

УДК 541.6 : 547.873

ПОЛИТРИАЗИНЫ

B. A. Панкратов и C. B. Виноградова

В обзоре рассмотрены работы по синтезу и исследованию свойств полимеров, содержащих в основной цепи *s*-триазиновый цикл (политриазинов). 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 формальдегидом¹ 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 цикла²⁻⁴.

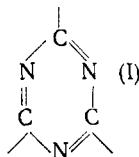
Полимеры, содержащие в своем составе кольца *s*-триазина, могут быть получены двумя путями: 1) поликонденсацией или полимеризацией мономеров — производных *s*-триазина и 2) реакцией полициклотримеризации нитрилов или реакцией полициклоконденсации производных нитрилов (иминоэфиров, амидинов и т. п.). Поскольку синтез и свойства меламино-альдегидных полимеров освещены в ряде обстоятельных обзоров⁵⁻¹², мы здесь, за некоторым исключением, не будем останавливаться на работах, посвященных этому типу триазиновых полимеров.

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

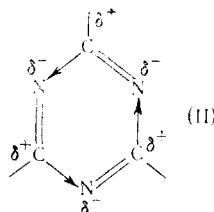
II. ПОЛИТРИАЗИНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНОМЕРОВ — ПРОИЗВОДНЫХ *s*-ТРИАЗИНА1. Поликонденсация мономеров — производных *s*-триазина

Как уже отмечалось выше, *s*-триазин по своей природе обладает свойствами ароматического соединения²⁻⁶. 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):

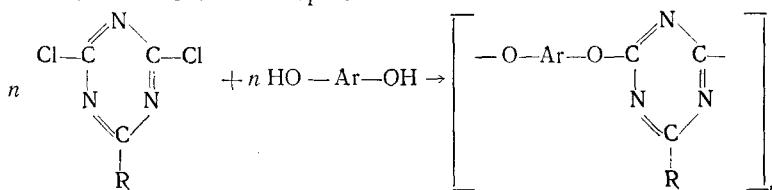


В кольце *s*-триазина, кроме системы π-электронов, присутствуют шесть неспаренных электронов атомов азота. Расчет электронной плотности в *s*-триазине¹³ показал, что для азота она составляет 1,179, а для углерода 0,821. Это обстоятельство, вероятно, и обуславливает основные отличия системы *s*-триазина от системы бензола: *s*-триазиновый цикл менее ароматичен, чем бензольный¹⁴⁻¹⁶. 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 цианурхлорида². Это можно объяснить только пониженной электронной плотностью на атомах углерода *s*-триазина. Этим же объясняется и большая подвижность атомов галоида в его галоидпроизводных, 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 полигиазинов.

Реакцией цианурхлорида и дихлор-*s*-триазинов с различными бисфенолами синтезирован ряд полимеров — полигиациануратов, обладающих повышенной тепло- и термостойкостью¹⁷⁻³⁵:



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

Так, Накамура с сотр.¹⁷ синтезировали полигиацианураты межфазной поликонденсацией *bis*-(4-оксифенил)пропана с 2-R-4,6-дихлор-*s*-триазинами, где R = -OCH₃, -OCH₂CH=CH₂, -OC₆H₅, -N(C₂H₅)₂, -N(CH₂CH=CH₂)₂, -N(CH₂)₅, -N(C₆H₅)₂, -C₆H₅, -PhNSO₂C₆H₄CH₃,

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

Межфазной поликонденсацией цианурхлорида с бисфенолами (резорцинолом, гидрохиноном, 4,4'-диоксидифенилом, *bis*-(4-оксифенил) метаном, *bis*-(4-оксифенил)пропаном были получены сшитые полимеры¹⁸⁻²⁰, 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.^{21, 22} 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 Сэта²³ получили и успешно применили в качестве красителей и стабилизаторов различных смол окрашенные полиарилцианураты. Синтез таких триазиновых красителей осуществлялся поликонденсацией диазопроизводных дихлортриазина с такими бисфенолами, как диан, флуоресцин, аурин и др. Полученные низкомолекулярные окрашенные в различные цвета полимеры ($\eta_{\text{пр}}$ от 0,09 до 0,6 дл/г) были хорошо растворимы в хлороформе, диметилформамиде (ДМФ) и диметилацетамиде.

В более поздней работе Накамура с сотр.²⁴ 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 ($\eta_{\text{пр}}$ 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 такими заместителями, как $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ -\text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{R} \end{array}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ 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 Кутепова²⁵, но с более низкими термическими характеристиками (т. разм. 160—210°, т. начала разложения 250—300°), чем в работе²⁴, что, вероятно, объясняется меньшими молекулярными весами синтезированных полимеров ($\eta_{\text{пр}}$ 0,08—0,12 дл/г).

Вишнеградова и Френкель²⁶ получили полиарилцианураты высокотемпературной поликонденсацией в растворе 2-амино-4,6-дихлор-*s*-триазина

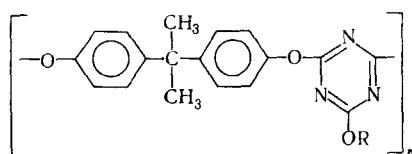
с анилидом фенолфталеина и 9,9-бис-(4-оксифенил)флуореном в присутствии углекислого калия или натрия. Полимер на основе 9,9-бис-(4-оксифенил)флуорена имел $\eta_{\text{пр.}}$ в серной кислоте 0,18 дL/g и температуру размягчения выше 320°.

Позднее Андеберт и Нелл²⁷ в подобных условиях осуществили поликонденсацию замещенных дихлортриазинов $C_3N_3Cl_2R$ ($R = -NC_5H_{10}$, $-C_6H_5$, $-OC_6H_5$) 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 теплостойкостью (соответственно 380 и 415°) обладал полиарилцианурат на основе 2,4-дихлор-6-фенокси-s-триазина и гидрохинона²⁷.

Коршак и Кутепов с сотр. провели высокотемпературную поликонденсацию 2-анилин-4,6-дихлор-s-триазина с дианом и другими бисфенолами в растворе²⁸⁻³⁰ и в расплаве³¹ 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^{30, 31}.

Методом высокотемпературной поликонденсации в дитолилметане в токе инертного газа при температуре 180—240° Коршак, Кутепов и др.^{19, 20, 25, 28-31} синтезировали полиарилцианураты на основе замещенных дихлортриазинов [$R = -C_6H_5$, $-N(C_6H_5)_2$, $-N(C_2H_5)_2$] 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 реакционноспособность бисфенолов убывает в ряду $H > CH_3 > C_6H_5 > H, C_6H_5 > C_6H_5, C_6H_5$.

Межфазной поликонденсацией замещенных дихлортриазинов с дианом Брид и Элиот³² синтезировали два полиарилцианурата строения:



где $R = -(CH_2)_4CH_3$ и $-CH_2(CF_2)_4H$.

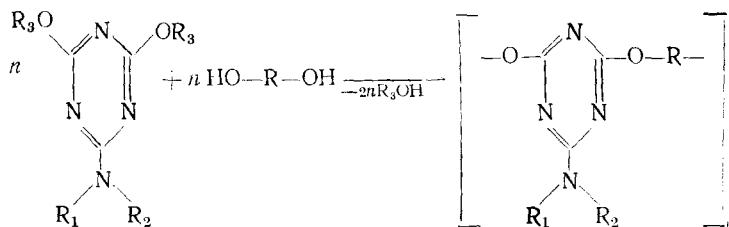
По данным термогравиметрического анализа полимеров, имеющих близкие значения приведенной вязкости (0,89 и 1,24 дL/g), полимер с фторированным заместителем в ядре триазина отличается большей термостойкостью. Так, при 400° полиарилцианурат с $R = -(CH_2)_4CH_3$ теряет на воздухе 19% веса (6°/мин), в инертной атмосфере — 30% (3°/мин), а полиарилцианурат с $R = -CH_2(CF_2)_4H$ всего 3% — на воздухе и 3% в инертной атмосфере.

Андеберт и Нелл^{33, 34} получили линейные политриазины поликонденсацией в высококипящем растворителе при 200—240° замещенных дихлортриазинов ($R = -NC_5H_{10}$, $-C_6H_5$, $-OC_6H_5$) с 4,4'-диоксидифенилсульфоном, дианом, 4,4'-диоксидифенилом, гидрохиноном.

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

пературу 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 гликолями³⁶. Реакция переэтерификации протекает по схеме:



где R₁, R₂, R₃ варьировались от H— до C₄H₉—, а в качестве гликолей использовались этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоли, гекса- и декаметиленгликоли, а также высшие полигликоли с молекулярным весом до 400.

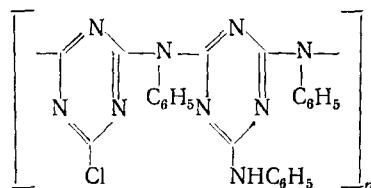
При этом степень завершенности реакции составляла 85—90%, а коэффициент полимеризации (*n*) — 4—5. Синтез полимеров проводили в вакууме при 80—160° с отгонкой выделяющегося в ходе реакции спирта. Отмечается, что реакция переэтерификации протекает ступенчато и при высокой температуре могут образовываться неплавкие и нерастворимые полимеры. Накамура с сотр.^{37—39} провели поликонденсацию 2-R-4,6-ди-фенокси-*s*-триазинов, где R = —OCH₃, —OC₂H₅, —OCH₂CH=CH₂, —N(C₂H₅)₂, —N(CH₂CH=CH₂)₂, —N(CH₂)₅, —N(C₆H₅)₂, —*m*-C₆H₃·(CH₃)₂ 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 = —OCH₂CH=CH₂ и —N(CH₂CH=CH₂)₂ сшиваются и становятся нерастворимыми.

Линейные политриазины получили Накамура, Сато и Сайто⁴⁰ при нагревании (220—240°) в вакууме 2-амино-4,6-ди-фенокси-*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. Авторы⁴⁰ показали, что эта последняя реакция тождественна гомоконденсации 2-амино-4,6-ди-фенокси-*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, диметилтерфталатом, толуилендиизоцианатом и др.

Высокой тепло- и термостойкостью отличаются полиамиды, полинимины, полимочевины и другие классы полимеров, полученные на основе производных триазина. В зависимости от функциональности этих производных, также как и в случае полиарилциануратов, 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.⁴¹.

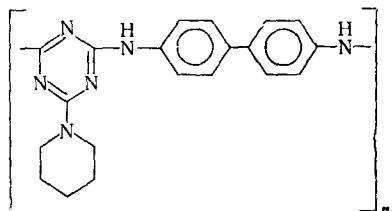
Так, в работе ⁴² описан синтез термостойких политриазиленимидов из цианурхлорида и 2,4,6-трифениламино-*s*-триазина, структуру которых можно представить следующей формулой:



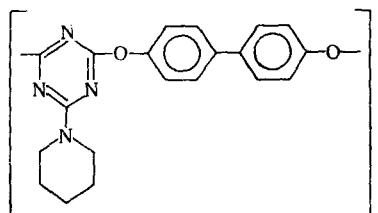
Термостойкие и хемостойкие полимеры были получены путем поликонденсации цианурхлорида или дихлортриазинов с различными ароматическими диаминами ^{19, 20, 26, 27, 42-46}.

Описаны триазиносодержащие полимеры на основе 2-амино-4,6-дихлор-*s*-триазина и гексаметилендиамина, *p*-фенилендиамина и анилинфталеина ²⁶. 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 анилинфталеина 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.

Андерберт и Нелл ²⁷ 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 полиярилцианураты сопоставимого строения, полученные в этой же работе ²⁷. Так, полиамид на основе бензидина:



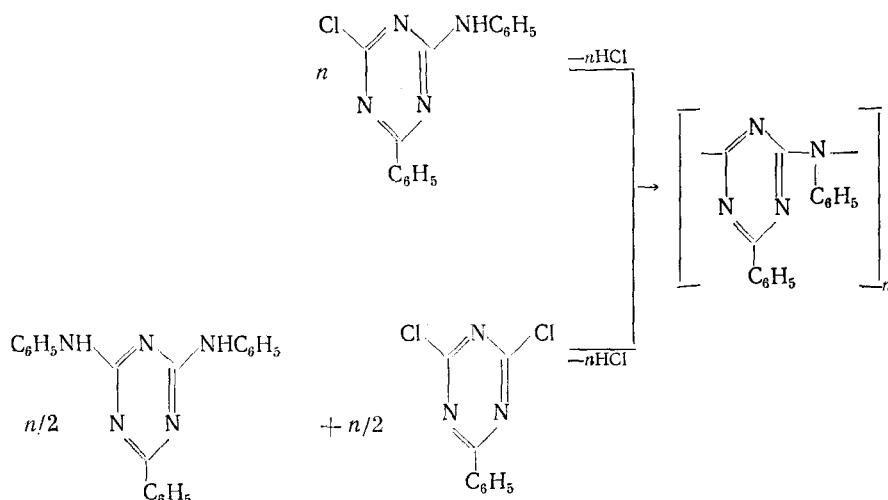
имеет т. разм. 470° и температуру начала разложения в вакууме 460° ($\eta_{\text{пр.}} = 0,32 \text{ дл/г}$), а для полиярилцианурата подобного строения на основе 4,4'-диоксидифенила:



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

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°⁴³. Из полимеров этого типа наиболее термостойким оказался полиперфтор-4,4'-дифенилмеламин⁴⁴. Он стабилен до 500°, но при 700° в азоте теряет 63% своего первоначального веса.

Илерс и Рэй⁴⁵ установили, что в поликонденсацию с целью получения линейных политриазиленимидов удобнее брать не фенокси-, а хлорпроизводные триазина:

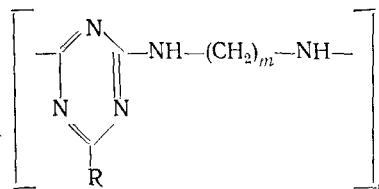


Они же установили, что наиболее целесообразно проводить поликонденсацию в инертной атмосфере при 200—250° без понижения давления; последнее объясняется легкой сублимируемостью исходных мономеров при высокой температуре (~200°), а при 150° реакция практически не идет. Указано, что кислоты, щелочи, перекиси 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 триазина⁴⁵.

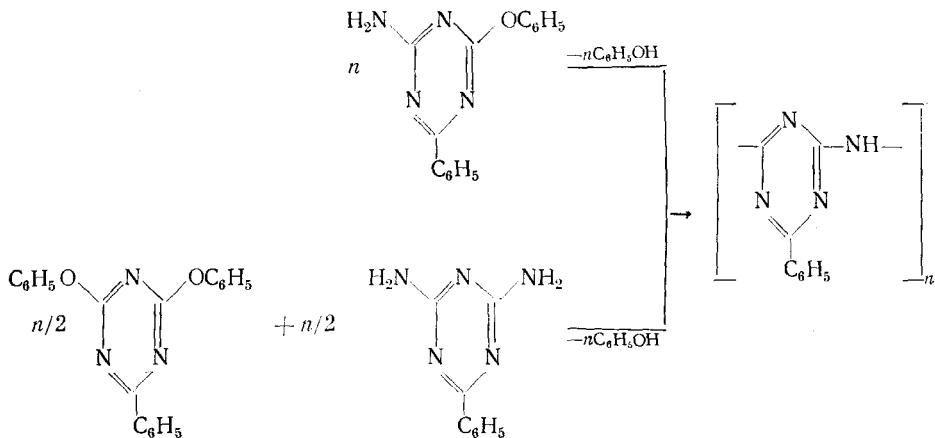
Наиболее термостойким из них оказался полимер, полученный из 2-фенил-4-хлор-6-анилидо-*s*-триазина. Он теряет в весе 5% при 400° и не более 25% при 900°.

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



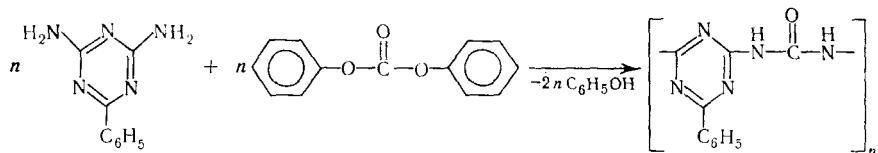
где R=Cl, —C₆H₅, радикалmonoамина и др., а m=6—12^{26, 27, 47}.

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^{48, 49}:



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.

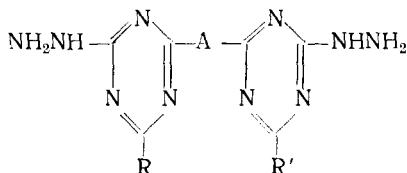
Высокой теплостойкостью обладает полимер, полученный поликонденсацией 2,4-диамино-6-фенил-*s*-триазина с дифенилкарбонатом⁴⁸:



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^{50, 51}.

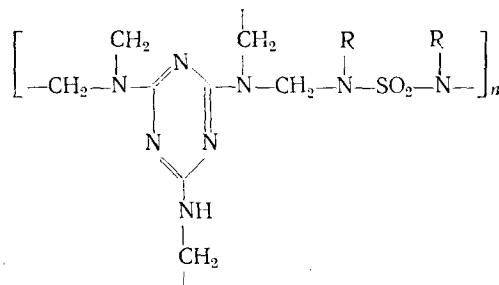
Гем и др.⁵² получили высокоэластичные, пленкообразующие полимеры взаимодействием линейных модифицированных изоцианатом полигидроксильных соединений ($M=750-6000$) с соединениями типа:



где R и $R'= -H, -Cl$, алкил, арил и др.; A — двухвалентный диаминоильный остаток, соединенный через атомы N с триазиновыми кольцами, например, диаминовый 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-трист(*p*-хлорфенил)-триазина с серой и присутствии карбонатов, сульфидов и окисей щелочных или щелочноземельных металлов⁵³. 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 егоmono- и ди-алкилзамещенными ($\text{RNH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}$) и меламином получены полимеры следующего строения^{54, 55}:



где $\text{R} = -\text{CH}_3$, трет- C_4H_9 и др.

Потери веса для этих полимеров составляют 25% при температуре до 225°; связи N—H и N—SO₂ в полимере сохраняются до 225°; триазиновое кольцо не разрушается до 300°⁵⁴.

Кабаиванов и Аламинов осуществили синтез низкомолекулярных термопластичных смол путем поликонденсации фенола, формальдегида и циануровой кислоты в присутствии как кислых⁵⁶, так и щелочных⁵⁷ 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.

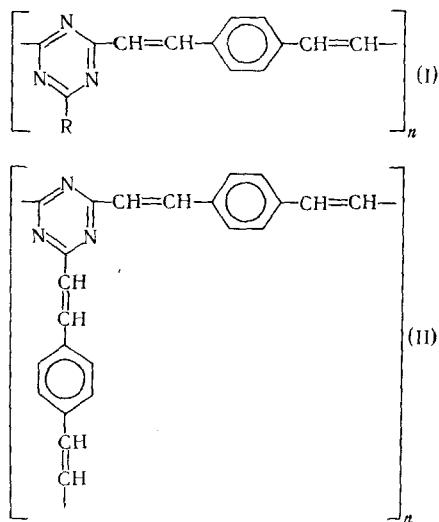
Те же авторы^{58, 59} получили смолы на основе циануровой кислоты, диана и формальдегида. Синтез полимеров проводили в кислой среде при различных соотношениях исходных компонентов. Реакцию поликонденсации изучали оптическим методом. Показано, что циануровая кислота реагирует в кетоформе; при 130° образуются преимущественно метилэфирные группы, которые при более высокой температуре (170°) перегруппировываются в метиленовые мостики с выделением формальдегида⁶⁰.

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.^{61, 62} 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 предпосылки, 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 сшитые (II) сопряженные политриазины строения^{61, 62}:

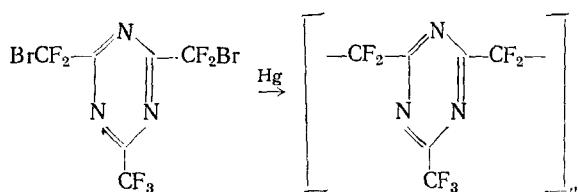


где $R = -C_6H_5$, $-OCH_3$. Полимеры типа (I) начинают разлагаться в токе азота при 380° (4% потери в весе), а их сильное разложение происходит при 530° ; при 730° они уменьшаются в весе на 40%. В атмосфере кислорода этот полимер при 380° также теряет в весе только 4%, но при 700° полностью сгорает.

Политриазин типа (II) при 500° в токе азота уменьшается в весе на 8%, при 700° на 30% и при 875° на 40%. Деструкция этого полимера в токе кислорода начинается, как и полимера (I), с 380° , а при $\sim 600^\circ$ он полностью сгорает⁶³.

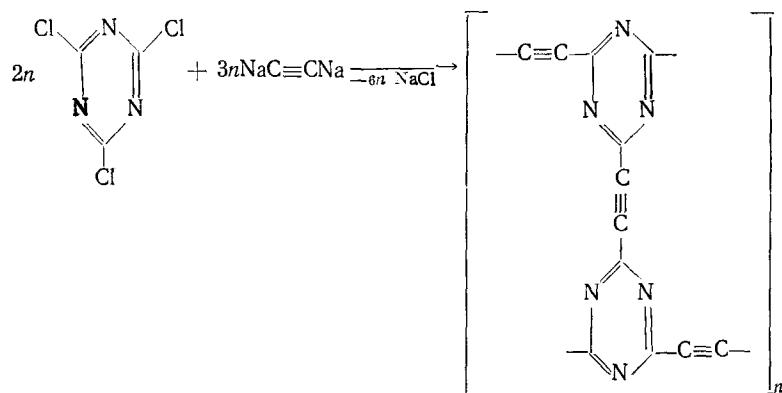
В продуктах деструкции политетриазинов такого типа не удалось обнаружить нитрилы, образование которых обычно наблюдается при деполимеризации низкомолекулярных триазинов⁶³.

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 галоид⁶⁴, проводимой при 250 — 300° в присутствии металлической ртути. Реакция для 2,4-ди-(бромдифторметил)-6-трифторметил-1,3,5-триазина протекает по схеме:



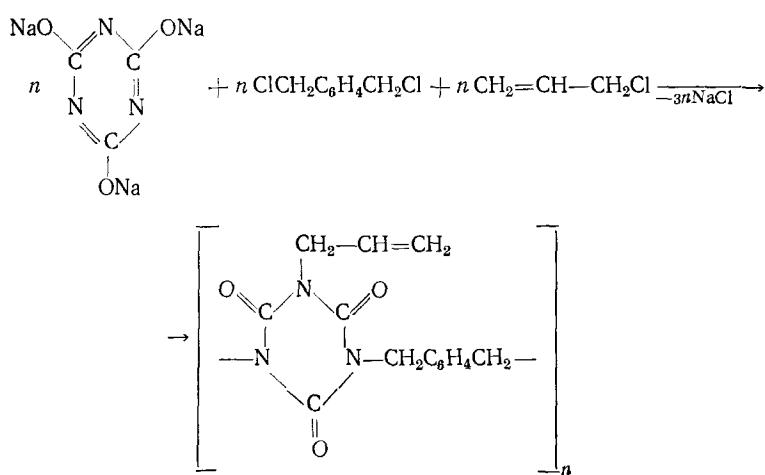
При температуре выше 40° полученный полимер обладает каучукоподобными свойствами.

Паушкин с сотр.⁶⁵ получили полимеры поликонденсацией цианурхлорида с карбидом натрия по схеме:



В ИК-спектре полимера присутствуют полосы поглощения в области 1540 и 1570 cm^{-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 цепи⁶⁶:



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 триазина⁶⁷⁻⁷⁶, так и об их сополимерах с другими ненасыщенными соединениями^{68, 71-73, 76-90}. *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 триаллиловый эфир циануровой кислоты — триаллилцианурат^{77–88, 91}.

Триаллилцианурат хорошо смешивается с ненасыщенными полиэфирами и, благодаря этому, приобрел широкое распространение в качестве модифицирующего и структурирующего агента алкидных смол^{77–85}.

Согласно данным Коэна и Сайфера⁸⁶, исследовавших сополимеры полиэтиленгликольмалеинатов и полидиэтиленгликольмалеинатов с дигидроаллилфталатом, -изофталатом, -терефталатом и триаллилциануратом, термостойкость сополимеров в зависимости от использованного для сополимеризации мономера изменяется в следующей последовательности: триаллилцианурат > дигидроаллилтерефталат > -изофталат, > -ортотефталат. Большая термостойкость сополимеров с триаллилциануратом, по мнению авторов, связана с термической устойчивостью триазинового цикла исходного мономера. В той же работе⁸⁶ показано, что замена аллильного радикала в триаллилцианурате этоксильной группой не изменяет термостойкости полимера; метильная группа уменьшает, а β -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 изделий⁸⁷.

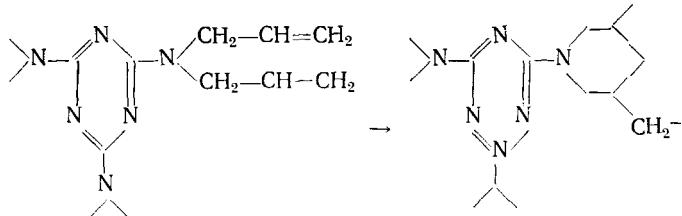
Продукты переэтерификации триаллилцианурата гликолями используются в качестве пластификаторов для ряда смол^{87, 88}.

Освальд⁹¹ стабилизировал галогенсодержащие полиолефины циануратами или изоциануратами. При этом оказалось, что хлорированный полиэтилен, стабилизованный 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 натрия⁸⁸. 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^{79, 88}.

Гиллхем⁶⁷ 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°.

Описаны⁹² олигомерные ненасыщенные полиэфиры на основе гексаметиломеламина, 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 производных⁹³.

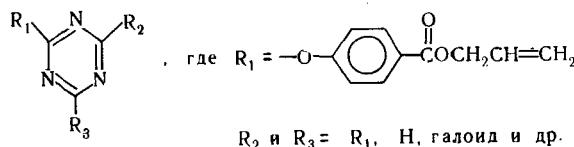
Видмер⁸⁹ описал синтез и структуру новых смол, пригодных для получения лаков, на основе аллилового эфира метиломеламина и его сopolимеры с виниловыми мономерами. Получаемые из этих смол лаки быстро высыхают, а покрытия отличаются большой твердостью и стойкостью к растворителям.

Кугель и др.⁶⁸ 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.

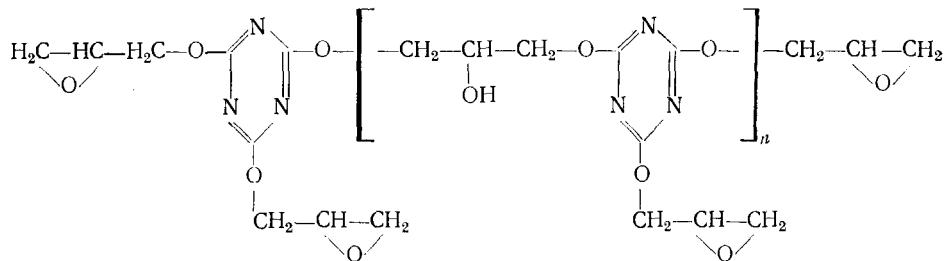
Пиролизом соответствующих ацетоксиэтил- или ацетоксизопропилтриазинов получены также 2,4-диэтил-6-изопропенил-, 2,4-дивинил-6-метил-, 2-бутил-4,6-дивинил-, 2,4,6-тривинил-, 2,4-*bis*-(трихлорметил)-6-винил-, 2,4-*bis*-(пентабромуэтил)-6-винил-, 2,4-*bis*-(пентафторэтил)-6-изопропенил-*s*-триазины⁷⁶. 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-диаминотриазины⁶⁹ и N-(винилоксиалкил)-ациламидогуанамины⁷⁰ полимеризуются в присутствии сильных кислот (H_3PO_4) или используются для поликонденсации с формальдегидом. Исследована сополимеризация гексагидро-1,3,5-триакрилоитриазина со стиролом, винилацетатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом⁹⁰. В патентах приведены разнообразные данные о виниловых эфирах, амидах и других производных триазина⁷¹⁻⁷³, образующих гомополимеры и сополимеры с виниловыми мономерами.

Хольтшмидт⁷⁵ получил политриазины, отличающиеся высокой термостойкостью, путем радикальной полимеризации соединений типа:



Описаны полиглицидилцианураты^{94–99}, получающиеся в результате взаимодействия циануровой кислоты с эпихлоргидрином или цианурхлоридом с глицидиловым спиртом. Начальным продуктом является тривалидилцианурат, который в дальнейшем образует полиглицидилциануратные смолы. В общем виде структуру таких смол можно представить следующим образом:



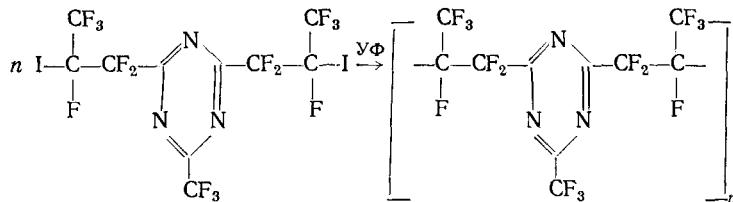
(где $n=O-2$).

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, отверженные обычными отвердителями, применяемыми для эпоксидных смол, обладают лучшей термостойкостью и меньшими диэлектрическими потерями при высоких температурах, чем эпоксидная смола ЭД-6. Кроме полимеров тривалидилцианурата, в литературе имеются также сведения о полимерах других эпоксипроизводных *s*-триазина^{100–104}.

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

Накамура с сотр.^{37–39} описали способ получения новолаков, содержащих *s*-триазиновые циклы с боковыми ненасыщенными группами. Реакцию осуществляли путем взаимодействия 2,4-диаллиламина-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.

Гриффин⁶⁴ 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 эластиомеров пока не может конкурировать с другими способами синтеза этих полимеров (см. ниже стр. 131—135).

III. ПОЛИТРИАЗИНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ РЕАКЦИЯМИ ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ И ПОЛИЦИКЛОПРИМЕРИЗАЦИИ

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.

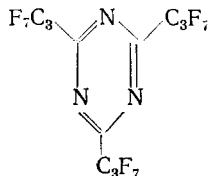
Синтез политриазинов (как и других полимеров) двумя этими методами получил широкое распространение только в последние годы. Однако уже сейчас ясна большая перспективность этих способов получения полимеров.

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 эластиомеров, обладающих высокими физико-механическими показателями и термостойкостью^{106—108}.

Известно, что фторуглеродные эластиомеры стабильны длительное время при температуре не выше 300°. Вместе с тем, исключительно высокая термоокислительная устойчивость перфторалкилтриазинов структуры¹⁰⁹:

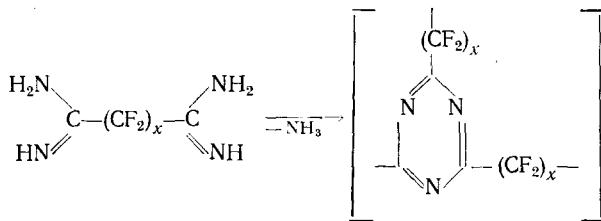


позволяла полагать, что задача повышения термостойкости фторполимеров может быть решена введением в их структуру колец *s*-триазина. Такой системой и явились перфторалкилентриазиновые полимеры, сочетающие высокую термостойкость (~400°), превышающую термостой-

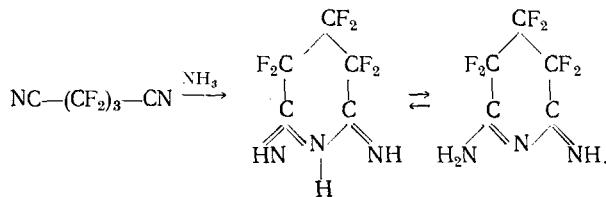
кость фторуглеродных эластомеров на $\sim 100^\circ$, со стойкостью к действию сильных окислителей и радиации^{64, 106–108, 110–122}.

Сшитые полимерные продукты, содержащие повторяющиеся звенья указанного типа, были получены термической циклизацией перфторалкилендиамидов¹⁰⁸.

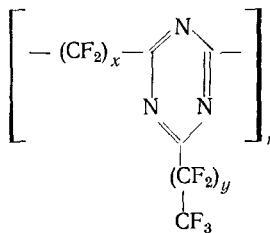
Поликонденсация исходных продуктов протекает с выделением аммиака по следующей схеме:



Исходные диамины получены действием аммиака на перфторалкилдинитрилы. В случае перфторглутаронитрила образуется циклический продукт — перфторглутароимидин:



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

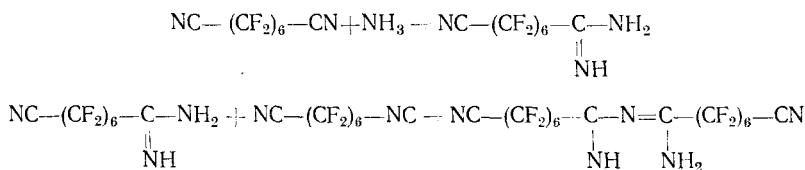


Физико-механические свойства сшитых полимеров подобного строения сильно зависят от соотношения исходных реагентов, т. е. могут быть получены как каучукоподобные материалы, обладающие низкой прочностью, так и жесткие, неэластичные полимеры. Прочность этих полимеров на разрыв колеблется, как правило, в пределах 7–35 кгс/см² при разрывном удлинении $\sim 100\%$ ^{108, 115}.

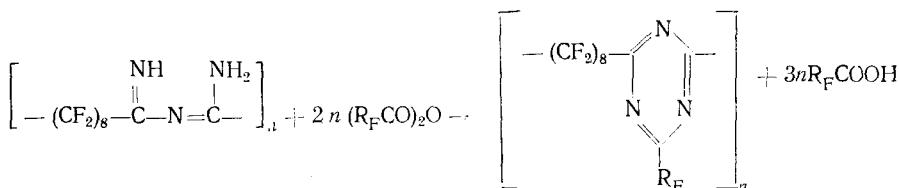
Полиперфторалкилтриазиновые сшитые полимеры обладают высокой термостойкостью; они устойчивы в процессе нагревания до температуры 420°^{108, 115}. Эти полимеры стойки к действию углеводородного топлива и других жидких сред, используемых в авиации, до температуры $\sim 370^\circ$; получены обнадеживающие результаты в отношении их радиационной стойкости⁶⁴.

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

изучена возможность синтеза полимеров непосредственным действием аммиака на динитрил, минуя стадии синтеза и выделения диамида-на¹¹³.



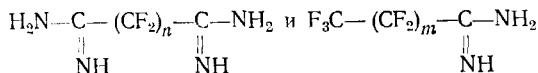
Наряду сmonoцианамидином промежуточным продуктом может являться и диамидин. Образующиеся на второй стадии реакции низкомолекулярные продукты также могут быть более многочисленными, чем показано на схеме. Важно, однако, что реакцию полимеризации в присутствии аммиака можно разделить на две последовательные стадии — присоединение аммиака к нитрилу с образованием амидина и присоединение последнего к нитрилу в растущей цепи имидоиламидинового полимера. Добавляя раствор имидоиламидинового полимера к ангидриду перфторалканкарбоновой кислоты, получают триазиновый полимер по схеме:



Наилучшие результаты дало использование ангидридов трифтормукусной, перфтормасляной и перфторкаприловой кислот¹¹³. Полученные высокомолекулярные перфтортиазиновые полимеры представляли собой каучукоподобные материалы, растворимые в этилперфторбутирате, этилацетате и ди-(трифторметил)бензole. Температура стеклования полимеров колебалась в интервале от -17 до -5°. Быстрая деструкция полимеров начиналась при 420°.

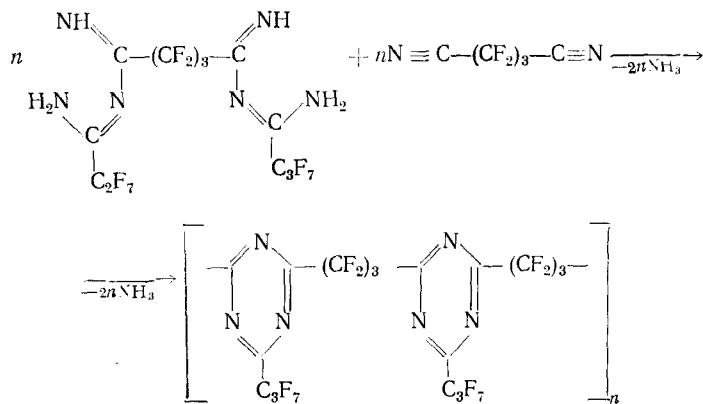
Грэхэм¹¹⁹ на основе триазиновых эластомеров получил вулканизаты, обладающие высокой прочностью и термостойкостью до 315°. Необходимый для синтеза эластомеров полииимиодиамидин был получен copолимеризацией динитрила и диамидина перфторсебациновой кислоты. При взаимодействии этого полимера с избытком ангидрида перфтормасляной кислоты, с избытком смеси ангидрида перфтормасляной кислоты и *n*-цианоперфторбутирилхлорида или ангидрида перфторуксусной кислоты и *n*-цианоперфторбутирилхлорида синтезированы триазиновые эластомеры, содержащие перфторалкильные подвески. Полученные триазиновые вулканизаты устойчивы к действию сильных кислот, но разлагаются при действии сильных оснований. Прочностные свойства этих вулканизатов, определенные при повышенной температуре или после теплового старения, близки к свойствам фторуглеводородных вулканизаторов, но, в отличие от последних, эти материалы сохраняют гибкость при 300 и 370°.

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

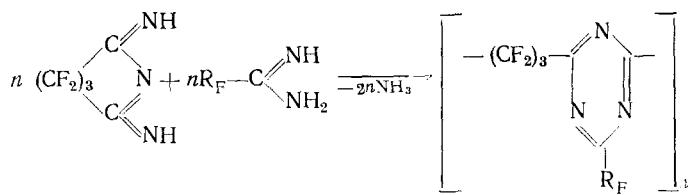


где $n=2-4$, $m=2-3$, и вулканизированных *p*-фенилендиамином, бензидином, триэтилентетрамином и другими соединениями¹¹⁶.

С целью синтеза полиперфторалкилентриазиновых полимеров линейного строения исследована⁶⁴ также реакция между *bis*-(перфторбутиламиноил)-перфторглутароамидином и динитрилом глутаровой кислоты



Для выяснения влияния величины перфторалкильного радикала моноамидина на совместную поликонденсацию и свойства перфторалкилентриазиновых полимеров Федотова и Долгопольский¹²⁰ получили полимеры на основе C_2-C_7 -перфторалкиламидинов и перфторглутароамидина по схеме:



где $R_F=CF_3-$, C_2F_5- , C_3F_7- , C_4F_9- , $C_6F_{13}-$.

Принцип метода синтеза линейных перфторалкилентриазиновых полимеров, предложенный Брауном^{107, 108, 121}, базируется на совместной поликонденсации моно- и бифункциональных перфторамидинов. Моноамиидины в значительной степени подавляют процесс структурирования, но все же не исключают его из-за значительного различия в реакционной способности моно- и бифункциональных мономеров. В работе Федотовой и Долгопольского¹²⁰ показано, что, начиная с C_4 -амидина, величина перфторалкильного заместителя практически не влияет на свойства полимеров и условия их синтеза. Кроме того, установлено, что низкомолекулярные полимеры ($[\eta]=0,04-0,07 \text{ дL/g}$), полученные при молярном соотношении моноамидин : диамидин = 1,6–1,8 : 1, шиваются перфторглутароамидином с образованием нерастворимых высокомолекулярных полимеров, термостойких до 400–420°.

Описана поликонденсация пентафторбензамидина с перфторфталилдиамидином¹¹⁴.

Кардаш и др.¹¹⁸ исследовали термическую деструкцию при 400—500° полиперфортриазиновых полимеров, полученных при сополиконденсации диамидина перфторсебациновой кислоты с амидином перфтормасляной кислоты и диамидина перфторглутаровой кислоты с амидином перфторуксусной кислоты. В работе проведено сравнение термостойкости этих полимеров с политетрафторэтиленом и показано, что введение во фторометиленовые цепи триазиновых циклов повышает их термостойкость. Однако этот эффект в некоторой степени уменьшается в полиперфортриазинах 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 см⁻¹ и полосы поглощения при 3430, 3160 и 1680 см⁻¹, характерные для группы NH₂ в амидах). Основным газообразным продуктом деструкции полиперфортриазинов является тетрафторэтилен. Кроме того, идентифицированы гексафторпропилен, CO₂ и SiF₄, образующийся, очевидно, при взаимодействии радикалов CF₃ со стеклом реакционного сосуда. Жидкие продукты деструкции представляют собой низкомолекулярные аналоги полиперфортриазинов. Образующаяся при распаде амидных групп вода гидролизует триазиновые циклы, а радикалы вызывают их полимеризацию с образованием азометиновой структуры



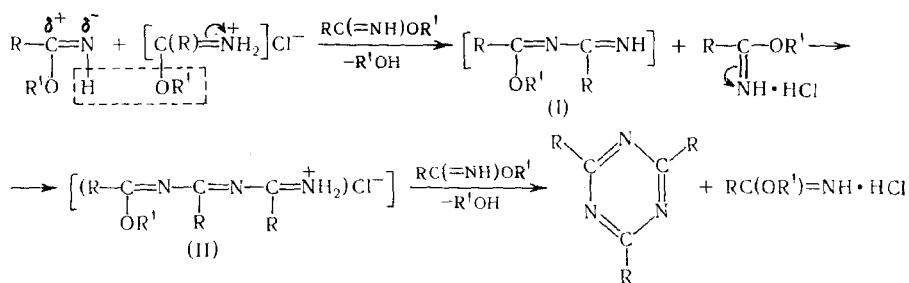
аналогично полимеризации 2,4,6-*трист*-(трифторметил)-*s*-триазина под действием радикалов¹⁰⁹. В отсутствие же источников радикалов 2,4,6-*трист*-(трифторметил)-*s*-триазин устойчив до 500°¹⁰⁹.

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

Описано¹¹⁷ 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 оборудовании¹¹⁰.

Якубич с сотр.^{123—128} получили политриазины с алифатическими, ароматическими и перфторалифатическими мостиками между *s*-триазиновыми циклами путем поликликотриконденсации соответствующих иминоэфиров. В качестве исходных для получения политриазинов они использовали диэтиловые и диметиловые эфиры *bis*-иминоадипиновой, *bis*-иминотерефталевой, *bis*-иминоперфторглутаровой, *bis*-иминоперфторадипиновой кислот. Нефтотрированные иминоэфиры легко циклизуются в присутствии катализитических количеств их хлоргидратов, а фототрированные аналоги вступают в реакцию и в отсутствие катализаторов.

По мнению авторов¹²⁵, 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 схеме¹²⁹:

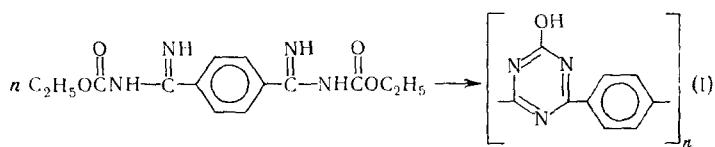


Можно полагать, что электрофильность углеродного атома в иминоэфирах недостаточна, чтобы обеспечить присоединение второй молекулы иминоэфира по двойной C=N-связи, и свободные основания иминоэфиров не циклизуются. При наличии в реакционной смеси хлоргидрата иминоэфира, в котором электрофильность карбонильного углеродного атома выше, чем в иминоэфире, вследствие появления ониевого азота в $\text{C}=\overset{\delta^+}{\text{NH}_2}\text{Cl}$ и связанного с этим большего смещения π -электронной пары двойной связи, реакционная способность системы возрастает.

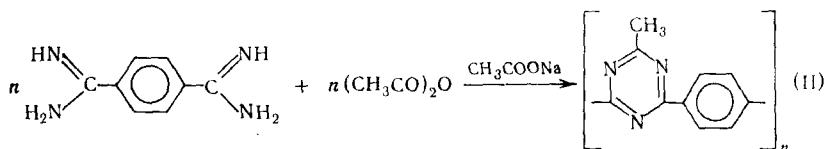
Замещение атомов водорода на фтор в алкильном радикале *бис*-иминоэфиров настолько повышает электрофильность карбонильного атома углерода, что конденсация с образованием сначала «димера», а затем триазинового производного, происходит даже в отсутствие катализатора¹²⁸.

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.

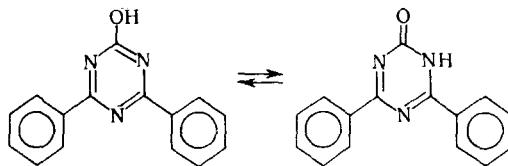
Исходя из этого, Грет и Элиас^{61, 63, 130} получили линейные политриазины термическим разложением диэтилового эфира терефталамидин-N-карбоновой кислоты:



и взаимодействием диамида 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 cm^{-1}). У поли-2-окси-4,6-ди-фенил-*s*-триазинов наблюдалась интенсивная полоса поглощения в области 1660 cm^{-1} , свидетельствующая о том, что эти соединения могут находиться и в таутомерной кето-форме:

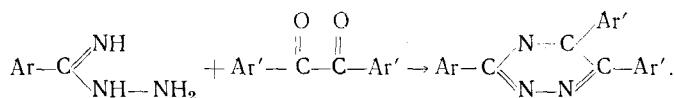


Политриазины, полученные таким способом, вопреки ожиданиям авторов, обладали значительно меньшей термической устойчивостью, чем полимеры, полученные теми же авторами из метилтриазинов и терефталевого диальдегида⁶³ и описанные выше (см. гл. I, стр. 126).

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 асимметрические триазиновые циклы до последнего времени не были известны.

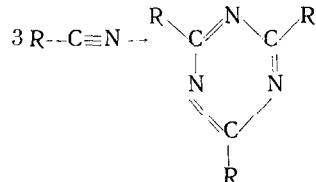
Недавно появилось сообщение^{131, 132} о синтезе модельных соединений, содержащих *асимм*-триазиновые циклы из гидразидинов и α -дикетонов:



Эту реакцию использовал Хергенротер¹³³ для синтеза высокомолекулярных растворимых поли-*асимм*-триазинов. При взаимодействии 2,6-пиридиндилгидразина с *pp'*-окси-бис-(фениленглюксальгидратом) и *pp'*-оксидибензилом были получены поли-[3,3'-(2"; 6"-пиридиндил)-5,5-(*pp'*-оксидифенилен-ди-(*асимм*-триазин)] (ПТ) и поли-[3,3'-(2", 6"-пиридиндил)-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. ($\eta_{\text{ог}}$ 0,5—1,25 дL/g). Температура размягчения полимеров находилась в пределах 300—340°, а по данным термогравиметрии ПТ и ПТФ обладали одинаковой устойчивостью к термической и термоокислительной деструкции — 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 C≡N-группы

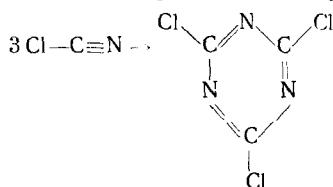
Способность нитрилов к полимеризации с образованием триазинов (реакция циклотримеризации нитрилов) по схеме:



была известна еще в прошлом веке^{134, 135}.

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

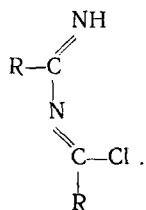
Так, хлорциан легко циклотримеризуется в присутствии различных катализаторов с образованием хлористого цианура^{137, 139, 140}:



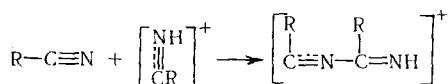
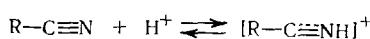
Причины склонности C≡N-содержащих соединений к образованию стабильного циклического тримера заключаются в том, что при переходе от мономера к тримеру происходит потеря энталпии π -связи и, кроме того, циклический тример стабилизируется благодаря сочетанию наиболее выгодных валентных углов (около 120°)^{15, 141} и планарности цикла^{15, 141, 142}, допускающей образование p_{π} — p_{π} -ароматической системы. О высокой стабильности цикла в *s*-триазинах свидетельствует и то, что многие производные *s*-триазина не полимеризуются при температуре до 500°⁴¹.

Реакция циклотримеризации нитрилов может быть ускорена многочисленными катализаторами. Так, активными катализаторами этой реакции являются галогениды координационно-ненасыщенных металлов. Наличие в C≡N: группе нитрилов неподеленной электронной пары, а также электронодонорных π -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 π -комплексов¹⁴³.

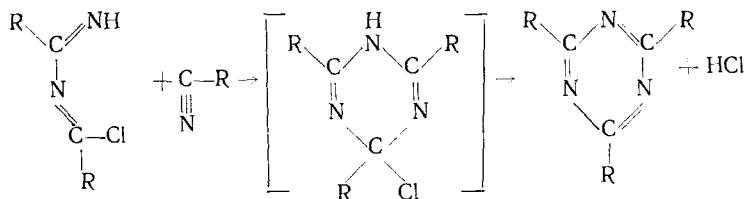
Грундман с сотр.¹⁴⁴, исследовавшие механизм реакции синтеза *s*-триазинов из нитрилов в присутствии галоидводородов, показали, что в качестве промежуточного продукта в данной реакции образуется соединение нитрила с галоидводородом типа замещенного иминохлорида:



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

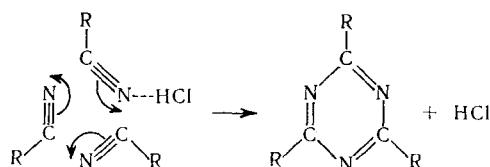


Реакция иминохлорида с третьей молекулой нитрила протекает аналогичным образом. Взаимодействие иминохлоридов с нитрилами Грундман¹⁴⁴ относит к реакциям диенового синтеза:



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 *bis*-(трихлорметил)метил-*s*-триазина¹⁴⁴.

Рассматривая реакцию циклотримеризации нитрилов, Зильберман¹³⁸ 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 галоидводородом.

Чаще других соединений, вызывающих циклотримеризацию нитрилов, применяются галоидводороды¹³⁶, но катализаторами могут служить также щелочные и кислотные реагенты, такие как серная и хлорсульфоновая кислоты, кислоты Льюиса и др.^{136, 145}.

Циклотримеризация бензонитрила в присутствии кислотных реагентов с образованием *s*-трифенилтриазина (киафенина) известна очень давно^{134, 146–148}.

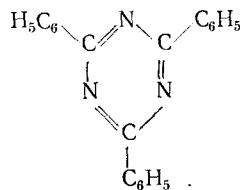
В последние годы Каргин, Кабанов и др.^{149–154} выполнили ряд работ, посвященных исследованию полимеризации нитрилов по $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи с целью получения сопряженных азометиновых структур. На примере бенzonитрила ими изучен механизм образования как линейных полисопряженных структур,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

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

Были изучены механизм и кинетика полимеризации комплексов бенzonитрила с такими соединениями, как четыреххлористый титан, хлористый цинк и трехфтористый бор¹⁵⁰. Оказалось, что в результате нагревания комплексов бенzonитрила образуются два типа продуктов. Один из них представляет собой полимер азометиновой структуры, $[-\text{C}=\text{N}-]_n$,



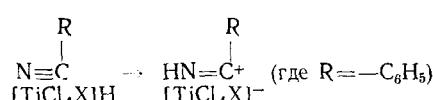
а другой — тример бензонитрила — киафенин:



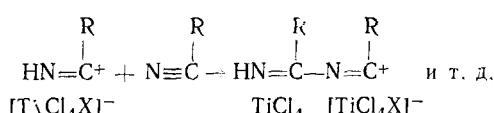
Установлено, что на скорость реакции и соотношение образующихся продуктов существенное влияние оказывают небольшие добавки промоторящих веществ, таких, как протонсодержащие вещества (минеральные кислоты, вода, амиды, органические кислоты) и органические соединения с подвижными галоидами, например, хлористый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

При нагревании комплекса бензонитрила с 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 бенzonитрила с хлористым цинком. Если же в реакционную смесь ввести протонный инициатор (HPO_3), то в обоих случаях наблюдается образование полимера¹⁵⁰.

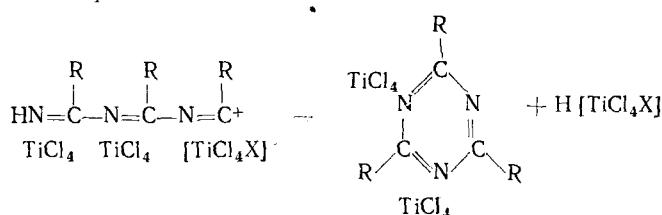
В случае нагревания чистого комплекса $(C_6H_5CN)_2 \cdot TiCl_4$ в присутствии метафосфорной кислоты при температуре ниже 300° реакция проходит с заметной скоростью, но единственным продуктом реакции является трифенилтриазин. При более высокой температуре наблюдается образование полимера¹⁵³. Если же 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 $[TiCl_4X]H$, образующийся при взаимодействии комплексообразователя с протонсодержащими добавками:



Рост цен:

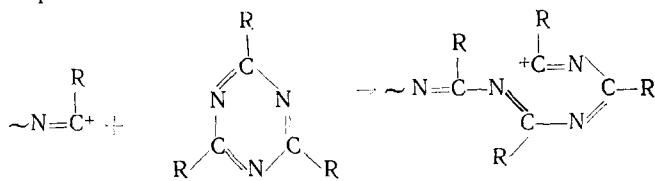


Образование и накопление тримера на начальных стадиях реакции объясняется тем, что после присоединения третьей молекулы мономе-ра, наряду с продолжением роста цепи, возникает возможность образо-вания устойчивого шестичленного цикла с регенерацией исходного инициирующего протонного комплекса:



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:

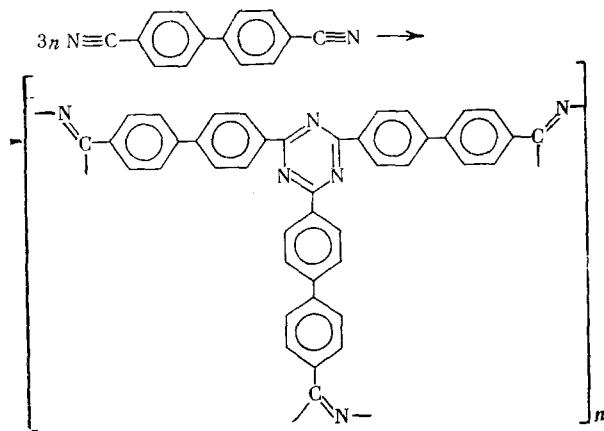


Для проверки предположения об участии тримера в реакции изучалась возможность его полимеризации в комплексе с $TiCl_4$, в результате чего действительно был получен полимер азометиновой структуры.

Различие в действии на реакцию линейной полимеризации бензотриала 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 протоном¹⁵⁵, 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 комплексообразователей¹⁵⁶. При этом характер заместителей в триазинах оказывает существенное влияние на прочность цикла. Так, триазины с электроотрицательными заместителями ($-CCl_3$, $-CF_3$, $-C_3F_7$) образуют полиеновую цепочку с сопряженными двойными связями $\left[\begin{array}{c} -C=N- \\ | \\ R \end{array} \right]_x$ в присутствии источника свободных радикалов при 250—300°, в то время как триазины с электроположительными заместителями ($-CH_3$, $-C_2H_5$) полимеризуются лишь при 520°¹⁵⁶.

Впервые реакцию циклополимеризации нитрилов с целью получения политриазинов осуществили Андерсон и Головка⁴⁴. Эти авторы получили термостойкие полимеры с триазиновыми циклами из ароматических динитрилов при действии хлорсульфоновой кислоты по реакции:



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

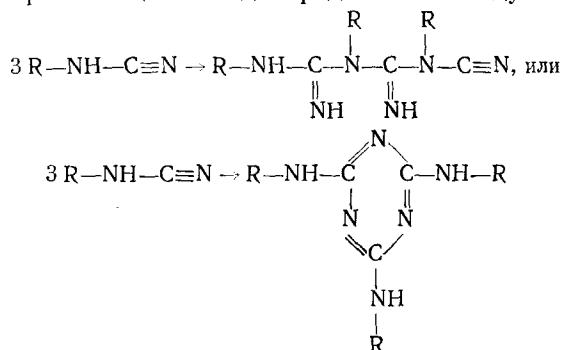
Для подтверждения строения полимера, полученного из 4,4'-дициандифенила, его подвергли гидролизу в присутствии концентрированной

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

Андерсон и Головка⁴⁴ 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°.

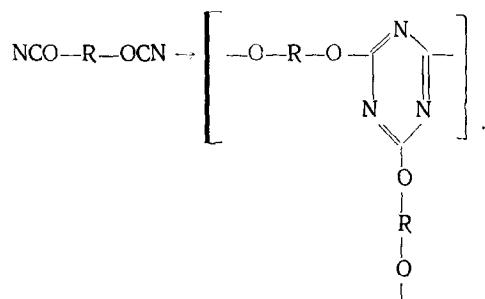
Имеется сообщение¹⁵⁷ о полимеризации 2,4,6-трициан-*s*-триазина, в результате которой, возможно, образуются как полиазометиновые, так и политриазиновые структуры. Эти полимеры, имеющие полупроводниковые свойства и используемые для изготовления термисторов, получали нагреванием смеси 2,4,6-триацин-*s*-триазина в избытке хинолина при температуре кипения последнего.

Сугино, Сираи и Китаваки^{158—163} 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 нерастворимых полимеров. Авторы полагают, что полученные полимеры могут иметь структуру полидициандиамидов 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^{159—163}. Прочность склейки стекла этими полимерами составляет 400 кгс/см²^{162, 163}.

Григат и др.^{164, 165} получили сшитые полиарилцианураты реакцией поликротримеризации различных дициановых эфиров бисфенолов по схеме:

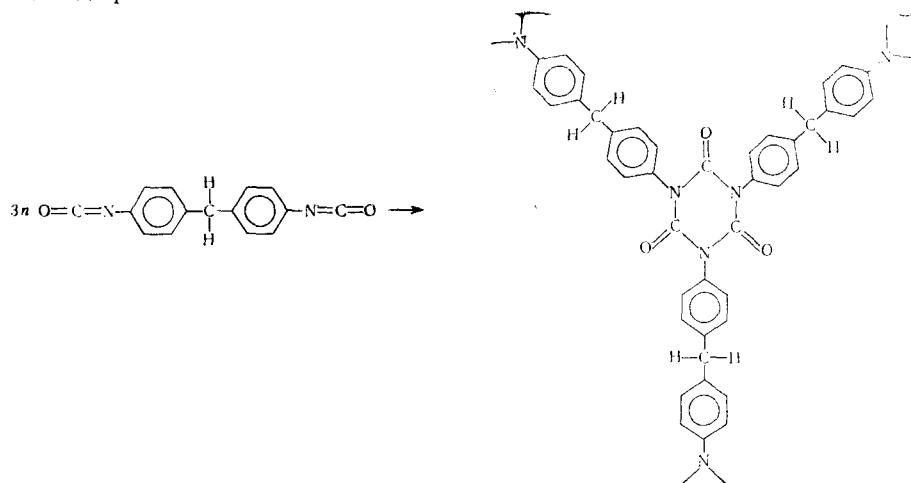


В качестве исходных были использованы дициановые эфиры резорцина, гидрохинона, диана, 2-нитрорезорцина. Полученные сшитые полиарилцианураты обладали довольно высокими показателями физико-механических свойств (удельная ударная вязкость $\sim 20 \text{ кгс}/\text{см}^2$, предел прочности на изгиб $1300\text{--}1800 \text{ кгс}/\text{см}^2$, 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 полимеров¹⁶⁶.

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

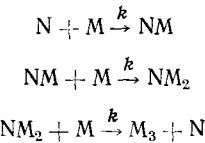


Реакцию циклотримеризации регулировали основными катализаторами. Температура начала разложения изоциануратной пены, по данным термогравиметрического анализа на воздухе, лежит в области 300° . Изоциануратная пена имеет более высокую огнестойкость, чем обычные уретановые пены, что объясняется возникновением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

Изучение кинетики циклотримеризации диизоцианатов методом ИК-спектроскопии провели Петров, Раппопорт и Коган¹⁶⁸. В качестве объекта исследования они использовали «форполимер», полученный при взаимодействии 1 моля низкомолекулярного полибутадиена ($M=4000$), содержащего концевые OH-группы, с двумя молями 2,4-толуилендиизоцианата. Компонентами катализатора были фенилглицидиловый эфир и диметилбензиламин в различных мольных соотношениях.

Авторы показали, что процесс циклотримеризации изоцианатных групп соответствует квазимономолекулярной реакции до глубины превращения 70—90 %. Скорость циклотримеризации прямо пропорциональна произведению начальных концентраций третичного амина и окиси олефина. Высказано предположение, что реакция циклотримеризации — особый случай анионной полимеризации¹⁶⁸.

Полученные результаты объяснены ступенчатой схемой Бейхмана¹⁶⁹, т. е. присоединение к катализитическому 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^{41, 170}. 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 полициклоцендесации), способствуют широкому практическому применению этих полимеров в новейших областях техники, где требуются материалы с повышенной тепло- и термостойкостью. Политриазины используются в качестве термостойких эластомеров, связывающих для армированных пластиков, kleев, 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 полиэфиры^{171—179}, полiamиды^{180—183} и другие полимеры различных классов^{184—192}. Изучена термическая деструкция некоторых полимеров, содержащих триазиновые циклы в цепи^{193—197}.

Опубликованы новые данные о синтезе и исследовании свойств триазиновых полимеров, синтезированных путем полимеризации боковых ненасыщенных групп^{198—209}, и полимеров, полученных миграционной сополимеризацией^{210—217} производных *s*-триазина.

Интересные результаты приведены в опубликованных в последнее время работах по полициклоцендесации производных нитрилов^{218—228}.

Ряд работ посвящен исследованию линейной полимеризации нитрилов^{229—232} и полимеризации *s*-триазинового цикла с образованием полимеров азометиновой структуры.

Новые результаты получены и при изучении полициклотримеризации нитрилов различного строения^{235—239}, циановых эфиров^{240—242} и изоцианатов^{243—250}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 468677 (1937); C. A., 32, 687 (1938).
2. K. Mazuji, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 17, 528 (1959).
3. E. M. Smolin, L. Rapoport, *S-Triazines and derivative*, Interscience Publishers INC, N. Y., 1959, стр. 17.
4. B. И. Мур, Усп. химии, 33, 182 (1964).
5. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1960, стр. 300.
6. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, N. Y., 1964, стр. 331.
7. G. Maura, 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. M a z u d s a k i, 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. Seuch's, Kunststoffe, **45**, 511 (1955).
13. D. W. D a v i s, Trans. Faraday Soc., **51**, 449 (1955).
14. K. Z. L o n s d a l e, 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, Kögyo 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, Kögyo Kagaku Zasshi, **71**, 472 (1968).
24. Y. Nakamura, K. Mogi, K. Tamura, Y. Saito, J. Polymer Sci., **A7**, 3089 (1969).
25. Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутепов, Высокомол. соед., **B11**, 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**, 4C269П.
32. L. W. Breed, R. L. Elliott, J. Polymer Sci., **A7**, 2749 (1969).
33. R. Andebert, J. Neel, С. г., **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, Kögyo 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., **B12**, 344 (1970).
47. R. Andebert, С. г., **C268**, 1586 (1969).
48. H. K. Reimshussel, A. M. Lovelace, E. M. Hagerman, J. Polymer Sci., **40**, 270 (1959).
49. С. В. R. Fitz-William, Ам. пат. 3293224 (1966); РЖХим., **1967**, 8C233П.
50. J. T. Thurston, F. C. Schaeffer, J. R. Dudley, D. Holm-Hausen, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2991 (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**, 13C425П.
53. R. A. Pike, Ам. пат. 3303170 (1967); РЖХим., **1968**, 14C224П.
54. H. Q. Smith, E. L. Scott, J. Polymer Sci., **A2**, 481 (1964).
55. R. A. Florentine, G. Barth-Wehner, I. Mockrin, I. Popoff, R. Riordan, J. Polymer Sci., **A2**, 489 (1964).

56. Х. Аламинов, В. Кабаиванов, Авт. свид. НРБ 10494 (1966); РЖХим., 1967, 7С299П.
57. Х. Аламинов, В. Кабаиванов, Авт. свид. НРБ 11028 (1967); РЖХим., 1968, 15С180П.
58. Х. Аламинов, В. Кабаиванов, Химия и индустрия, 38, 57 (1966).
59. В. Кабаиванов, Х. Аламинов, Авт. свид. НРБ 10980 (1966); РЖХим., 1968, 15С179П.
60. В. Кабаиванов, Х. Аламинов, 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. Griffen, Rubber Chem. and Technol., 39, 1178 (1966).
65. Я. М. Паушкин, В. А. Александрова, А. Ф. Лунин, Т. А. Писаренко, ДАН, 184, 863 (1969).
66. W. C. Francis, Am. пат. 3190814 (1965); C. A., 63, 7133h (1965).
67. J. K. Gillham, J. C. Petropoulos, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2189 (1965).
68. A. T. Coscia, R. L. Kugel, J. J. Pelloon, J. Polymer Sci., 55, 303 (1961).
69. F. C. Schaefer, Am. пат. 2920061 (1960); РЖХим., 1962, 5П152.
70. P. L. De Benneville, L. S. Luskin, Am. пат. 2899406 (1959); РЖХим., 1962, 5П249.
71. G. F. D'Alelio, Am. пат. 2993877 (1961); РЖХим., 1962, 17П1334.
72. R. Sallemann, Швейц. пат. 316408 (1956); РЖХим., 1959, 40729П.
73. J. K. Magrane, R. E. Layman, Am. 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. Pelloon, Am. пат. 3163647 (1964); РЖХим., 1966, 9С266П.
77. W. H. Brinkmann, Plastica, 6, 436 (1953).
78. A. Terudso, G. Itago, J. Metal Finish. Soc. Japan, 18, 176 (1967).
79. L. Schmerling, Am. 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, Am. пат. 3049517 (1962); РЖХим., 1964, 7С287П.
86. M. Cohen, G. Supher, 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. Lommatsch, Plaste und Kautschuk, 6, 322 (1959).
91. H. J. Oswald, Am. 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. Traupog, G. Bower, SPE Transactions, 5, 75 (1965).
94. M. Budnowski, Kunststoffe, 55, 641 (1965).
95. A. Wende, H. Riebe, 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, Am. пат. 2809942 (1957); РЖХим., 1959, 73254П.
98. Англ. пат. 903961 (1962); C. A., 58, 637a (1963).
99. A. Wende, Tworzywa guma lakier, 3, 194 (1958); РЖХим., 1960, 98750.
100. P. Zuppinger, W. Fisch, Швейц. пат. 362697 (1962); РЖХим., 1963, 22Н84П.
101. G. F. D'Alelio, Am. пат. 3053797 (1962); РЖХим., 1964, 11С228П.
102. G. F. D'Alelio, Am. пат. 3053798 (1962); РЖХим., 1964, 11С229П.
103. G. F. D'Alelio, Am. пат. 3053799 (1962); РЖХим., 1964, 11С230П.
104. R. C. Schulz, Gummi-Asbest-Kunststoffe, 17, 887 (1964).
105. G. Cousserans, R. Amanrich, 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, Б. А. Шарпатьй, 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. Cagg, C. T. Bean, Rubber Chem. Technol., **39**, 1175 (1966).
 114. Rev. prod. chim., **62**, 278 (1959).
 115. L. A. Wall, S. Straus, J. Res. Natl. Bur. Stand., **A65**, 227 (1961).
 116. A. D. Delman, A. E. Ruff, B. B. Simmns, Ам. пат. 3218270 (1965); РЖХим., **1967**, 9C647П.
 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. Н. С. Бровн, Ам. пат. 3086946 (1960); С. А., **59**, 9813 (1963).
 122. М. П. Красуская, И. Л. Куняниц, 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, ЖВХО, **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, ЖВХО, **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. Е. М. Smolin, L. Rappoport, 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**, 2C298П.
 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. Grundmann, G. Weisse, S. Seide, Ann., **577**, 77 (1952).
 145. V. Migirdichian, 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. Гетероциклические 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. Шарпatty, С. С. Медведев, ДАН, **151**, 1347 (1963).
 157. B. S. Wildi, Ам. пат. 3284418 (1966); РЖХим., **1968**, 6C301П.
 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**, 17C262П.
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. Рапопорт, Ф. С. Коган, Высокомол. соед., **Б11**, 828 (1969).
169. B. D. Beitchman, Industr. and Engng Chem. Prod. Res. and Developm., **5**, 35 (1966).
170. E. M. Smolin, L. Rappoport, см.¹³⁷, стр. 11, 45.
171. J. Fontàn, 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. Waggoner, 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**, 6C403П.
176. В. Г. Клиот, Д. Ф. Кутепов, Авт. свид. СССР 260886 (1970); РЖХим., **1971**, 2C318П.
177. Д. Ф. Кутепов, В. Г. Клиот, Пластмассы, **1971**, № 3, 19.
178. Т. Сима, М. Осима, Японск. пат., 24870 (1970), РЖХим., **1971**, 17C444П.
179. R. L. Formaini, Am. пат. 3477996 (1969); РЖХим., **1971**, IC289П.
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. T. Tashiro, Chem. High. Polym., **27**, 430 (1970).
184. Y. Hattori, T. Ooiji, K. Tanaka, T. Matsunaga, Англ. пат. 1221187 (1971); РЖХим., **1971**, 17C445П.
185. F. A. Bonzagni, Am. пат. 3501429 (1970); РЖХим., **1971**, 10C309П.
186. К. Мурака, И. Сугэтиани, Х. Нода, К. Хориэ, С. Суда, Я. Ояке, Японск. пат., 27835 (1970); РЖХим., **1971**, 18C381П.
187. T. Unishi, H. Kishimoto, I. Honda, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sect., **72**, 1110 (1969).
188. T. Unishi, A. Yuki, K. Atsaki, I. Honda, Там же, **74**, 121 (1971).
189. G. F. D'Alilio, 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, Am. пат. 3542660 (1970); РЖХим., **1971**, 14C346П.
193. I. H. Anderson, M. Cawley, W. Steedman, Brit. Polym. J., **3**, 86 (1971).
194. Н. Аляминов, Н. Андонова, Европ. Polym. J., **5**, 697 (1969).
195. Х. Аламинов, Н. Андонова, Химия и индустрия (НРБ), **42**, 461 (1970).
196. Н. Аляминов, 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. Щербина, Там же, **1971**, № 1, 22.
200. R. K. Kochhar, H. D. Anspon, B. H. Clampitt, Am. пат. 3539665 (1970); РЖХим., **1971**, 15C1128П.
201. F. F. Holub, M. M. Safford, Am. пат. 3494883 (1970); РЖХим., **1971**, 7C439П.
202. Н. Китапо, F. Tapimoto, Chem. Econ. and Eng. Rev., **3**, 42 (1971).
203. Eng. Mater., **19**, 32 (1971).
204. Н. Аляминов, M. Michailov, T. 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**, 1C291П.
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, 18C314П.
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. K. Sekmaka s, F. Raga s, Am. пат. 3499849 (1970); РЖХим., 1971, 9C932П.
210. А. Мурамото, Японск. пат., 5906 (1970); РЖХим., 1971, 5C294П.
211. E. Weingrich, Швейц. пат. 491155 (1970); РЖХим., 1971, 4C577П.
212. M. Michailov, L. Djakova, Plast. und Kautsch., 18, 169 (1971).
213. K. Kodama, H. Watanabe, Японск. пат., 6553 (1970); РЖХим., 1971, 6C405П.
214. Л. В. Степаненко, Кандид. диссерт., Киев, 1971.
215. В. Г. Островерхов, Л. М. Гончаренко, А. А. Корниенко, Синтез и физико-химия полимеров. (Полиуретаны). Респ. межвед. сб., 7, 75 (1970); РЖХим., 1971, 8C173.
216. H. L. Heiss, Am. пат. 3517002 (1970); РЖХим., 1971, 9C939П.
217. L. Stoicescu-Crivetz, E. Măntalata, J. Zugravescu, Rev. raum. chim., 15, 129 (1970).
218. E. Dorfman, W. E. Emerson, R. J. Gruber, A. A. Leopold, B. M. Rushforth, T. L. Graham, Angew. makromol. Chem., 16/17, 75 (1971).
219. W. R. Griffin, Am. пат. 3369002 (1968); РЖХим., 1969, 10C370.
220. W. Johnson, Rubber World, 161, 79 (1970).
221. Nuova Chim., 47, 35 (1971).
222. O. Palta, 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, Am. пат. 2523132 (1970); РЖХим., 1971, 8H61П.
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., Б13, 179 (1971).
230. H. R. Allcock, J. Macromol. Sci., C4, 149 (1970).
231. D. Wöhrl, G. Manecke, Makromol. Chem., 138, 283 (1970).
232. И. Е. Пахомова, Кандид. диссерт. М., 1971.
233. E. Okawa, A. Ohkuma, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2622 (1970).
234. В. Р. Мкртычян, Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, 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); C. A., 71, 125482 (1969).
237. W. E. Emerson, E. Dorfman, Англ. пат. 1198610 (1970); РЖХим., 1971, 7C511П.
238. Японск. пат. 7626 (1967); РЖХим., 1968, 17C344П.
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. Куняянц, 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., Б12, 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, 11C310П.
247. W. Wieczorek, 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, 4C357П.
250. G. P. Crowley, B. E. Evans, J. A. Hall, Англ. пат. 1207673 (1970); РЖХим., 1971, 8C351П.