

УДК 547.921.9

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ

*В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. А. Панкратов*

Рассмотрены работы по синтезу и исследованию свойств сшитых полимеров, полученных новым перспективным методом — реакцией полициклотримеризации мономеров с  $C\equiv C$  и кратными связями  $C-N$ . Основное внимание уделено работам, выполненным в последние годы и посвященным изучению закономерностей данной реакции, выяснению влияния разноразности сетчатых систем на их свойства, разработке методов осуществления высокоселективной полициклотримеризации с целью уменьшения «дефектности» образующихся полимеров и получения регулярно построенных (на молекулярном уровне) сеток. Выявлена специфика полициклотримеризации мономеров с различными функциональными группами ( $-C\equiv CH$ ,  $-C\equiv N$ ,  $-N=C=O$ ,  $-O-C\equiv N$ ,  $-NH-C\equiv N$ ,  $-NR-C\equiv N$ ) и рассмотрено влияние строения исходных мономеров на свойства образующихся сшитых полимеров.

Библиография — 159 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	148
II. Полициклотримеризация ацетиленовых соединений	148
III. Полициклотримеризация мономеров с кратным $C-N$ -связями	161

### I. ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в области химии высокомолекулярных соединений определяется не только вовлечением все большего количества новых мономеров в известные реакции образования полимеров, но и разработкой и развитием новых методов их синтеза. Исследования, посвященные новым методам синтеза полимеров, занимают значительное место в работах В. В. Коршака и его учеников; например, Коршак и Колесников<sup>1</sup> нашли реакцию переарилирования, Коршак и Сосин<sup>2</sup> — реакцию полирекомбинации. В последнее время В. В. Коршак с сотрудниками интенсивно исследуют новую в полимерной химии реакцию — полициклотримеризацию<sup>3-7</sup>. Эта реакция позволяет осуществлять синтез сшитых полимеров регулярной химической структуры с определенной заданной величиной межузловых фрагментов и шестичленными карбо- и гетероциклами в узлах сетки, т. е. получать сшитые полимеры на качественно новом уровне по сравнению с известными ранее методами синтеза таких полимерных систем.

Данный обзор посвящен рассмотрению полициклотримеризации мономеров с  $C\equiv C$  и кратными связями  $C-N$  — двум основным направлениям синтеза сшитых полимеров реакцией полициклотримеризации.

### II. ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

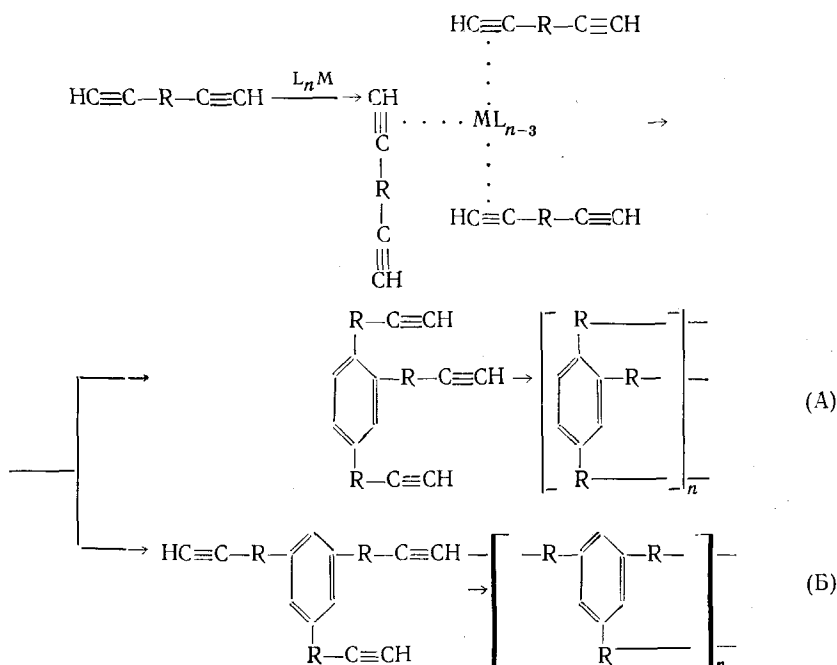
В основе нового метода синтеза полимеров лежит известная в органической химии реакция циклотримеризации различных ацетиленовых соединений<sup>8</sup>. При использовании в этой реакции диацетиленовых соединений или смеси диацетиленовых соединений с моноацетиленовыми процессы образования полимеров могут быть представлены следующими обобщенными схемами<sup>8</sup>:



Образующиеся в реакции новые ароматические кольца имеют заместители в 1,2,4- и 1,3,5-положениях<sup>29, 30</sup>. Соотношение между трехзамещенными ароматическими изомерами зависит от природы каталитической системы (главным образом, металла) и от условий проведения процесса полициклотримеризации.

В работе<sup>31</sup> полициклотримеризацию *n*-ДЭБ осуществляли в присутствии триалкилфосфитных комплексов кобальта общей формулы  $[(RO)_3P]_nCoNaI$ , где R — алкил,  $n=3,4$ . При исследовании кинетических особенностей этого процесса было установлено, что степень превращения исходного *n*-ДЭБ зависит не только от его начальной концентрации и концентрации катализатора, но также и от природы органического растворителя и продолжительности нагревания реакционной массы, причем путем подбора условий синтеза можно добиться практического полного превращения (конверсия 97%) *n*-ДЭБ в полимер. Определены порядок реакции по *n*-ДЭБ, близкий к первому, и константа скорости реакции ( $0,01183 \text{ сек}^{-1}$ ). В результате полициклотримеризации *n*-ДЭБ на  $[(RO)_3P]_nCoNaI$  образуются сильно разветвленные полимеры, содержащие в основном бензольные кольца с тремя несимметрично расположенными заместителями. Это было доказано данными ЯМР для растворимых образцов, полученных на начальных стадиях процесса при незначительной конверсии исходного *n*-ДЭБ<sup>31</sup>.

В общем виде реакции, протекающие при каталитической полициклотримеризации диацетиленов, можно изобразить следующей схемой<sup>20, 31</sup>:

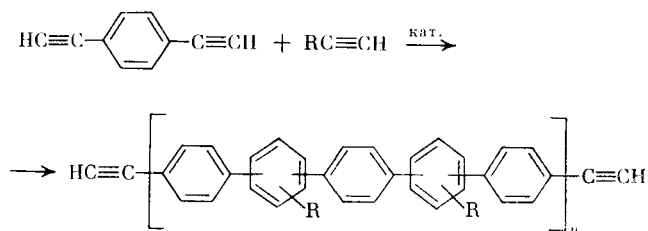


Здесь  $\text{L}_n\text{M}$  — катализатор, представляющий собой комплексное соединение металла (M) с лигандом (L). Отмечается, что механизм реакции может включать и иные промежуточные стадии, но наиболее медленной стадией полициклотримеризации вероятно является взаимодействие образующегося промежуточного комплексного соединения с третьей ацетиленовой группой<sup>20, 31</sup>.

Полимеры типа полифениленов на основе *n*-ДЭБ представляют собой порошки, окрашенные в желто-коричневый цвет. Максимальная молекулярная масса растворимых полифениленов достигает 2600. Однако реакционная смесь может содержать также большое количество растворимых в спирте олигофениленов с молекулярной массой от 350 и выше, и неплавкие и нерастворимые полифенилены, которые по данным рентгеноструктурного анализа являются аморфными, в отличие от поли-*n*-фениленов, полученных реакцией окислительной дегидрополиконденсации бензола и имеющих кристаллическую структуру<sup>32</sup>. Неплавкие аморфные полимеры типа полифениленов на основе *n*-ДЭБ при нагревании в хлорсульфоновой и концентрированной серной кислотах не растворяются, что указывает на их шитое строение. Сравнительно высокий выход низкомолекулярных олигомеров при степени превращения *n*-ДЭБ, равной 86%, объясняется относительно низкой реакционной способностью высокомолекулярных продуктов (по сравнению с мономером), которая может быть обусловлена стерическим ингибированием процесса циклотримеризации в высокоразветвленном полимере<sup>33</sup>.

Растворимые полифенилены на основе *n*-ДЭБ образовывались в присутствии  $\text{TiCl}_4\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  или катализатора на основе  $\text{Ni(II)}$  вплоть до конверсии мономера 88,5%<sup>33</sup>. Среднечисловые молекулярные массы выделенных полимеров, измеренные методом осмометрии, медленно увеличивались с повышением конверсии мономера, но оставались довольно низкими (до 1460). Полное превращение реакционного продукта в высокомолекулярный полимер происходило при конверсии мономера  $\sim 90\%$ , что близко к точке гелеобразования, которая соответствует содержанию в полимере 8 масс.% этинильных групп. Свойства растворимых олигофениленов на основе *n*-диэтинилбензола в значительной мере зависят от содержания в них непрореагировавших этинильных групп, наличие которых обусловлено незавершенностью процесса полициклотримеризации. При нагревании таких олигофениленов этинильные группы участвуют в процессах полимеризации и образования трехмерных структур.

Таким образом, полициклотримеризацией *n*-ДЭБ были получены либо сильно шитые полифенилены, либо разветвленные олигофенилены с невысокой молекулярной массой. Для получения растворимых олигофениленов с большей молекулярной массой в процессе реакции роста цепи осуществляли блокирование одного активного положения во вновь образующемся бензольном кольце. Для этого в качестве исходных мономеров использовали различные смеси моно- и диэтинильных производных ароматического и алифатического рядов; реакцию их совместной полициклотримеризации в общем виде можно представить следующим образом:

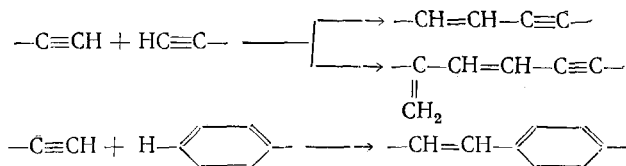


где R — арил, алкил, винил и т. п.

В работе<sup>34</sup> изучена совместная полициклотримеризация *n*-ДЭБ и фенилацетилена (ФА) в присутствии катализатора  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$ . Однако при проведении процесса в условиях, аналогичных процессу

полициклотримеризации *n*-ДЭБ, даже тогда, когда в исходной смеси на 1 моль *n*-ДЭБ приходилось три моля ФА, образовывались нерастворимые полифенилены с выходом до 16%. При исследовании некоторых кинетических закономерностей процесса циклотримеризации ФА и его смеси с *n*-ДЭБ было установлено<sup>34</sup>, что скорость превращения *n*-ДЭБ значительно выше скорости превращения ФА в тех же условиях.

Полифенилены, полученные полициклотримеризацией смеси *n*-ДЭБ и ФА, представляли собой маслянистые или твердые продукты, свойства которых находились в прямой зависимости от условий проведения реакции и, прежде всего, от молярной доли ФА и от начальных концентраций исходных ацетиленов. Были получены растворимые и нерастворимые полифенилены, причем в полифениленах с большей молекулярной массой по данным ИК-спектров уменьшается содержание этинильных групп относительно ароматической части полимерной молекулы. Максимальная молекулярная масса растворимых полифениленов равна 4800. При нагревании растворимые полифенилены, содержащие в качестве концевых этинильные группы, отверждались с образованием неплавких и нерастворимых продуктов, процесс структурирования которых можно представить схемой<sup>35</sup>:

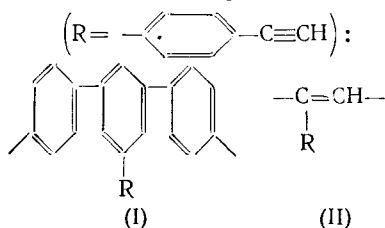


Для проведения процесса совместной полициклотримеризации *n*-ДЭБ и ФА в качестве катализатора наиболее часто используют каталитическую систему типа Циглера—Натта:  $\text{Al}(\text{Alk})_3\text{—}[\text{TiCl}_4]_n$ . Применение  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3\text{—}[\text{TiCl}_4]_n$  в работе<sup>36</sup> было обусловлено тем, что при тримеризации ФА в присутствии такого катализатора происходит образование 1,3,5-трифенилбензола с выходами, близкими к количественным. Поэтому с целью получения растворимых полифениленов более регулярного строения за счет преимущественного образования 1,3,5-замещенных бензольных колец совместную полициклотримеризацию *n*-ДЭБ с различным количеством ФА проводили в растворе (в гептане) при комнатной температуре. Полимеры, полностью растворимые в бензоле, толуоле и других органических растворителях, получены только при молярном соотношении *n*-ДЭБ : ФА < 1<sup>36</sup>. В то же время сополициклотримеризацией *n*-ДЭБ и ФА в растворе в бензоле при 60° в присутствии  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3\text{—}[\text{TiCl}_4]_n$  получены растворимые и нерастворимые продукты, причем выход нерастворимых полимеров и молекулярные массы растворимых олигофениленов (1170—5300) практически не зависели от исходного соотношения *n*-ДЭБ и ФА (в пределах 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1)<sup>37</sup>.

Данные ИК-спектров и исследование кинетики совместной полициклотримеризации методом ГЖХ позволили сделать вывод о том, что скорость превращения ФА и *n*-ДЭБ при 60° и соотношении  $\text{Al/Ti}=0,5$  различна по мере протекания процесса. Соотношение числа прореагировавших молей *n*-ДЭБ и ФА за 8 часов при одинаковой суммарной, но различной мольной концентрации мономеров, и состав растворимых сополимеров, определенный по интенсивности, характерной для монозамещенного бензольного кольца ИК-полосы при  $710\text{ см}^{-1}$ , показывают, что только при мольном соотношении *n*-ДЭБ : ФА = 2 : 1, возможно преобладающее образование структурных единиц типа (А) и (Б)<sup>37</sup> (см. выше).

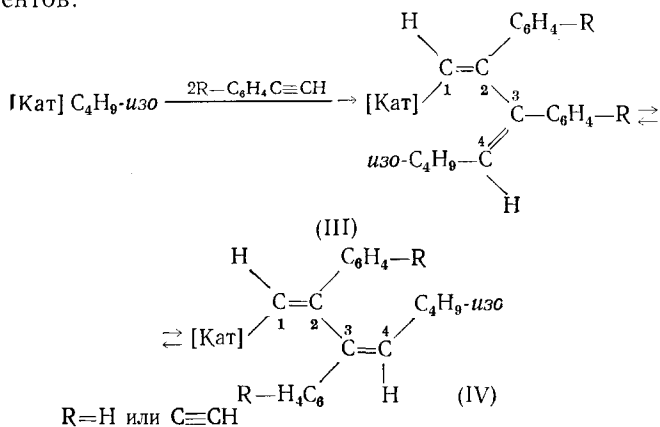
Данные озонлиза<sup>37</sup>, полученные при исследовании кинетики присоединения озона и состава продуктов разложения озонидов, свидетельствуют о структурной неоднородности растворимых сополимеров на основе *n*-ДЭБ и ФА вне зависимости от их исходного мольного соотношения. В продуктах озонлиза были обнаружены бензойная и терефталевая кислоты. Таким образом, за счет сложного механизма совместной полициклотримеризации *n*-ДЭБ и ФА могут образовываться сополимеры, содержащие в своей структуре наряду с фениленовыми фрагментами и другие аномальные звенья, в том числе и полиеновые.

В работе<sup>38</sup>, посвященной изучению влияния аномальных звеньев на некоторые свойства сополимеров на основе *n*-ДЭБ и ФА, взятых в различных мольных соотношениях, процесс полициклотримеризации проводили в присутствии каталитической системы  $(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}-[\text{TiCl}_4]_n$  в растворе в бензоле при 60°. Было отмечено, что с увеличением в исходной смеси количества *n*-ДЭБ содержание в растворимых олигомерах тройных связей и полиеновых участков возрастает. Это может быть обусловлено наличием в сополимере структур (I) и (II)



так как в продуктах озонолиза обнаружена терефталевая кислота, а в продуктах деструкции нерастворимых фракций сополимеров и гомополимеров содержались различные кислоты.

Образование линейных (полиеновых) и ароматических структур в полимерах происходит с раскрытием  $C\equiv C$ -связи<sup>39</sup>, причем циклический тример образуется в результате обрыва линейного тримера от каталитического центра с замыканием в цикл<sup>40</sup>. Этот процесс зависит не только от природы асетиленовых соединений и каталитической системы, но и от условий проведения реакции полициклотримеризации. Например, при *транс*-раскрытии тройной связи из-за невозможности *транс-цис*-изомеризации по отношению к образовавшейся двойной связи образуются линейные полиены; при *цис*-раскрытии тройной связи возможно образование *цис-s*-цисоидной (III) и *цис-s*-трансoidной (IV) конформаций, причем первая ответственна за образование циклических, а вторая — линейных фрагментов:



В случае ФА ( $R=H$ ) преобладает процесс циклотримеризации, что свидетельствует в пользу *цис*-раскрытия тройной связи и свободного вращения вокруг ординарной связи  $C(2)-C(3)$ . В случае сополимеров на основе ФА и *n*-ДЭБ ( $R=-C\equiv CH$ ) вращение вокруг связи  $C(2)-C(3)$  затруднено вследствие образования разветвленных и сшитых структур, что увеличивает вероятность полиенизации. Рассмотренные представления подтверждены экспериментально: повышение концентрации *n*-ДЭБ в смеси с ФА затрудняет протекание процесса полициклотримеризации и создает условия для образования полиеновых структур, количество которых определяли по количеству озона, присоединившегося на единицу веса сополимера.

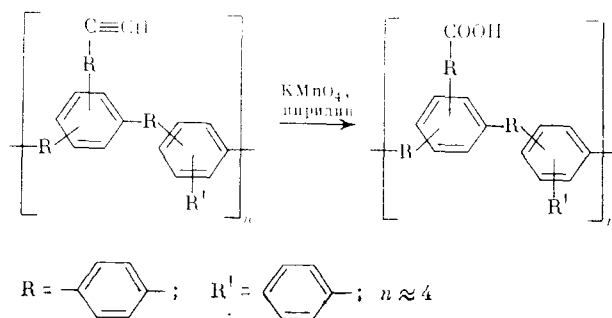
В работах<sup>41, 42</sup>, посвященных исследованию структурной направленности процесса совместной полимеризации *n*-ДЭБ и ФА на каталитической системе  $AlR_3-[TiCl_4]_n$  ( $R=C_2H_5$  или *изо*- $C_4H_9$ ), также отмечено, что полициклотримеризация не является единственным направлением процесса роста макромолекулярной цепи.

С целью разработки оптимальных условий, способствующих проведению процесса полициклотримеризации до глубоких степеней превращения исходных ацетиленовых соединений, и получения плавких и растворимых полифениленов, представляющих определенный интерес для практики, в работах<sup>43, 44</sup> изучена реакция совместной полициклотримеризации моно- и диацетиленовых соединений в присутствии следующих каталитических систем:  $[(C_2H_5O)_3P]_4CoBr$ ;  $NiCl_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3 \cdot 2NaBH_4$ ;  $Ni(CO)_2 \cdot [P(OC_6H_5)_3]_2$  и  $Al(изо-C_4H_9)_3-[TiCl_4]_n$ . Предварительно были получены комплексы каталитических систем — триэтилфосфитного комплекса кобальта и смешанного металлоорганического катализатора на основе трифенилфосфина, хлористого никеля и натрийборгидрида — с *n*-ДЭБ и ФА и изучено их строение. Было найдено, что в присутствии  $[(C_2H_5O)_3P]_4CoBr$  скорость процесса полициклотримеризации можно регулировать путем введения в реакционную массу электронодонорных добавок типа третичных аминов или электрофильных заместителей в ароматическое кольцо ФА, например, хлора, брома и т. п. Введение электронодонорных добавок сильно активизирует процесс совместной полициклотримеризации *n*-ДЭБ и ФА: скорость процесса резко возрастает, исчезает индукционный период и увеличивается область одновременного совместного превращения смеси исходных мономеров.

При проведении совместной полициклотримеризации *n*-ДЭБ и ФА в присутствии каталитической системы  $NiCl_2 \cdot 2P(C_6H_5)_3 \cdot 2NaBH_4$  в сравнительно мягких условиях при больших скоростях конверсии исходных мономеров получены сополимеры с высокими выходами ( $\approx 70\%$ ). С ростом концентрации ФА в исходной смеси выход растворимых продуктов значительно возрастает, а при мольном соотношении *n*-ДЭБ : ФА = 1 : 4 образуются полностью растворимые олигофенилены, не содержащие концевых этинильных групп. Использование для реакции совместной полициклотримеризации *n*-галогенфенилацетилена в качестве одного из исходных моноацетиленов позволило<sup>43, 44</sup> оценить относительные активности ацетиленовых мономеров в реакции сополициклотримеризации и синтезировать в большинстве случаев растворимые сополимеры, содержащие большой процент галогена.

Таким образом, из рассмотренных выше данных следует, что природа каталитических комплексов оказывает существенное влияние на условия проведения процесса полициклотримеризации, на относительную реакционную способность ФА и *n*-ДЭБ, на строение образующегося сополимера и его свойства.

В работах <sup>45, 46</sup> для сравнительной оценки эффективности и выяснения влияния природы различных каталитических систем на процесс совместной полициклотримеризации *n*-ДЭБ и ФА, а также для установления структуры образующихся при этом полимерных продуктов, разработан метод окисления растворимых в толуоле олигофениленов, полученных в присутствии катализатора типа Циглера — Натта  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{—}[\text{TiCl}_4]_n$ , смешанного металлоорганического катализатора  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{NaBH}_4$ , а также  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  и  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$ . Так как кратные углерод-углеродные связи (двойные и тройные) легко окисляются в присутствии хромовой и азотной кислот или  $\text{KMnO}_4$ , причем при расщеплении таких связей образуются органические кислоты или кетоны <sup>47–49</sup>, окисление указанных олигофениленов проводили по следующей схеме:



Продукты окисления представляли собой порошки светло-серого цвета, растворимые в пиридине, диоксане, ДМФА и ТГФ.

В таблице приведены некоторые свойства окисленных олигофениленов. Видно, что в зависимости от условий получения и структуры исходных олигофениленов меняются кислотные числа (к. ч.) и температуры

Свойства окисленных олигофениленов 47–49

Каталитическая система	К. ч., мг KOH на г вещества	Т. пл., °C	Выход, %
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{—}[\text{TiCl}_4]_n$	63,0	207—213	60,0
$\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{—}[\text{TiCl}_4]_n$	75,5	250—260	60,6
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{NaBH}_4$	71,5	130—139	34,2
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	71,2	275—279	21,0
$[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$	80,0	178—193	23,6

плавления (т. пл.) окисленных продуктов. Так, олигофенилен, полученный в присутствии натрийборгидридного катализатора, после окисления имел температуру плавления 130—139°, для олигофенилена, полученного в присутствии катализатора типа Циглера — Натта, соответствующая температура составляла 250—260°. Наибольший выход окисленного продукта определен для олигофенилена, полученного на основе *n*-ДЭБ и ФА в присутствии катализатора типа Циглера — Натта. Из значений молекулярных масс метилового эфира этого сополимера (1800) и количества метоксильных групп (6,3%) в нем следует, что макромолекула окисленного олигофенилена содержит около четырех карбоксильных групп. Низкомолекулярные продукты окисления, растворимые в спирте,



были выделены высаживанием в воду и имели молекулярные массы от 300 до 450, к. ч. от 100 до 160 и т. пл. от 120 до 160° в зависимости от структуры исходных олигофениленов.

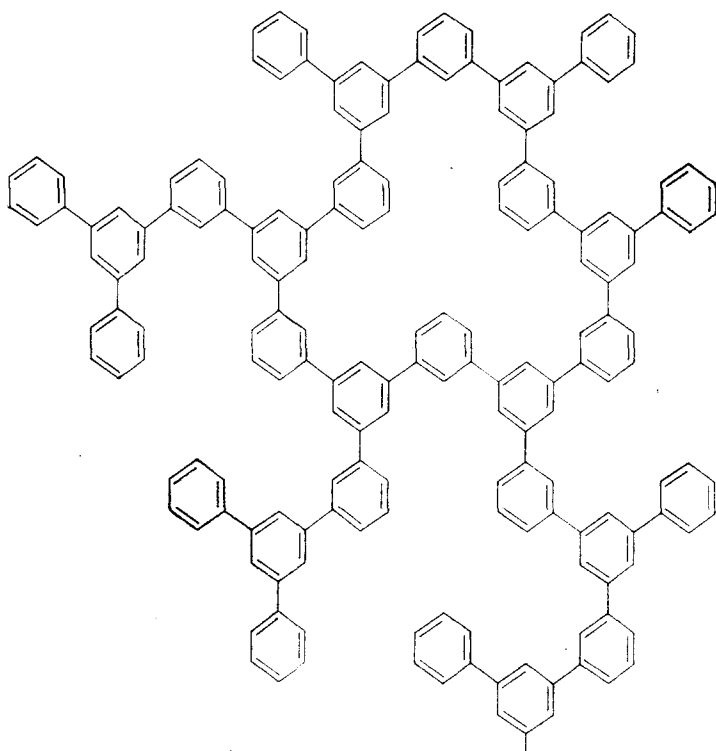
Путем декарбоксилирования олигофениленкарбоновых кислот при 400° с высокими выходами были получены продукты с молекулярными массами, близкими к молекулярным массам исходных олигофениленов (до окисления), и с элементарным составом, близким к теоретически рассчитанному для олигофениленов, в которых не содержится других групп и связей, кроме ароматических колец. Кроме того, по данным определения кислотного числа и ИК-спектров, полученные продукты не содержали карбоксильных групп и в них практически отсутствовали кратные связи, так как иодные числа близки к нулю. На основании того, что молекулярные массы исходного олигофенилена, метилового эфира олигофениленкарбоновой кислоты и продукта, полученного после декарбоксилирования олигофениленкарбоновой кислоты, являются величинами одного порядка, был сделан вывод<sup>47-49</sup> о том, что чем выше выход окисленного продукта (олигофениленкарбоновой кислоты), тем глубже проходит процесс совместной полициклотримеризации *m*-ДЭБ и ФА, который является доминирующим в присутствии катализатора типа Циглера — Натта  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{—}[\text{TiCl}_4]_n$ .

Синтез разветвленных высокомолекулярных растворимых полифениленов путем полициклотримеризации смеси *m*-ДЭБ и ФА в растворе хлорбензола осуществлен<sup>50</sup> в присутствии катализатора Фишера, активным началом которого являются комплексы состава  $\text{TiCl}_2(\text{AlCl}_3)_n$ , где  $n=1$  или 2. При исследовании влияния мольного соотношения исходных мономеров на свойства образующихся продуктов отмечено, что растворимые полифенилены получены при значении мольного соотношения *m*-ДЭБ:ФА до 1,5:1. Выход нерастворимых в метаноле фракций составлял 88%; в низкомолекулярных фракциях с помощью газовой хроматографии не было обнаружено ни *m*-ДЭБ, ни ФА. Полученные полифенилены представляли собой порошки кремового цвета, растворимые в хлорированных углеводородах и циклических эфирах. Они имели температуру размягчения  $\sim 320^\circ$  и среднечисловую молекулярную массу до 70 000 (осмометрия в растворе хлорбензола при 30°). По данным УФ- и ИК-спектров в полимерах были обнаружены полосы поглощения, характерные для моно-, ди- и тризамещенных ароматических колец, и отсутствовали полосы поглощения, характерные для концевых этинильных групп.

Таким образом, полученные полимеры вероятно имели разветвленное строение с макроциклическими полифениленовыми фрагментами в цепи (см. стр. 157).

Образование макроциклов внутри полимерной молекулы объясняет и тот факт, что при избытке *m*-ДЭБ (до 1,5 молей на 1 моль ФА) образуются растворимые полифенилены с высокой молекулярной массой.

Совместной полициклотримеризацией ДЭБ, состоящего из смеси *m*- и *n*-изомеров (9:1), и ФА, взятых в эквимольном соотношении, в присутствии катализатора  $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  при нагревании в бензоле получены растворимые сополимеры<sup>51</sup>. По данным ИК-спектров, такие сополимеры не содержали полос поглощения, характерных для тройных связей типа  $\equiv\text{CH}$  ( $3300\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C}\equiv\text{C}$  ( $2100\text{ см}^{-1}$ ); однако появление полос поглощения в области  $965\text{ см}^{-1}$ , типичной для *транс*-терминальных дизамещенных двойных связей, по мнению авторов, может быть обусловлено только линейной теломеризацией ацетиленовых соединений<sup>52</sup>. При хранении на воздухе из растворов сополимеров выпадали твердые шитые продукты.

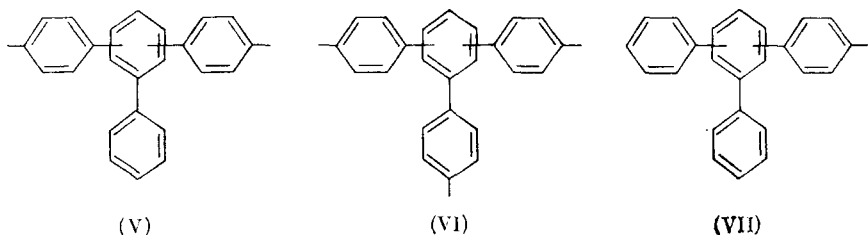


Совместной полициклотримеризацией ДЭБ (смесь *m*- и *p*-изомеров 9:1) и ФА или *m*-этинилтолуола в присутствии катализатора  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-[\text{TiCl}_4]_n$  (соотношение  $\text{Al}:\text{Ti}=3:1$ ), который, по данным работы<sup>53</sup>, с высоким выходом (до 80%) превращает ФА в трифенилбензол с незначительными количествами линейных продуктов, получены<sup>51</sup> сополимеры, хорошо растворимые в ароматических растворителях. По данным спектров ИК, ПМР и ЯМР <sup>13</sup>C, молекулы полученных сополимеров содержат преимущественно ароматические группировки и очень незначительное количество двойных и тройных связей. Реакции этих тройных связей не характерны для терминальных ацетиленовых соединений, так как попытки увеличить молекулярную массу продуктов за счет их окислительной дегидрополиконденсации не увенчались успехом. По данным ЯМР при сравнении площадей абсорбции, обусловленных ароматическими и алифатическими протонами, в сополимере на основе ДЭБ и *m*-этинилтолуола отношение моно- к бифункциональному исходному соединению найдено равным 1,2—1,0.

В зависимости от условий проведения процесса полициклотримеризации ДЭБ с ФА или *m*-этинилтолуолом получены с высоким выходом растворимые сополимеры с молекулярной массой 10 000—50 000 и температурой размягчения 200—300°. С помощью гель-проникающей хроматографии установлено, что исходная концентрация катализатора (в пределах пятикратного изменения) практически не оказывает влияния на степень полидисперсности и величину молекулярной массы сополимеров<sup>51</sup>. Хорошая растворимость сополимеров в органических растворителях, низкая вязкость их растворов ( $[\eta]=0,089-0,288$ ), а также очень большая хрупкость пленок на их основе (независимо от молекулярной массы), являются убедительным доказательством в пользу разветвленного строения образующихся в процессе полициклотримеризации сопо-

лимеров. Кроме того, значение  $\alpha \approx 0,5$  в уравнении Марка — Хаувинка  $[\eta] = KM_w^\alpha$ , найденное опытным путем, также подтверждает разветвленное строение.

Вследствие недостаточной специфичности действия катализатора в процессе циклотримеризации могут образовываться три возможные ароматические группировки<sup>51</sup>:



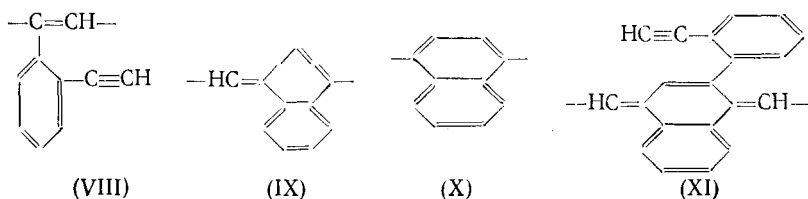
Группировка (V) возникает при взаимодействии одной монофункциональной и двух бифункциональных молекул. В этом случае образуется линейный полимер. Однако в действительности возможно также образование группировок (VI) и (VII), которые обуславливают получение разветвленных полимеров и обрыв полимерной цепи, соответственно. Каждая из группировок в свою очередь имеет 1,2,4- и 1,3,5-замещенные ароматические кольца. Для теоретического расчета вероятности образования той или иной структуры на разных ступенях процесса полициклотримеризации предложено два варианта математического моделирования, которые создают предпосылки для проведения процесса полициклотримеризации в оптимальных условиях и получения полифениленов с заданными свойствами<sup>51</sup>.

Кроме того, для реакции поли- и сополициклотримеризации *n*-ДЭБ и его смеси с ФА в работе<sup>54</sup> была применена статистика ветвящихся процессов на основе каскадной теории для случая постоянной и равной реакционной способности этинильных групп с целью определения степени превращения в точке гелеобразования и средних молекулярных масс в условиях случайной реакции. В результате статистической оценки процесса полициклотримеризации *n*-ДЭБ было найдено, что точка гелеобразования определяется условием  $\alpha_c = 0,5$ , т. е. критическая степень превращения этинильных групп в этом случае равна 0,5, как и для случайной поликонденсации трехфункционального мономера. Рассчитанные теоретически значения критической степени превращения этинильных групп  $\alpha_c$ , характерные для точки гелеобразования в процессе совместной полициклотримеризации *n*-ДЭБ и ФА, возрастали от 0,5 до 1 по мере увеличения доли ФА в исходной смеси от 0 до 2 молей на 1 моль *n*-ДЭБ.

В работе<sup>54</sup> экспериментально подтверждена возможность регулирования процесса полициклотримеризации в гель-точке, в которой начинается образование трехмерной сетки, и показано, что реакционная способность этинильных групп в ходе реакции уменьшается, вероятно вследствие медленной диффузии или стерических препятствий. Однако при обсуждении свойств образующихся полифениленов авторы, к сожалению, не рассматривали побочного влияния процессов полиенизации, которые в той или иной мере определяют процесс формирования полимерных молекул и их свойства.

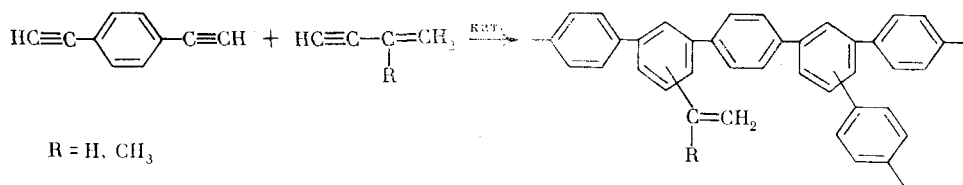
В отличие от *n*- и *m*-изомеров, при изучении полимеризации *o*-ДЭБ в присутствии различных катализаторов<sup>55</sup> установлено, что в присутствии каталитических систем  $AlR_nCl_{3-n} - [TiCl_4]_n$  и  $AlR_nCl_{3-n} \cdot Ti(C_5H_7O_2)_3$

(где  $n=1, 2, 3$ ) 30—50% вторых этинильных групп не участвует в координационной полимеризации; в радикальной полимеризации в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты не участвует 70% этих групп, а при катионной полимеризации в присутствии  $\text{TiCl}_4$  реагирует только одна этинильная группа молекулы *o*-ДЭБ. На основании этого предполагается, что при полимеризации *o*-ДЭБ могут быть получены полимеры, содержащие группировки типов (VIII) — (XI):



Образование метилениндановых и нафталиновых циклических структур возможно только в присутствии катализаторов координационной или радикальной полимеризации. Однако при изучении молекулярных моделей авторы отмечают<sup>55</sup>, что образование шестичленных циклических структур (X) и (XI) стерически более вероятно, чем последовательное расположение в цепь пятичленных структур (IX), хотя в соответствии с механизмом образование последних не исключается.

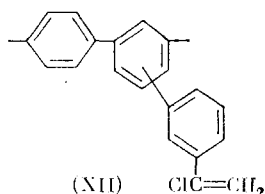
О синтезе разветвленных олигофениленов на основе *n*-ДЭБ и диацетилена и некоторых других моноацетиленов по реакции полициклотримеризации в присутствии  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{—}[\text{TiCl}_4]_n$  (соотношение  $\text{Al}:\text{Ti}=\text{3:1}$ ) сообщено в работах<sup>56–60</sup>. Полициклотримеризацией диацетилена или его смеси с ФА<sup>57</sup> получены разветвленные олигофенилены, которые легко перерабатывались методом горячего формования в неэластичные и неплавкие полимерные материалы, отличающиеся высокой термостойкостью. Этот способ получения полифениленов представляет определенный интерес для практики, так как, в отличие от *n*-ДЭБ, диацетилен является побочным продуктом при синтезе ацетилена пиролизом углеводородного сырья. Совместной полициклотримеризацией *n*-ДЭБ с гексином-1 получены сополимеры, содержание тройных связей в которых уменьшается при увеличении доли гексина-1<sup>59</sup>. Путем частичной или полной замены ФА при его реакции с *n*-ДЭБ на алкенилацетилены — винилацетилен или изопропенилацетилен — были получены олигофенилены со свободными двойными связями<sup>56</sup>:



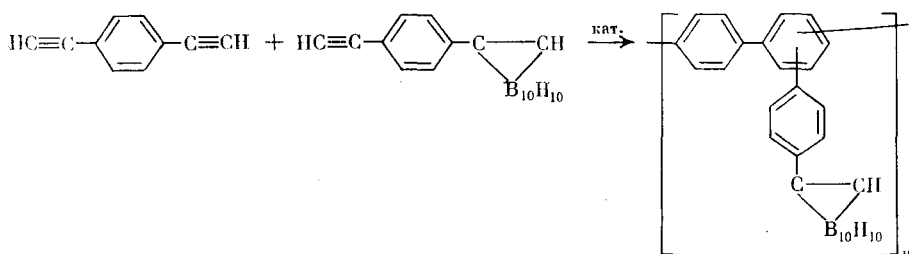
За счет увеличения количества ненасыщенных групп в таких олигофениленах повышается их склонность к отверждению, и по данным пластометрических испытаний деформационные изменения отвержденных образцов на основе *n*-ДЭБ и изопропенилацетилена не наблюдаются даже при 400° и выше, что свидетельствует о большой плотности сшивки и повышенной термостойкости указанных образцов.

На основе смеси *n*-ДЭБ, ФА и 1-этинил-3-(1-хлорвинил) бензола получены<sup>60</sup> олигофенилены (XII), содержащие винилхлоридные группы;

последние не только увеличивают ненасыщенность полученных олигофениленов, но и обеспечивают получение полифениленов на их основе с более высокой теплостойкостью по сравнению с полифениленами на основе *n*-ДЭБ и ФА. При этом было установлено, что активность ФА в реакции полициклотримеризации выше, чем 1-этинил-3-(1-хлорвинил)бензола.



На основании данных, полученных при исследовании модельной реакции 4-(*o*-карборанил)фенилацетилена в присутствии  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ — $[\text{TiCl}_4]_n$  и  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot 2\text{NaBH}_4$ , и наличия выделения при этой реакции три-[4-(*o*-карборанил)фенил]бензола, авторы работы<sup>58</sup> считают, что совместная полициклотримеризация *n*-ДЭБ и 4-(*o*-карборанил)фенилацетилена может протекать по следующей схеме:



При эквимольном соотношении исходных мономеров получены полностью растворимые сополимеры с выходом 75% и содержанием бора 19%. Соплимеры представляли собой аморфные порошки желтого цвета и имели  $M_n = 3350$ .

С целью регулирования содержания бора в сополимерах на основе *n*-ДЭБ, ФА и 4-(*o*-карборанил)фенилацетилена, взятых в мольном соотношении 1:1:0,5, был получен с выходом 73% смешанный сополимер с содержанием бора 12%. Образование нерастворимой фракции с выходом 20% связано с некоторым ингибированием совместной полициклотримеризации компонентов<sup>58</sup>. По данным ТГА в динамических и изотермических условиях, карборансодержащие сополимеры имели высокую термоокислительную устойчивость на воздухе<sup>58</sup>.

Полициклотримеризацией дифенилдиэтинилсилана или его смеси с ФА в растворе гептана в присутствии  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ — $[\text{TiCl}_4]_n$  получены<sup>61</sup> полимеры, содержащие 1,2,4-замещенные ароматические кольца. Такие полимеры имели меньшие значения модуля упругости по сравнению с модулем упругости полифениленов на основе *n*-ДЭБ. Это объясняется проявлением большей эластичности «шарнирной» связи в полимере, содержащем кремний.

В заключение следует отметить, что отличительной особенностью реакции полициклотримеризации ацетиленовых соединений является образование в основном трехзамещенных ароматических колец в структуре полимера<sup>3</sup>. Известно, что с увеличением содержания ароматических группировок жесткость полимерной молекулы увеличивается, а

полимер в целом характеризуется высокой тепло- и термостойкостью<sup>4,5</sup>. Поэтому полифенилены, полученные совместной полициклотримеризацией диацетиленов с моноацетиленами, представляют определенный интерес для практики, так как обычными методами химического формирования они легко могут быть переработаны в изделия, длительное время выдерживающие действие высоких температур<sup>30, 36, 51</sup>.

### III. ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ С КРАТНЫМИ С—N-СВЯЗЯМИ

Полициклотримеризация ряда соединений с кратными С—N-связями была известна еще в прошлом веке, однако наибольшее количество работ в этой области выполнено в последние годы. В настоящее время ряд цианистых соединений, такие как синильная кислота, хлорциан, цианамид, ацетон- и этиленциангидрины, акрилонитрил и др. являются крупнотоннажными промышленными продуктами. В больших масштабах осуществляется промышленный выпуск и некоторых 1,3,5-триазинов (хлористого цианура, меламина, циануровой кислоты и их производных), полученных реакциями циклотримеризации и циклоконденсации соответствующих соединений.

Исследования, посвященные реакции полициклотримеризации мономеров с кратными С—N-связями, получили широкое развитие лишь в последнее десятилетие в связи с необходимостью создания высокотепло- и термостойких полимеров и композиционных материалов на их основе для различных областей современной техники, особенно для аэрокосмической промышленности. Этот метод, как уже отмечалось выше, имеет ряд преимуществ перед известными способами синтеза термостойких полимеров и отличается простотой технологического оформления, доступностью исходного сырья, отсутствием выделения побочных продуктов и т. д. К настоящему времени имеется значительное число работ, посвященных реакции циклотримеризации и полициклотримеризации мономеров с кратными С—N-связями, синтезу и исследованию свойств полимеров, изучению закономерностей их образования и др.

В данном разделе обзора мы не ставили перед собой задачу подробного обсуждения всех аспектов проблемы, так как в этой области в последние годы уже опубликован ряд обзорных работ<sup>3, 4, 7, 62-66</sup>. В данном обзоре будут рассмотрены работы последних лет, касающиеся полициклотримеризации мономеров с раскрытием кратных С—N-связей, таких как алифатические, ароматические и элементоорганические нитрилы, цианаты, цианамиды и др. При этом основное внимание будет уделено работам, посвященным изучению механизма этой реакции, кинетики и термодинамики полициклотримеризации, процесса гелеобразования и молекулярно-массовых характеристик образующихся полимеров, выяснению влияния строения мономеров на свойства полимеров, специфическим особенностям данной реакции синтеза сшитых полимеров.

В последние годы в работах Коршака<sup>7, 67</sup> выдвинута концепция о разноразветвленности полимеров, обусловленной протеканием, кроме основной реакции образования полимерной системы, ряда побочных процессов. Подобная «дефектность» структуры того или иного полимера в большинстве случаев приводит к снижению его тепло- и термостойкости, физико-механических показателей и т. д. На примере полимеризации изоцианатов, нитрилов и других соединений показано, что при полициклотримеризации этих мономеров кроме основного процесса имеют место многочисленные побочные реакции (полимеризация в цепь, димеризация и т. п.)<sup>3, 4, 7, 67-79</sup>. Поэтому создание полимеров с практически безде-

фектной структурой является актуальной проблемой, решение которой позволит значительно улучшить многие показатели полимеров и может привести к получению материалов с качественно новыми свойствами.

Работами В. В. Коршака с сотр., выполненными в последнее время, показано, что потенциально наиболее перспективными и удобными объектами для изучения этой новой области полимерной химии являются цианаты и цианамиды<sup>62, 64, 65</sup>. Цианаты и цианамиды обладают более высокой по сравнению с нитрилами реакционной способностью, что делает их удобными объектами для исследования закономерностей полициклотримеризации. В отличие от изоцианатов циклотримеризация цианатов и цианамидов не осложнена димеризацией, карбодимидизацией, линейной полимеризацией, и эти соединения в значительно меньшей степени подвержены гидролизу функциональных групп и стабильны при хранении. Кроме того, цианаты и цианамиды менее летучи, чем изоцианаты, и нетоксичны<sup>64, 65</sup>. Синтез цианатов и цианамидов отличается простотой, высокими выходами конечных продуктов и доступностью исходных соединений<sup>64, 66</sup>. Большие синтетические возможности этих соединений позволили создать разнообразные систематические ряды исходных мономеров и олигомеров, подробно изучить влияние их строения на свойства образующихся полимеров и разработать принципы направленного синтеза сеток с заданными свойствами<sup>62, 64, 65</sup>.

### 1. Закономерности полициклотримеризации мономеров с кратными С — N-связями

Работы по изучению кинетики и механизма циклотримеризации нитрилов подробно освещены в ряде обзоров<sup>3, 4, 62-64, 65</sup>, поэтому здесь мы их рассматривать не будем.

Цикл работ Коршака и др.<sup>3, 4, 80-90</sup> посвящен детальному исследованию кинетики и механизма циклотримеризации и полициклотримеризации арилцианатов. Поскольку при полициклотримеризации арилендицианатов образуются неплавкие и нерастворимые частосетчатые полимеры, для исследования кинетических закономерностей, теплового эффекта реакции, а также влияния строения циановых эфиров на реакционную способность более удобными объектами являются монофункциональные циановые эфиры. Вначале была изучена циклотримеризация фенилцианата в трифенилцианурат — реакция, моделирующая образование полимера при полициклотримеризации и не осложненная такими процессами как выпадения геля и др. Реакцию проводили в растворе дитоллилметана в присутствии ацетилацетоната хрома (асас)<sub>3</sub>Cr — одного из наиболее активных катализаторов этого процесса. Скорость циклотримеризации измеряли с помощью двойного калориметра по количеству теплоты, выделяемой в определенный момент времени. Показано, что реакция является автокаталитической<sup>81-90</sup>. Тепловой эффект циклотримеризации фенилцианата составляет —  $27,9 \pm 1,4$  ккал/моль. Оценена также энергия стабилизации s-триазинового цикла (26 ккал/моль) и отмечено, что этот цикл стабилизируется как за счет делокализации электронов с образованием системы, подобной  $\pi$ -системе бензольного кольца, так и за счет частичной поляризации азот-углеродной связи в цикле<sup>81</sup>.

Для выяснения влияния строения циановых эфиров на их реакционную способность и тепловой эффект циклотримеризации изучена кинетика и измерены энтальпии превращения различных замещенных арилцианатов<sup>89</sup>. Установлено, что природа заместителей оказывает существенное влияние на скорость циклотримеризации замещенных арилцианатов.

натов. Так, электронодонорные заместители ( $n\text{-CH}_3\text{O—}$ ,  $n\text{-CH}_3\text{—}$ ) уменьшают, а электроноакцепторные ( $n\text{-Cl—}$ ) увеличивают скорость реакции по сравнению с незамещенным фенолцианатом. Максимальная скорость циклотримеризации замещенных арилцианатов, время ее достижения и тепловой эффект реакции линейно зависят от величин констант  $\sigma$  заместителей<sup>89</sup>.

В условиях, аналогичных условиям проведения модельных реакций, методом прямого калориметрирования в работах<sup>83–86, 88, 90</sup> проведено углубленное изучение кинетики и измерен тепловой эффект полициклотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана (ЦФП). При этом установлено, что при полициклотримеризации ЦФП наблюдаются в основном те же кинетические закономерности, что и при циклотримеризации фенолцианатов. Средняя величина теплового эффекта полициклотримеризации ЦФП составляет  $\Delta H = -56,8$  ккал/моль, т. е. 28,4 ккал/моль на одну  $\text{N}\equiv\text{C—O}$ -группу. Близкое совпадение этой величины с тепловым эффектом циклотримеризации фенилцианата ( $\Delta H = -27,9$  ккал/моль) подтверждает высокую селективность полициклотримеризации арилендицианатов<sup>83, 84</sup>.

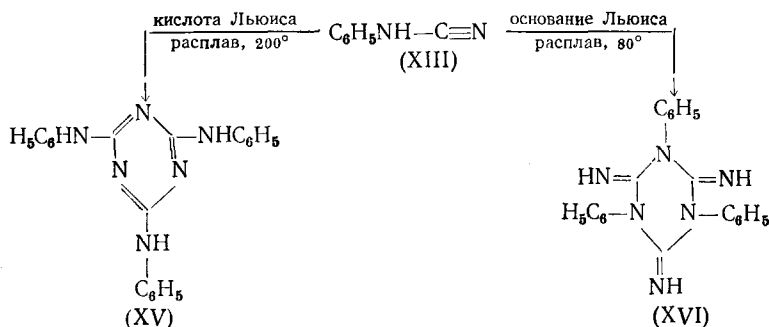
В работе<sup>88</sup> проведено сопоставление кинетических закономерностей полициклотримеризации ЦФП в различных растворителях и показано, что скорость и тепловой эффект реакции, а также эффективная энергия активации зависят от природы растворителя. По скорости полициклотримеризации использованные растворители могут быть расположены в следующий ряд: дитоллиметан > нитробензол > анизол > диглим. Показано, что уменьшение скорости и теплового эффекта полициклотримеризации дицианата связано как с физической, так и со специфической сольватацией арилендицианата молекулами растворителя<sup>88</sup>. Бонеецкая с соавт.<sup>83, 85, 86</sup> установили, что наличие воды в реакционной системе оказывает заметное влияние на скорость полициклотримеризации ЦФП. С помощью газожидкостной хроматографии обнаружены следы ацетилацетона в реакционной массе после ее термостатирования при 140°. Оказалось, что добавление воды в реакционную систему увеличивает, а ацетилацетона — уменьшает скорость реакции. Полученные данные позволили авторам<sup>86, 90</sup> предположить, что активная форма катализатора образуется при участии воды и находится в равновесии с основной формой катализатора.

Установленные в рассмотренных выше работах кинетические закономерности полициклотримеризации арилендицианатов в основном сводятся к следующим моментам. Полициклотримеризация арилендицианатов имеет ярко выраженный автокаталитический характер. Максимальная скорость полициклотримеризации, независимо от концентрации катализатора и мономера, наблюдается при определенной глубине превращения арилендицианата ( $\sim 40\%$ ). Величина максимальной скорости пропорциональна корню квадратному из произведения концентраций катализатора и воды и линейно зависит от концентрации арилендицианата. Добавление в реакционную систему помимо катализатора  $(\text{асас})_3\text{Cr}$  небольших количеств ацетилацетона вызывает уменьшение максимальной скорости реакции, а время достижения максимальной скорости резко увеличивается. В отсутствие катализатора добавки конечных продуктов реакции (трифенилцианурата или полимера) не катализируют реакцию<sup>81, 83–86, 90</sup>.

Коршак с сотр. выполнили цикл работ<sup>91–97</sup> по изучению полициклотримеризации другого типа гетерозамещенных нитрилов — цианамидов. Вначале эта реакция была исследована на модельных соединениях, в качестве которых были выбраны фенилцианамид (XIII) и N-этилфенил-

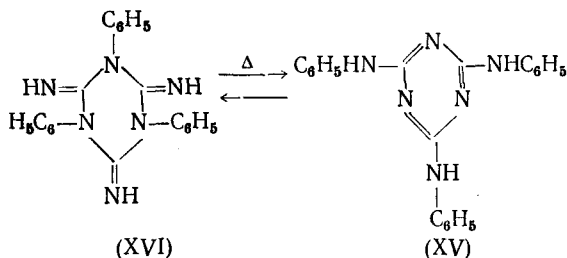


цианамид (XIV). Оказалось, что в зависимости от условий циклотримеризации возможно образование нормального трифенилмеламина (XV) и трифенилизомерамеламина (XVI)<sup>91, 92, 94</sup>.



Так, при циклотримеризации (XIII) в расплаве в мягких условиях ( $20-80^\circ$ ) образуется (XVI), в то время как при  $200^\circ$  в основном образуется (XV). При гидролизе изомерных форм с высокими выходами были выделены: из трифенилизомерамеламина (XVI) — трифенилизоцианурат, а из трифенилмеламина (XV) — циануровая кислота<sup>91, 92, 94</sup>.

Изучение влияния температуры на изомерные формы трифенилмеламина (XV) и (XVI) показало, что структура (XV) не изменяется вплоть до разложения (выше  $400^\circ$ ), в то время как трифенилизомерамеламин (XVI) при температурах выше его температуры плавления ( $185^\circ$ ) изомеризуется в трифенилмеламин (XV)<sup>91, 94</sup>.

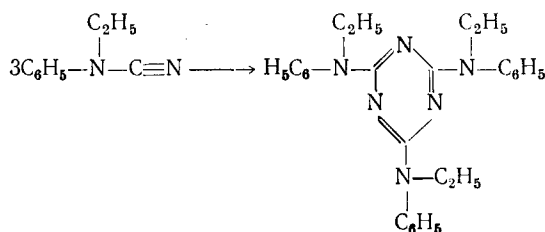


Найдено, что в растворе изомеризация (XVI) в (XV) протекает при значительно более низких температурах. Показано, что нормальная меламиновая структура является более стабильной при повышенных температурах, чем изомеламиновая и, следовательно, представляет наибольший интерес при разработке термостойких полимеров<sup>91</sup>.

Для нахождения путей направленной циклотримеризации моно-N-замещенных цианамидов с образованием определенной изомерной структуры, Коршак и сотр.<sup>91, 92, 95, 96</sup> исследовали действие различных катализаторов. Оказалось, что проведение процесса под действием катализаторов типа кислот Льюиса (хлориды металлов) способствует получению трифенилмеламина (XV), а в присутствии оснований Льюиса — трифенилизомерамеламина (XVI).

Для выяснения влияния заместителя в цианамидной группе на реакционную способность арилцианамидов и на строение продуктов циклотримеризации, теми же авторами<sup>93, 94, 96, 97</sup> была изучена циклотриме-

ризация N-этилфенилцианамида:



Показано, что наличие алифатического заместителя в  $\alpha$ -положении к нитрильной группе уменьшает реакционную способность цианамидной группы, вследствие чего циклотримеризация N-этилфенилцианамида протекает только в присутствии катализаторов, таких как кислоты Льюиса. При этом образуется замещенный меламина нормального строения. Присутствия изоструктуры в продуктах реакции не обнаружено<sup>94</sup>. Рассмотренные выше особенности моно- и ди-N-замещенных цианамидов и образующихся при их циклотримеризации соединений необходимо безусловно учитывать при синтезе и исследовании свойств полимеров на основе цианамидов.

Коршаком и сотр.<sup>93, 94</sup> изучены закономерности процесса полициклотримеризации первичных и вторичных N-замещенных-бис-(цианамидов). На примере полициклотримеризации бис-(4-цианамидофенил)метана показано, что этот мономер обладает высокой реакционной способностью и начинает полимеризоваться при температурах ниже температуры его плавления (т. пл. 162°). Нагревание исходного бис-(цианамида) при 100° в течение двух часов приводит к 43%-ной конверсии мономера. При температурах реакции выше температуры плавления бис-(4-цианамидофенил)метана скорость полициклотримеризации резко возрастает, и при 180°, например, через 30 мин конверсия достигает 87%. Как и в случае модельного соединения — фенилцианамида, в результате полициклотримеризации бис-(цианамида) в зависимости от температуры образуются две изомерные структуры полимеламинов. При 100 и 140°, т. е. при температурах ниже т. пл. бис-(4-цианамидофенил)метана, полициклотримеризация протекает с образованием полимера преимущественно изомеламиновой структуры. При 180° и выше, т. е. при температурах выше т. пл. мономера, образуется в основном полимер с нормальной меламиновой структурой<sup>94</sup>.

Изучены также кинетические закономерности полициклотримеризации вторичных N-замещенных цианамидов на примере 4,4'-бис-(N-метилцианамидо)дифенилметана и 4,4'-бис-(N-этилцианамидо)-дифенилметана. Как и в случае модельного соединения (N-этилфенилцианамида), наличие алифатических заместителей в  $\alpha$ -положении к нитрильной группе уменьшает реакционную способность цианамидной группы по сравнению с первичными N-замещенными цианамидами. Полициклотримеризация таких соединений протекает в присутствии катионных катализаторов типа кислот Льюиса и практически не идет без катализаторов в тех же температурных условиях. Присутствия изомеламиновой структуры в продуктах полициклотримеризации вторичных N-замещенных бис-(цианамидов) не обнаружено<sup>94</sup>.

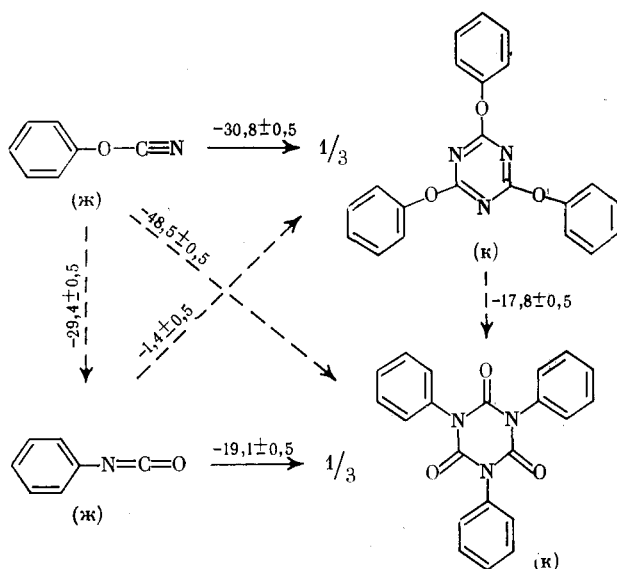
## 2. Исследование термодинамических параметров циклотримеризации и полициклотримеризации мономеров с кратными С — N-связями

Изучение термодинамических параметров полициклотримеризации позволяет выяснить условия, при которых возможно протекание процесса и его обратимость, дает информацию о температурной области термодинамической устойчивости, о структурных особенностях образующихся полимеров и об относительной устойчивости изомерных соединений, о возможности их изомеризации и другую важную информацию о процессе.

Наиболее детально изучены термодинамические характеристики процесса полициклотримеризации дицианатов на примере ЦФП<sup>98</sup>. Измерены температурные зависимости теплоемкости полимера и исходного дицианата, а также энтальпии сгорания этих веществ. Рассчитаны энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса для процесса полициклотримеризации ЦФП в регулярно сшитый аморфный полимер. Найденная при 420°К энтальпия полимеризации ( $-\Delta H_{\text{пол}} = 53,2$  ккал/моль) в пределах ошибки эксперимента совпадает с энтальпией полимеризации, определенной прямым калориметрированием ( $-\Delta H_{\text{пол}} = 56,8$  ккал/моль), что еще раз подтверждает однонаправленность полициклотримеризации арилендицианатов<sup>98</sup>.

Большой интерес представляет сравнительная оценка термодинамических параметров циклотримеризации и полициклотримеризации изомерных эфиров циановой кислоты — цианатов и изоцианатов в соответствующие изомерные производные циануровой кислоты, которая дана в<sup>99</sup>.

Вследствие сложности исследования сшитых систем и протекания многочисленных побочных процессов при полициклотримеризации диизоцианатов, более удобными объектами исследования являются модельные соединения — фенилцианат, фенилизоцианат и их тримеры — трифенилцианурат и трифенилизоцианурат. Определены<sup>99</sup> энтальпии сгорания этих веществ и проведен расчет энтальпий реакций циклотримеризации и гипотетических (пунктир) взаимопревращений этих веществ по схеме:



Здесь буквами «ж» и «к» обозначено физическое состояние реагентов: (жидкий и кристаллический), а стрелками указаны направления экзотермических реакций и величина энтальпий процессов (в ккал/моль). Анализ величин энтальпий гипотетических реакций изомеризации фенилцианата в фенилизоцианат и трифенилцианурата в трифенилизоцианурат показывает, что *изо*-форма значительно устойчивее нормальной формы мономеров и тримеров. Справедливость этого вывода, сделанного на основании рассчитанных значений, подтверждается известными из литературы фактами изомеризации алифатических цианатов и алкилциануратов с высокими выходами в соответствующие изоцианаты и алкилизоцианураты<sup>64, 73, 100</sup>. Однако несмотря на большую термодинамическую устойчивость *изо*-формы исходных соединений и тримеров, ароматические дианаты и цианураты не изомеризуются и пока не найдены условия, которые бы позволили осуществить данные превращения<sup>64, 73, 100</sup>.

Кроме модельных соединений, в сравнительном плане изучена также термодинамика полициклотримеризации диизоцианатов, изомерных арилендицианатам<sup>99</sup>. Энтальпия полициклотримеризации 4,4'-диизоцианатодифенилметана ( $-24$  ккал/моль) оказалась почти в два раза ниже, чем у дицианата. Убыль энтропии в случае полимеризации как дицианата, так и диизоцианата равна  $\sim 36$  э. е., что примерно на 30% больше, чем при линейной полимеризации. Это одна из особенностей реакции полициклотримеризации, приводящей к образованию регулярно сшитых полимеров<sup>99</sup>.

В работе<sup>98</sup> найдено, что в области температур  $100-420^\circ\text{K}$  при полициклотримеризации дицианата ЦФП  $\Delta H_{\text{пол}}^0 < 0$  и  $\Delta S_{\text{пол}}^0 < 0$ . Показано, что верхняя предельная температура полимеризации ЦФП составляет  $1480^\circ\text{K}$ , что много выше температуры начала термического разложения мономера и полимера. (Ниже  $1480^\circ\text{K}$  нет термодинамических препятствий для превращения мономера в полимер, а выше этой температуры получение полимера невозможно). По абсолютным значениям свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{пол}}^0$ ) видно, что равновесие реакции полициклотримеризации дицианата ( $-\Delta G_{\text{пол}}^0 = 40,3$  ккал/моль) и диизоцианата ( $-\Delta G_{\text{пол}}^0 = 19,1$  ккал/моль) практически полностью смещено в сторону образования полимера<sup>98, 99</sup>.

### 3. Исследование процесса гелеобразования и молекулярно-массовых характеристик при полициклотримеризации мономеров с кратными C — N-связями

Исследование гелеобразования и молекулярно-массовых характеристик является ключевым моментом в познании процессов формирования трехмерных структур. Знание этих закономерностей в свою очередь позволяет целенаправленно управлять реакцией как на начальной стадии олигомеризации, так и после геле-точки, а также создавать полимеры с определенной топологической структурой и таким образом оказывать влияние на их физико-механические и термические свойства. Реакция полициклотримеризации является принципиально новым методом синтеза полимеров трехмерного строения, который позволяет создавать сетки с регулярной химической структурой со строго заданной величиной межузловых фрагментов ( $M_c$ ). Подобные системы являются идеальными моделями для экспериментального исследования процессов гелеобразования.

На примере ароматических дицианатов и изомерных им диизоцианатов Коршак и сотр.<sup>101-103</sup> провели детальное исследование влияния на

процесс гелеобразования таких факторов как метод синтеза, природа растворителя, катализатора и мономера, а также влияния концентрации мономера и катализатора. В качестве исходных мономеров были использованы 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропан и 4,4'-диизоцианатодифенилметан. Показано, что гель-точка и зависимость выхода геля от конверсии системы определяются методом синтеза и применяемым растворителем. Обнаружено, что тип катализатора влияет на эти параметры лишь в определенных растворителях<sup>101</sup>.

Изменение концентрации мономера оказывает различное влияние на характер гелеобразования в зависимости от природы растворителя. С уменьшением концентрации мономера в «хорошем» растворителе (нитробензол, хлорбензол) конверсия в гель-точке возрастает, в то время как в «плохом» растворителе (диэтилметан) рассматриваемая зависимость носит «аномальный» характер, т. е. значение конверсии в гель-точке уменьшается<sup>101</sup>.

Заметного влияния температуры на закономерности гелеобразования не обнаружено. При полициклотримеризации в массе как ЦФП, так и 4,4'-диизоцианатодифенилметана, природа и концентрация катализатора не оказывает влияния на основные параметры гелеобразования<sup>102</sup>.

Близкое совпадение ряда основных закономерностей гелеобразования при полициклотримеризации дицианатов и диизоцианатов, т. е. различных классов мономеров, а также исследование молекулярно-массовых характеристик в ходе реакции до точки геля и золевой фракции после точки геля позволило сформулировать общие представления о формировании топологической структуры геля при этом методе синтеза сшитых полимеров<sup>102, 103</sup>. Полученные в работе<sup>102</sup> экспериментальные данные сопоставлены с теорией гелеобразования, развитой для процесса полициклотримеризации; найдено, что в ряде случаев экспериментальные данные близки к теоретическим. Имеющиеся различия теоретически рассчитанных и экспериментальных значений объясняются отсутствием в теории учета макроциклизации, связанной со значительной разветвленностью макромолекул<sup>102, 103</sup>.

Традиционные методы синтеза сшитых полимеров из мономеров, олигомеров или полифункциональных полимеров осложнены такими моментами, как различие в реакционной способности функциональных групп, не приводящее к разветвлению, трудно регулируемое распределение по молекулярным массам (ММР) и типам функциональностей (РТФ) для исходных олигомеров и полимеров и многие другие. Все это затрудняет синтез сшитых полимеров с химически регулярной структурой. При синтезе полимеров реакцией полициклотримеризации удастся избежать большинства этих недостатков и получать регулярно сшитые (на молекулярном уровне) полимеры. При данном методе синтеза вступление каждой функциональной группы в реакцию сопровождается разветвлением макромолекулы, за исключением «потери» функциональных групп на макроциклизацию.

Подробное исследование процесса гелеобразования и молекулярно-массовых характеристик, проведенное Коршаком и сотр.<sup>101-103</sup>, показало, что реакцию макроциклизации можно регулировать путем варьирования условий синтеза таких полимеров. Это в свою очередь обуславливает изменение их топологической структуры. Показанная возможность воздействия на более высокий (чем молекулярный) уровень структурной организации сеток открывает большие перспективы для направленного регулирования физических свойств сшитых полимеров путем изменения их топологии.

#### 4. Особенности структуры и свойств полимеров, полученных полициклотримеризацией мономеров с кратными С — N-связями

Основными типами мономеров, вступающими в полициклотримеризацию и широко исследуемыми в настоящее время, являются изоцианаты, нитрилы, цианаты и цианамиды. Циклотримеризации и полициклотримеризации изоцианатов посвящено большое число работ, и результаты этих исследований отражены в ряде обстоятельных обзоров<sup>3, 4, 68-75, 77-79</sup>. Обсуждение полициклотримеризации этого типа мономеров выходит за рамки настоящего обзора; отметим лишь, что в последнее время опубликован ряд интересных работ по изучению механизма циклотримеризации изоцианатов<sup>104, 105</sup>. Однако полициклотримеризация изоцианатов с образованием сшитых структур изучена еще мало, и в литературе мнения о механизме данной реакции зачастую противоречивы<sup>3, 4, 68-75, 77-79, 106-111</sup>.

Основная часть данных по полимерам на основе изоцианатов носит патентный характер и в большинстве случаев по этим сведениям трудно судить о строении образующихся полимеров, наличии побочных структур в них. Изоцианаты более чем другие известные в настоящее время классы соединений, образующих циклотримеры, склонны вступать в различные побочные реакции, которые протекают одновременно с их циклотримеризацией (димеризация, карбодимизация, линейная полимеризация, обрыв цепи за счет гидролиза OCN-групп и др.). Наличие этих многочисленных побочных процессов, которых чрезвычайно трудно избежать, является основным препятствием на пути исследования полициклотримеризации изоцианатов и корректной трактовки полученных результатов при обсуждении механизма реакции и строения образующихся сшитых полимеров.

В отличие от изоцианатов, нитрилы как правило обладают относительно низкой реакционной способностью и вступают в реакцию полициклотримеризации в жестких условиях (повышенные температуры, большие давления, высокое содержание катализаторов и т. п.), что затрудняет их переработку в изделия. Значительное содержание катализаторов (обычно высокоактивных соединений) в сшитом полимере также отрицательно сказывается на термостойкости и других свойствах материалов, полученных из таких полимеров<sup>3, 4, 7, 62, 63, 65</sup>. Кроме того, при полимеризации нитрилов, особенно в жестких условиях, наряду с циклотримеризацией возможно протекание ряда побочных процессов: линейная полимеризация  $N\equiv C$ -групп с образованием азометиновых структур, обрыв цепи за счет различных превращений нитрильных групп при высоком содержании каталитических систем, образование циклических продуктов в случае алифатических нитрилов и т. п. Наличие в таких полимерах различных «дефектных» структур затрудняет образование химически регулярной сетки, что в свою очередь снижает их термические и физико-механические характеристики<sup>3, 4, 7, 62, 63, 65</sup>. Необходимыми условиями преодоления указанных недостатков синтеза сшитых полимеров полициклотримеризацией нитрилов, на наш взгляд, являются: нахождение высокоактивных катализаторов полициклотримеризации, разработка удобных и дешевых путей получения исходных мономеров, а также синтез нитрилов с электроноакцепторными группами, усиливающими поляризацию  $N\equiv C$ -связей.

Коршаком с сотр.<sup>3, 4, 62, 64, 65, 80-99, 101-103</sup> показано, что в отличие от изоцианатов и нитрилов, полициклотримеризация цианатов и цианамидов в определенных условиях протекает высокоселективно и с практически количественной конверсией функциональных групп. Образующиеся полицианураты и полимеламины представляют собой частосетчатые гетеро-

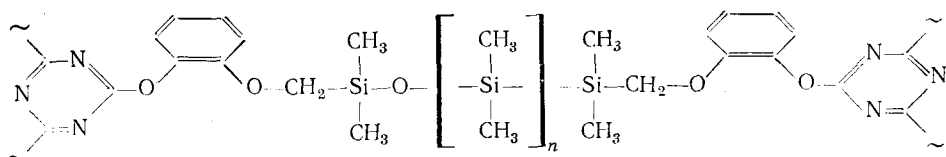
цепные полимеры, узлами сетки которых являются *s*-триазиновые циклы, а межузловыми фрагментами — остатки ароматических и элементоорганических бисфенолов, гликолей и диаминов<sup>80–99, 101–103, 112–152</sup>. Полимеры подобного строения, особенно в случае частосетчатых ароматических структур, ранее не были известны. В отличие от хаотически сшитых систем создание полимеров с регулярно построенной химической структурой сетки должно привести к качественному изменению ряда свойств сшитых полимеров. Так, по тепло- и термостойкости полицианураты превосходят полимеры близкого строения на основе диизоцианатов — полиизоцианураты, хотя изоциануратный цикл, как это показано при изучении модельных соединений, обладает большей термостойкостью по сравнению с циануратным<sup>73, 74, 113, 118, 120</sup>. На термическую устойчивость полимеров, полученных циклотримеризацией диизоцианатов, по-видимому, оказывает значительное влияние наличие многочисленных «дефектных» структур (мочевинных групп, линейных структур, димеров и т. п.). В отличие от всех известных частосетчатых ароматических полимеров, блочные образцы полициануратов имеют аномально высокие показатели удельной ударной вязкости (до 30 кгс/см·см<sup>2</sup>) и отличаются хорошими физико-механическими показателями как при комнатной, так и при повышенных температурах<sup>112, 113, 122</sup>.

Для выяснения причин необычных механических свойств полициануратов был прослежен с помощью электронной микроскопии процесс формирования надмолекулярной структуры этих полимеров на разных стадиях синтеза<sup>123</sup>. Показано, что продукт первых стадий полициклотримеризации имеет глобулярную структуру, в дальнейшем наблюдается агрегация глобул, приводящая на конечной стадии (при конверсии NCO-групп, равной 98%) к фибриллоподобным образованиям. Параллельно с исследованием надмолекулярной структуры полициануратов были изучены также релаксационные свойства образующихся твердых сеток на разных стадиях превращения NCO-групп исходного мономера — ЦФП. Оказалось, что по мере увеличения степени превращения релаксационные кривые сначала смещаются в область более высоких напряжений, а затем после ~90% превращения мономера начинают смещаться в область меньших напряжений. Полученные данные свидетельствуют о том, что по мере углубления процесса полициклотримеризации арилендицианатов и с увеличением вследствие этого регулярности образующейся сетки происходит изменение характера надмолекулярной структуры полимера от простейшей глобулярной формы до фибриллоподобных образований, что в свою очередь приводит к закономерному изменению механических свойств сетчатых систем — снижению хрупкости и повышению эластичности<sup>123</sup>. Возможно, что получение регулярной бездефектной сетки в случае обычных термореактивных систем может также привести к получению полимерных тел с повышенной эластичностью и сопротивляемостью ударным воздействиям.

Другой интересной особенностью частосетчатых регулярно сшитых полимеров, полученных полициклотримеризацией мономеров с кратными C—N-связями, является их способность к кристаллизации. Кристаллические сшитые полимеры известны<sup>153–158</sup>. Однако межузловыми сегментами ( $M_c$ ) таких полимеров служили гибкие алифатические и силоксановые фрагменты с  $M_c \geq 2000$ , причем кристаллическая структура сшитых полимеров была полностью аналогична структуре исходных кристаллических олигомеров. Коршак и сотр.<sup>124</sup> впервые получили сшитые жесткоцепные частосетчатые (для полицианурата на основе 1,4-дицианатобензола  $M_c = 108$ ) полимеры совершенно иной структуры, нежели исходный кристаллический мономер. Склонность к кристаллизации обнаружена у

ряда полициануратов и полимеламинов на основе различных ароматических дицианатов и *бис*-(цианамидов)<sup>93, 94, 112, 113</sup>. Способность полициануратов к кристаллизации, как и многие другие необычные свойства этих полимеров, является следствием их регулярного строения, реализующегося в результате высокоселективного процесса циклотримеризации NCO-групп исходных мономеров и практически количественной завершенности реакции полициклотримеризации дицианатов.

Для оценки плотности упаковки макромолекул в сшитых полимерах и установления влияния на нее химического строения исходных мономеров Коршак с сотр.<sup>122</sup> впервые рассчитали коэффициенты упаковки таких систем. Оказалось, что значения коэффициентов упаковки сшитых полимеров различного строения лежат в узких пределах (0,673—0,698), т. е. близки к среднему значению для линейных полимеров (0,681)<sup>139</sup>. Исключения составляют полицианураты, содержащие диметилсилоксановые фрагменты различной длины между узлами сетки:



Эти полимеры характеризуются аномально низкими значениями коэффициента упаковки  $K$ , уменьшающимися с ростом  $M_c$  от 0,651 для  $n=0$  до 0,587 для  $n=100$ <sup>131, 152</sup>. Пористость, специально определенная у этих систем, равна нулю, что позволяет отнести эти аномально низкие значения  $K$  за счет рыхлой упаковки макромолекул кремнийорганических полициануратов<sup>131, 152</sup>.

Регулирование химической природы и длины межузловых фрагментов сетки позволило проследить за влиянием этих параметров на свойства сшитых полимеров, полученных полициклотримеризацией мономеров с кратными C—N-связями, что в свою очередь привело к направленному повышению тепло- и термостойкости и физико-механических показателей полимерных материалов.

Кроме ароматических полициануратов и полимеламинов, известны полимеры этого типа, синтезированные на основе фтор-, бор- и кремнийорганических мономеров. Наличие в структуре полициануратов перфторированных межузловых фрагментов способствует получению полимеров с температурой стеклования от  $-40^\circ$  до  $+350^\circ$ <sup>116, 134</sup>. Эти полимеры могут быть использованы в качестве термостойких пленок, клеев, эластомеров, обладающих повышенной огнестойкостью<sup>134</sup>.

Рядом уникальных свойств обладают полимеры, содержащие в своей структуре карборановые фрагменты. Наиболее интересным свойством этих полимеров является высокий коксовый остаток при повышенных температурах (до  $1000^\circ$ ) с сохранением зачастую определенных прочностных свойств<sup>115, 135, 137, 141, 142, 149</sup>. Коршак и Андрианов с сотр. получили кремнийорганические полицианураты<sup>127-131, 145-147, 152</sup>. В зависимости от длины силоксановой цепочки между узлами сетки кремнийсодержащие полицианураты имеют температуры стеклования от  $-120^\circ$  до  $+180^\circ$ . Эти полимеры обладают высокой термостойкостью, а область высокоэластического состояния их лежит в широком температурном интервале от  $-120^\circ$  до  $+340^\circ$ , т. е. до температур начала их деструкции<sup>145-147, 152</sup>.

Влияние длины межузловых фрагментов на свойства полициануратов и полимеламинов исследовано также на полимерах, полученных полици-



клотримеризацией олигоарилатов, олигоариленсульфонов, олигоамидов с концевыми NCO- или NCNH-группами<sup>64, 65</sup>.

Методом, основанным на статистической теории высокоэластичности, были исследованы основные параметры сетчатой структуры полимеров на основе олигодицианатов<sup>131, 152</sup>. Исследование проводили путем измерения релаксации напряжения при постоянной деформации одноосного растяжения пленочных образцов полициануратов. Экспериментальные значения средних (численных) молекулярных масс и концентраций активных цепей в единице объема сшитых полимеров близки по своей величине к теоретически рассчитанным, что свидетельствует о селективности процесса полициклотримеризации и количественной конверсии NCO-групп олигодицианатов<sup>131, 152</sup>.

Величина межузлового фрагмента сетки оказывает влияние и на ряд других физико-механических показателей синтезированных полициануратов. Так, в случае полимеров с диметилсилоксановыми межузловыми фрагментами с ростом частоты сетки наблюдается резкое увеличение прочности на разрыв и рост модуля упругости<sup>131, 152</sup>. Повышение прочности на разрыв, изгиб, сжатие было найдено и для полициануратов с ароматическими олигоэфирными межузловыми фрагментами с увеличением частоты их сетки<sup>152</sup>.

Кроме широкой модификации свойств полициануратов и полимеламинов путем использования тех или иных исходных дицианатов и бис-(цианамидов), в ряде работ показано, что изменение физико-механических и термических свойств может быть осуществлено путем синтеза сополимеров дицианатов и бис-(цианамидов) с моноцианатами, нитрилами, цианамидами, изоцианатами и ангидридами кислот<sup>64, 65, 94, 117, 125, 126, 133, 134, 138, 151, 152</sup>.

Проведенное Коршаком с сотр.<sup>80-99, 101-103, 112-152</sup> комплексное изучение синтеза мономеров, полимеров и физических свойств сшитых систем на основе мономеров с кратными C—N-связями показало большую перспективность полициклотримеризации как метода синтеза сшитых систем, имеющих регулярную химическую структуру. Так, найдено, что ряд полициануратов на основе ароматических и элементоорганических дицианатов обладает высокими физико-механическими показателями, значительно превосходя в этом отношении большинство известных частосетчатых жесткоцепных полимеров<sup>64, 112, 113, 122</sup>. Показано, что большинству полученных сшитых полимеров свойственны высокие тепло- и термостойкость: начало уменьшения массы их около 400° и выше; частосетчатые системы не размягчаются вплоть до температуры их разложения<sup>64, 65, 93, 94, 112, 113, 119, 122</sup>.

Учитывая изложенное выше, можно заключить, что полимеры на основе цианатов и цианамидов представляют большой практический интерес. Все необходимые реактивы для синтеза исходных мономеров (бис-фенолы, диамины, хлорциан, триэтиламин, ацетон) являются многотоннажными промышленными продуктами. Синтез мономеров проводится при температурах 0—20° и прост в технологическом оформлении. Выход цианатов и цианамидов близок к количественному. Продукты обладают высокой устойчивостью, длительно хранятся при комнатной температуре, нетоксичны. Переработка их в изделия через стадию олигомеризации осуществляется ступенчатым нагреванием исходных мономеров, не требует специального оборудования и может осуществляться непосредственно на месте получения тех или иных изделий из этих полимеров<sup>64, 65</sup>. Материалы на основе полициануратов и полимеламинов (клеи, покрытия, наполненные пластики, компаунды и т. п.) обладают высокими физико-механическими показателями и термостойкостью<sup>64, 65, 93, 94, 112, 113, 122, 132-152</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, ДАН СССР, 70, 625 (1950).
2. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1271.
3. V. V. Korshak, Pure Appl. Chem., 39, 65 (1974).
4. В. В. Коршак, Высокомол. соед., А16, 926 (1974).
5. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
6. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970.
7. В. В. Коршак, Разнозвенность полимеров, «Наука», М., 1977.
8. V. A. Sergeyev, V. K. Shitikov, Y. A. Chernomordik, V. V. Korshak, Appl. Polymer Symp., № 26, 237 (1975).
9. M. Berthelot, Compt. rend., 62, 905 (1866).
10. Н. Д. Зелинский, Там же, 177, 882 (1923).
11. P. Kovach, J. Fricot, Chim. Ind., 13, 361, 537 (1925).
12. K. Fujio, J. Soc. Chem. Ind. (Japan), 31, 77 (1928).
13. J. Berl, P. Hofmann, Z. angew. Chem., 44, 259 (1931).
14. P. Moissan, J. Mouren, Compt. rend., 122, 1240 (1896).
15. K. Sabatier, P. Senderens, Там же, 122, 1173 (1899).
16. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, Ann. Chem., 560, 1 (1948).
17. W. Reppe, W. J. Schueckendick, Ann. Chem., 560, 104 (1948).
18. L. B. Luttinger, E. C. Colthup, J. Org. Chem., 27, 3752 (1962).
19. A. F. Donda, G. Moretti, Там же, 31, 985 (1966).
20. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Ж. общ. химии, 42, 1872 (1972).
21. D. Cordischi, A. Furlani, P. Viceo, M. V. Russo, P. Carusi, Gazz. chim. ital., 101, 526 (1971).
22. W. E. Daniels, J. Org. Chem., 29, 2936 (1964).
23. В. О. Рейхсфельд, Б. И. Лейн, К. Л. Маковецкий, ДАН СССР, 190, 125 (1970).
24. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Е. Л. Маркозян, Л. М. Довтян, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 1039 (1969).
25. Пат. ФРГ 1159951 (1964); РЖХим., 1965, 9Н103.
26. Пат. США 2819325 (1958); РЖХим., 1960, 70505.
27. Н. М. Соболева, И. М. Васильевич, Г. Ф. Дворко, Е. П. Пантере, Укр. хим. ж., 41, 73 (1975).
28. В. В. Коршак, М. Е. Вольпин, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, И. С. Коломников, Авт. свид. СССР № 309606 (1971); Бюлл. изобр. 1972, № 29.
29. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, Высокомол. соед., Б13, 873 (1972).
30. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, М. Е. Вольпин, И. С. Коломников, ДАН СССР, 201, 112 (1972).
31. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., А15, 27 (1973).
32. P. Kovacic, A. Kyriakis, Tetrahedron Letters, 1962, 467.
33. H. Jabloner, L. C. Cessna, Am. Chem. Soc., Polym. Preprints, 17, 169 (1976).
34. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., А15, 35 (1973).
35. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, В. К. Шитиков, Там же, А15, 2180 (1973).
36. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Там же, Б14, 886 (1972).
37. В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1187.
38. В. Д. Ермакова, О. Г. Сельская, А. А. Берлин, М. Г. Чаусер, М. И. Черкашин, Высокомол. соед., А14, 648 (1974).
39. S. Ikeda, A. Tamaki, J. Polymer Sci., B-4, 605 (1966).
40. Г. И. Банцырев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2705.
41. В. Д. Ермакова, М. Г. Чаусер, М. И. Черкашин, Доклады IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилену, Алма-Ата, 1972, т. 3, стр. 142.
42. В. Д. Ермакова, М. Г. Чаусер, Программа-тезисы 18-й Конф. по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 189.
43. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, М. Е. Вольпин, В. К. Шитиков, А. И. Вдовина, И. С. Коломников, V Междуна. конгресс по металлоорганической химии, 1971, Тезисы докладов, т. 2, № 392, стр. 435.
44. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, В. К. Шитиков, Л. И. Вдовина, Доклады IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилену, Алма-Ата, 1972, т. 3, стр. 122.
45. Л. Г. Григорьева, В. К. Шитиков, В. А. Сергеев, см. <sup>42</sup>, стр. 174.
46. Л. Г. Григорьева, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1488.

47. Общий практикум по органической химии, ред. А. Н. Кост, М., «Мир», 1965, стр. 332.
48. E. C. Colthup, L. S. Meriwether, J. Org. Chem., 26, 5169 (1961).
49. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, Там же, 26, 5163 (1961).
50. W. Bracke, J. Polymer Sci., A-1, 10, 2097 (1972).
51. A. J. Chalk, A. R. Gilbert, Там же, A-1, 10, 2033 (1972).
52. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, R. N. Reusch, J. Org. Chem., 26, 5155 (1961).
53. A. Furlani, G. Moretti, A. Guerrieri, J. Polymer Sci., B-5, 523 (1967).
54. К. Душек, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Высокомол. соед., A19, 1368 (1977).
55. C. Aso, T. Kunitake, K. Saiki, Makromol. Chem., 151, 265 (1972).
56. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, М. П. Данилова, Высокомол. соед., B16, 201 (1974).
57. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Там же, B19, 493 (1977).
58. В. А. Сергеев, В. В. Коршак, Л. И. Вдовина, Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. Г. Данилов, см. <sup>41</sup>, стр. 130.
59. В. А. Сергеев, С. Б. Алаев, В. В. Коршак, Высокомол. соед., A17, 219 (1975).
60. В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Е. Я. Харас, И. В. Журавлева, В. В. Коршак, Там же, A19, 1082 (1977).
61. В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Б. С. Лиознов, В. В. Коршак, Там же, B19, 216 (1977).
62. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Успехи химии, 41, 117 (1972).
63. Е. Н. Зильберман, Реакции нитрилов, «Химия», М., 1972.
64. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Успехи химии, 46, 530 (1977).
65. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, в сб. Итоги науки и техники, Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 10, Изд. ВИНТИ, М., 1977, стр. 50.
66. Д. Мартин, М. Бауэр, В. А. Панкратов, Успехи химии, 47, 1814 (1978).
67. В. В. Коршак, Там же, 42, 695 (1973).
68. H. Ulrich, R. Richter, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Acad. Press, N. Y., 1967.
69. Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», М., 1968.
70. Г. Оллок, Гетероциклические соединения и полимеры на их основе, «Мир», М., 1970.
71. K. C. Frisch, L. P. Ruma, J. Macromol. Sci., C5, 103 (1970).
72. Z. Wirpsza, Polymery, 15, 57, 109 (1970).
73. Х. Китано, Ф. Танимото, Кагаку-но-Рёнки, 25, 58, 135, 232 (1971); РЖХим., 1971, 17Ж353, 17Ж354, 18Ж364.
74. Р. П. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис, Успехи химии, 41, 1672 (1972).
75. W. Wöhrle, Adv. Polymer Sci., 10, 36 (1972).
76. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Тезисы докл. научн. конф. по химии и физике полимеров, Нальчик, 1973, стр. 10.
77. A. Lapena, R. Sastre, Rev. Plast. Mod., 23, 573 (1972).
78. Р. С. Алеев, в сб. Синтез и свойства полимеров, Уфа, 1974, стр. 68.
79. В. А. Постникова, Ю. Л. Спирин, А. А. Благонравова, в сб. Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», Киев, 1975, стр. 58.
80. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Деп. ВИНТИ № 6457-73 (1973); РЖХим., 1974, 1С157.
81. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, ДАН СССР, 212, 1353 (1973).
82. В. А. Панкратов, Ц. М. Френкель, С. В. Виноградова, Л. И. Комарова, В. Б. Бондарев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1414.
83. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, в сб. Шестая Всес. конф. по калориметрии, Расшир. тезисы докл., «Мецинереба», Тбилиси, 1973, стр. 128.
84. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, В. В. Коршак, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., B17, 282 (1975).
85. Z. M. Frenkel, W. W. Korschak, A. K. Bonezkaia, W. A. Pankratov, S. W. Winogradova, M. A. Krawtschenko, II Internationales mikrosymposium, «Fortschritte auf dem Gebiet der ionischen Polymerization», Reinhardtbrunn, 1975, s. 11.
86. В. В. Коршак, А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 433.
87. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, А. Г. Пучин, см. <sup>42</sup>, стр. 175.
88. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомол. соед., A19, 1042 (1977).
89. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Д. Мартин, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, Расшир. тезисы докл. VII Всесоюзн. конф. по калориметрии, ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1977, стр. 133.

90. Z. M. Frenkel, W. W. Korschak, A. K. Bonezkaia, W. A. Pankratov, S. W. Winogradova, M. A. Kravtschenko, J. prakt. Chem., 318, 923 (1976).
91. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, Н. П. Анциферова, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1408.
92. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, Н. П. Анциферова, С. В. Виноградова, ЖВХО им. Менделеева, 19, 472 (1974).
93. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Н. П. Анциферова, Д. Ф. Кутепов, ДАН СССР, 220, 1081 (1975).
94. Н. П. Анциферова, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1974.
95. В. А. Панкратов, Н. П. Анциферова, Д. Ф. Кутепов, см.<sup>42</sup>, стр. 175.
96. В. В. Коршак, Д. Ф. Кутепов, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Н. П. Анциферова, Высокомол. соед., Б16, 156 (1974).
97. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. П. Анциферова, Д. Ф. Кутепов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2315.
98. Б. В. Лебедев, Б. М. Арон, Е. Г. Кипарисова, И. Б. Рабинович, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомол. соед., А17, 2694 (1975).
99. Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, Е. Г. Кипарисова, В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Л. Ф. Ларина, ДАН СССР, 237, 383 (1977).
100. D. Martin, Z. Chem., 7, 123 (1967).
101. V. V. Korshak, V. A. Pankratov, A. A. Ladovskaya, S. V. Vinogradova, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 1697 (1978).
102. В. А. Панкратов, А. А. Ладовская, С. А. Павлова, Г. Н. Тимофеева, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., А20, 1074 (1978).
103. А. А. Ладовская, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1978.
104. Р. П. Тигер, И. Г. Бадаева, С. П. Бондаренко, С. Г. Энтелис, Высокомол. соед., А19, 419 (1977).
105. С. П. Бондаренко, Р. П. Тигер, И. Г. Бадаева, А. Ю. Архипов, С. Г. Энтелис, Там же, А19, 595 (1977).
106. Л. А. Оносова, Канд. дисс., МХТИ им. Менделеева, М., 1974.
107. В. Н. Андреев, Г. Н. Петров, Л. И. Старунская, Ф. С. Коган, Л. Я. Раппопорт, В. Ф. Антипова, в сб. Эпоксидные мономеры и эпоксидные смолы, «ЭЛМ», Баку, 1975, стр. 292.
108. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Л. А. Сеница, Н. А. Гаврилова, Тр. Моск. хим. технол. ин-та им. Менделеева, 1974, вып. 80, стр. 79.
109. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Л. А. Сеница, Там же, 1973, вып. 74, стр. 92.
110. А. К. Житинкина, Л. Г. Китаева, Н. А. Толстая, З. Н. Медведь, О. Г. Тараканов, в сб. Синтез и физико-химия полимеров, 1976, вып. 18, стр. 43.
111. З. Н. Медведь, Н. А. Старикова, А. К. Житинкина, О. Г. Тараканов, Н. А. Толстых, Там же, 1976, вып. 18, стр. 39.
112. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, ДАН СССР, 202, 347 (1972).
113. W. A. Pankratov, W. W. Korschak, S. W. Winogradova, A. G. Putschin, Plaste und Kautschuk, 20, 481 (1973).
114. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 837.
115. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Там же, 1971, 890.
116. В. В. Коршак, И. Л. Кнунянц, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, М. П. Красуская, ЖВХО им. Менделеева, 16, 479 (1971).
117. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. А. Майорова, Высокомол. соед., Б15, 319 (1973).
118. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, А. В. Дмитренко, А. Г. Пучин, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Там же, А16, 15 (1974).
119. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, М. В. Циргеладзе, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, П. Д. Цискаришвили, Г. Ш. Папая, Изв. АН ГрузССР, сер. хим., 3, 7 (1977).
120. М. В. Циргеладзе, П. Н. Грибкова, Л. Ф. Ларина, В. А. Панкратов, в сб. Кинетика физико-химических реакций, ОИФХ АН СССР, Черноголовка, 1977, стр. 105.
121. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, В. Г. Данилов, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., А17, 482 (1975).
122. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, А. Г. Пучин, С. В. Виноградова, Там же, А16, 981 (1974).
123. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, Е. М. Белавцева, К. А. Бычко, ДАН СССР, 221, 621 (1975).
124. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Я. Цванкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиничер, Высокомол. соед., Б16, 324 (1974).
125. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, А. Г. Пучин, Л. А. Асланян, Там же, А17, 23 (1975).
126. В. А. Панкратов, А. А. Майорова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Там же, А17, 2189 (1975).

127. К. А. Андрианов, В. А. Панкратов, М. М. Пацурия, Л. И. Макарова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. Г. Бекаури, Ц. А. Гогоуадзе, Л. М. Митина, Изв. АН ГрузССР, сер. хим., 1, 59 (1975).
128. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов, Л. И. Макарова, С. В. Виноградова, Ц. А. Гогоуадзе, Л. М. Митина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1671.
129. В. В. Коршак, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Л. И. Макарова, К. А. Андрианов, Там же, 1976, 2803.
130. С. В. Виноградова, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов, В. В. Коршак, Л. И. Макарова, К. А. Андрианов, Высокомол. соед., А19, 80 (1977).
131. В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, М. М. Пацурия, Ю. С. Кочергин, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Там же, А19, 142 (1977).
132. А. А. Матнишян, Я. С. Выгодский, В. А. Панкратов, А. Л. Русанов, М. М. Тепляков, С. В. Виноградова, В. В. Коршак в сб. Клеи и их применение в технике, ЛДНТИП, Ленинград, 1975, стр. 11.
133. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Авт. свид. СССР № 382654 (1970); Бюлл. изобр., 1973, № 23, 66.
134. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, В. А. Панкратов, М. П. Красуская, Авт. свид. СССР № 360344 (1970); Бюлл. изобр., 1972, № 36, 66.
135. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Е. К. Ляменкова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Авт. свид. СССР № 347339 (1971); Бюлл. изобр., 1972, № 24, 74.
136. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Авт. свид. СССР № 392698 (1971); Бюлл. изобр., 1974, № 13, 226.
137. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов и др., Авт. свид. СССР № 393287 (1971); Бюлл. изобр., 1973, № 33, 93.
138. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. А. Майорова, Авт. свид. СССР № 410056 (1971); Бюлл. изобр., 1974, № 1, 88.
139. В. В. Коршак, Д. Ф. Кутепов, С. В. Виноградова, Н. П. Анциферова, В. А. Панкратов, Авт. свид. СССР № 413155 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 4, 66.
140. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, С. В. Виноградова, Н. П. Анциферова, Авт. свид. СССР № 447035 (1972); Бюлл. изобр., 1974, № 45, 161.
141. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Авт. свид. СССР № 444790 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 36, 62.
142. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Авт. свид. СССР № 453064 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 45, 158.
143. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. А. Панкратов, Н. П. Левина, Авт. свид. СССР № 469330 (1973); Бюлл. изобр., 1975, № 16, 139.
144. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Авт. свид. СССР № 481618 (1973); Бюлл. изобр., 1975, № 31, 83.
145. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, Л. И. Макарова, В. А. Панкратов, М. М. Пацурия, С. В. Виноградова, Л. М. Митина, Ц. А. Гогоуадзе, В. А. Дмитриев, Авт. свид. СССР № 487911 (1974); Бюлл. изобр., 1975, № 38, 63.
146. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Авт. свид. СССР № 493487 (1974); Бюлл. изобр., 1975, № 44, 61.
147. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, В. А. Панкратов и др., Авт. свид. СССР № 496292 (1974); Бюлл. изобр., 1975, № 47, 64.
148. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Н. П. Анциферова и др., Авт. свид. СССР № 505645 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 9, 65.
149. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов и др., Авт. свид. СССР № 517599 (1974); Бюлл. изобр., 1976, № 22, 76.
150. А. А. Матнишян, В. Б. Жуховицкий, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Авт. свид. СССР № 514880 (1975); Бюлл. изобр., 1976, № 19, 66.
151. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Л. Ф. Ларина, Авт. свид. СССР № 520375 (1975); Бюлл. изобр., 1976, № 25, 79.
152. М. М. Пацурия, Канд. дисс. ИНОЭОС АН СССР, М., 1976.
153. Г. Н. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская, ДАН СССР, 173, -364 (1967).
154. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Высокомол. соед., А10, 2635 (1968).
155. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова и др., Там же, А10, 2642 (1968).
156. А. А. Berlin, Euror. Polym. J., 5, 15 (1969).
157. В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. А. Любавская, А. П. Малихин, Высокомол. соед., А16, 88 (1974).
158. Н. Г. Матвеева, М. Р. Киселев, А. А. Берлин, П. И. Zubov, Э. Г. Земскова, Там же, Б16, 157 (1974).
159. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский. Там же, А12, 494 (1970).