 9, 301 (1970).
205. H. Schulze, I. Wigant, F. Rudolph, U. Herrmann, Пат. ГДР, 71364 (1970); РЖХим., 1971, 1С291П.
206. Н. Е. Огнева, В. В. Коршак, О. П. Смирнов, Ж. прикл. химии, 43, 2128 (1970).



207. А. Одзава, Ю. Номура, С. Кавасима, Японск. пат. 34146 (1970); РЖХим., 1971, 18С314П.
208. Д. Ф. Кутепов, Б. П. Воробьев, В сб. Научн.-техн. конференция Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. Тезисы докл. М., 1969, стр. 94.
209. К. Sektakas, F. Ragas, Ам. пат. 3499849 (1970); РЖХим., 1971, 9С932П.
210. А. Мурамото, Японск. пат., 5906 (1970); РЖХим., 1971, 5С294П.
211. Е. Weiprich, Швейц. пат. 491155 (1970); РЖХим., 1971, 4С577П.
212. М. Michailov, L. Djakova, Plast. und Kautsch., 18, 169 (1971).
213. К. Кодама, Н. Ватанабэ, Японск. пат., 6553 (1970); РЖХим., 1971, 6С405П.
214. Л. В. Степаненко, Кандид. диссерт., Киев, 1971.
215. В. Г. Островерхов, Л. М. Гончаренко, А. А. Корниенко, Синтез и физико-химия полимеров. (Полнуретаны). Респ. межвед. сб., 7, 75 (1970); РЖХим., 1971, 8С173.
216. Н. L. Heiss, Ам. пат. 3517002 (1970); РЖХим., 1971, 9С939П.
217. L. Stoicescu-Crivetz, E. Măntaluta, J. Zugravescu, Rev. roum. chim., 15, 129 (1970).
218. E. Dorfman, W. E. Emerson, R. J. Gruber, A. A. Lemper, B. M. Rush-ton, T. L. Graham, Angew. makromol. Chem., 16/17 75 (1971).
219. W. R. Griffin, Ам. пат. 3369002 (1968); РЖХим., 1969, 10С370.
220. W. Johnson, Rubber World, 161, 79 (1970).
221. Nuova Chim., 47, 35 (1971).
222. O. Paltá, Z. Prochazkova, Collect. Czech. chem. Commun., 35, 3452 (1970).
223. И. М. Долгопольский, Каучук и резина, 1971, № 2, 31.
224. Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович, Усп. химии, 40, 1479 (1971).
225. Р. М. Гитина, Кандид. диссерт. Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1971.
226. E. Dorfman, C. Bean, J. Thomas, Ам. пат. 2523132 (1970); РЖХим., 1971, 8Н61П.
227. P. M. Hergenrother, D. E. Kiyohara, Amer. chem. Soc. Polym. Prepr., 11, 591 (1970).
228. W. Wrasidlo, P. M. Hergenrother, Macromolecules, 3, 548 (1970).
229. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева, Высокомол. соед., 13, 179 (1971).
230. H. R. Allcock, J. Macromol. Sci., C4, 149 (1970).
231. D. Wöhrle, G. Maneske, Makromol. Chem., 138, 283 (1970).
232. И. Е. Пахомова, Кандид. диссерт. М., 1971.
233. E. Oikawa, A. Ohkita, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2622 (1970).
234. В. Р. Мкртычан, Я. М. Паушкин, А. Ф. Лушин, О. И. Яцко, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 13, 1519 (1970).
235. R. K. Bartlett, G. O'Neill, N. G. Savili, S. L. S. Thomas, W. F. Wall, Brit. Polym. J., 2, 225 (1970).
236. E. Dorfman, W. Emerson, Франц. пат. 1560303 (1969); С. А., 71, 125482 (1969).
237. W. E. Emerson, E. Dorfman, Англ. пат. 1198610 (1970); РЖХим., 1971, 7С511П.
238. Японск. пат. 7626 (1967); РЖХим., 1968, 17С344П.
239. D. I. Packham, Brit. Polym. J., 2, 280 (1970).
240. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 890.
241. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, В. А. Панкратов, М. П. Красуская, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 479 (1971).
242. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, ДАН, 202, 350 (1972).
243. J. M. Buist, A. Lowe, Brit. Polym. J., 3, 104 (1971).
244. В. Н. Андреев, Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган, Е. П. Шипкова, Высокомол. соед., 12, 656 (1970).
245. Ф. С. Коган, Л. Я. Раппопорт, Г. Н. Петров, Каучук и резина, 1971, № 4, 3.
246. Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Ф. С. Коган, Авт. свид. СССР, 275383 (1970); РЖХим., 1971, 11С310П.
247. W. Wiczorek, Paint und Varnish Prod., 60, 25 (1970).
248. K. C. Frisch, K. J. Patel, R. D. Marsch, J. Cell. Plast., 6, 203 (1970).
249. E. Windemuth, G. Grögler, D. Liebsch, Пат. ФРГ 1300692 (1970); РЖХим., 1971, 4С357П.
250. G. P. Crowley, B. E. Evans, J. A. Hall, Англ. пат. 1207673 (1970); РЖХим., 1971, 8С351П.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва