

УДК 678.769

ОЛИГОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ АЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

Сергеев В. А., Черно мордик Ю. А., Курапов А. С

Рассмотрены вопросы синтеза и исследования свойств термореактивных олигомеров и полимеров, которые содержат реакционноспособные ацетиленовые группы, приводящие к образованию соединений трехмерного строения. Показаны как пути получения олигомеров и полимеров из ацетиленовых мономеров в процессе их полициклотримеризации с сохранением остаточных ацетиленовых групп, так и методы синтеза различных олигомеров и полимеров с последующим введением в них ацетиленовых групп. Обсуждены возможные структурные превращения ацетиленовых групп в процессе отверждения с образованием жестких и сшитых полимеров без выделения летучих продуктов.

Библиография — 126 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	518
II. Карбоцепные олигомеры и полимеры	520
III. Гетероцепные олигомеры и полимеры	526
IV. Гетероциклические олигомеры и полимеры	532
V. Отверждение олигомеров и практическое использование полимеров	534

I. ВВЕДЕНИЕ

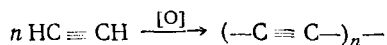
Вопросы синтеза олигомеров и полимеров с ацетиленовыми связями и получения материалов на их основе в последнее время привлекают все большее внимание исследователей. Это объясняется перспективностью использования ацетиленовых соединений для получения реакционноспособных олигомеров и полимеров, тепло- и термостойких материалов на их основе. В настоящее время ацетиленовая группа успешно используется в различных классах термостойких полимеров: полифениленах и карбоцепных полимерах, простых и сложных полиэфирах, полиамидах, полиуретанах и других гетероцепных соединениях, полимерах гетероциклического строения: полиимидах, полифенилхиноксалинах, полидибензоксазолах и др.

Использование ацетиленовой группы в синтезе полимеров привело к значительному прогрессу в области химии и технологии материалов на основе перечисленных выше полимеров. Прежде всего необходимо отметить снижение температуры переработки, улучшение растворимости и текучести исходных веществ, возможность получения крупногабаритных деталей, повышение качества изделий. Одним из первых полимеров ацетилена является «купрен», полученный в конце прошлого века при пропускании ацетилена через медную трубку, нагретую до 240—250° С [1]. Он не получил практического применения.

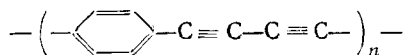
В начале 60-х годов Коршак с сотр. [2, 3] осуществили полимеризацию ряда ацетиленовых соединений под давлением. Полимеризации были подвергнуты фенилацетилен и пропаргиловый спирт, и получены полимеры с системой сопряженных двойных связей. В ряде других работ [4, 5] была проведена каталитическая и радиационная полимеризация различных мономеров. В результате этих работ были показаны пути использования ацетиленовой группы в полимерном синтезе, обнаружена возможность стабилизации ряда полимеров за счет связывания свободных радикалов, образующихся при распаде полимера.

Олигомеры и полимеры, содержащие ацетиленовые группы, были впервые получены Коршаком с сотр. [6, 7], а также Котляревским с сотр. [8] по реакции окислительной дегидрополиконденсации ацетиле-

новых мономеров. Так, по этой реакции из ацетиленов получен «карбин» — полимер с тройными углерод-углеродными связями в цепи, который представляет собой новую линейную модификацию углерода; это черный порошок, способный при 2300°С превращаться в графит [7]. Реакцию образования карбина в общем виде можно представить следующей схемой:



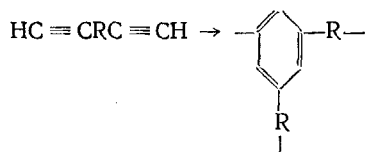
Из *n*-диэтинилбензола получен полиацетилен следующего строения:



Исследованием полиацетиленов установлено, что они обладают полупроводниковыми свойствами и фотопроводимостью.

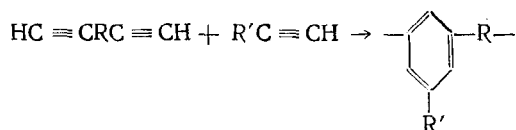
В работе [9] осуществлен встречный синтез карбина путем дегидрохлорирования поливинилиденхлорида.

Реакции полимеризации и окислительной дегидрополиконденсации ацетиленовых мономеров приводят к образованию линейных полимеров. В конце 60-х — начале 70-х годов Коршак с сотр. [10, 11] развили принципиально новый метод синтеза полимеров с ацетиленовыми группами по реакции полициклотримеризации ацетиленовых соединений, где образование ароматических карбоциклов происходит вследствие взаимодействия трех ацетиленовых групп и их замыкания в шестичленный цикл по схеме



Однако осуществление этого процесса с высокой степенью избирательности представляет определенные трудности, поскольку все мономеры, применяемые для полициклотримеризации, могут так же легко полимеризоваться с образованием и иных фрагментов в цепи, что является нежелательным с точки зрения процесса полициклотримеризации. Для осуществления реакции полициклотримеризации необходимо участие в процессе хотя бы одного из мономеров, содержащего две ацетиленовые группы. Реакцию полициклотримеризации обычно проводят в присутствии катализатора [12–15], эффективность действия которого в значительной степени обуславливает селективность процесса.

Наибольший практический интерес представляет совместная полициклотримеризация, которая осуществляется по схеме



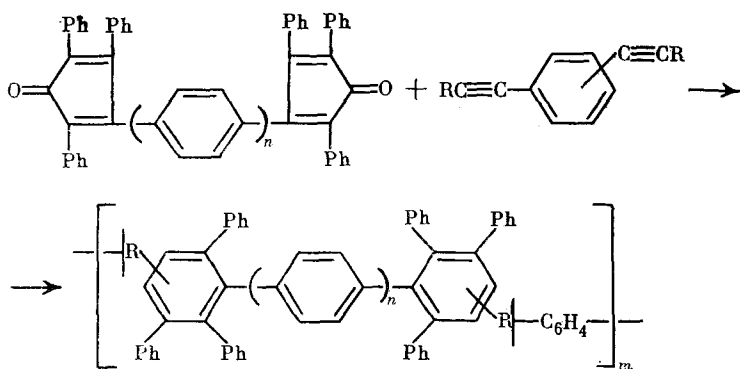
Эта реакция базируется на применении ацетиленов и их производных и приводит не только к образованию полифениленов различного строения и содержащих реакционноспособные группы. Наиболее интересны олигофенилены, имеющие в качестве функциональных групп остаточные тройные связи, поскольку в дальнейшем это способствует химической модификации и отверждению полимеров. Процесс полициклотримеризации дает возможность регулировать содержание тройных связей в полимере [15–18].

Указанные выше возможности реакции полициклотримеризации в последние годы привлекли большое внимание ученых, работающих в области синтеза полимеров как в нашей стране, так и за рубежом.

В 1980 г. был опубликован обзор [19], в котором сделана попытка распространения разработанного советскими учеными принципиального подхода к введению ацетиленовой связи в олигофенилен [20] на другие классы полимеров. Исследования, начатые Коршаком с сотр. [10] в области полициклотримеризации ацетиленовых соединений, были в дальнейшем распространены ими на полициклотримеризацию динитрилов и дициановых эфиров; на этой основе был разработан общий новый метод синтеза полимеров [21, 22], их модификации и построения трехмерных сеток.

До появления работ Коршака с сотр. в литературе имелись отдельные работы по проблеме синтеза ацетиленсодержащих полифениленов. Так, в работах [23, 24] описана реакция Дильса — Альдера бис-трифенилциклопентадиенонов с диацетиленами по схеме 1.

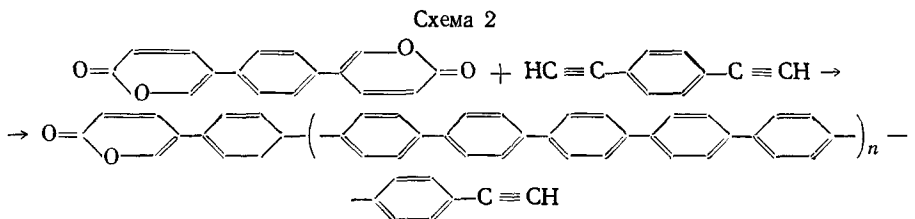
Схема 1



При более чем двойном избытке ацетилена полученный полимер мог содержать на концах цепи макромолекулы ацетиленовые группы.

Аналогично протекает реакция бис-пионов с диацетиленами [24] по схеме 2.

Схема 2



Попытка получения полимеров ароматического строения из несопряженных диацетиленов была предпринята в работе [26]. Однако синтезированные олигомеры представляли собой в основном полимеры полиенового строения с небольшими примесями ди- и тримеров инданового, циклофанового и арилацетиленового строения.

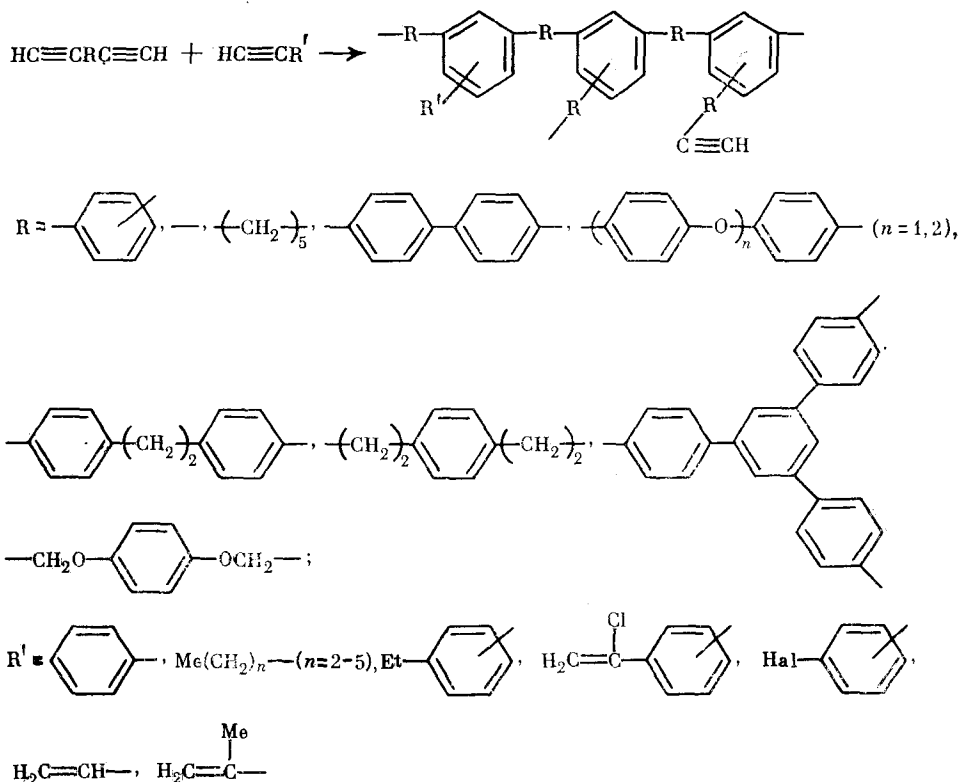
В настоящее время накоплен большой материал по проблеме синтеза и исследования строения и свойств олигомеров и полимеров, содержащих реакционноспособные ацетиленовые группы; рассмотрение и обобщение этого материала — цель данного обзора.

II. КАРБОЦЕПНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ

1. Полифенилены

Одним из наиболее распространенных методов синтеза олигофениленов с ацетиленовыми группами является реакция полициклотримеризации диэтинильных соединений или их смесей с моноэтинильными. В работах [10, 27, 28] обнаружена возможность проведения селективного процесса в относительно мягких условиях. Была проведена серия синтезов по схеме 3.

Схема 3



В качестве диэтинильного соединения наибольшее значение приобрел *n*-диэтинилбензол, а в качестве моноэтинильного — фенилацетилен. Реакция полициклотримеризации обычно сопровождается полиенизацией ацетиленовых соединений. Катализаторами такого смешанного процесса могут служить $[(\text{EtO})_3\text{P}]_4\text{CoBr}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{PPh}_3 \cdot 2\text{NaBH}_4$, а также катализаторы Циглера [20]; последние, как показало исследование, являются наиболее эффективными, и в их присутствии (при определенных соотношениях AlR_3 и TiCl_4) реакция полициклотримеризации приобретает доминирующий характер. Полученные олигофенилены с молекулярной массой 1000–5000 хорошо растворяются в бензоле, толуоле и хлорированных органических растворителях.

Изучение термических свойств продуктов показало, что они легко отверждаются [10] при температурах 150–250°С и доотверждаются при 300–350°С. Поэтому олигофенилены, которые содержат остаточные этинические группы, способны образовывать полифенилены, обладающие высокой деформационной теплостойкостью, причем последняя увеличивается с возрастанием количества этинильных групп в исходном олигофенилене. Свойства олигофениленов зависят от строения исходных мономеров, от условий проведения реакции, типа и состава катализатора, соотношения исходных моно- и диэтинильных мономеров и т. д. Некоторые методы получения и свойства олигофениленов описаны ранее в обзорах [29, 30], мы остановимся на основных новых работах.

В работах [15, 16, 29–36] методами статистики и термодинамики, а также рядом других методов изучен механизм реакции полициклотримеризации ацетиленовых соединений и сделан вывод о том, что реакция является процессом координационного ступенчатого полиприсоединения, который отличается как от полимеризации, так и от поликонденсации и является новой реакцией получения полимеров. Вследствие координационного характера процесса строение и свойства получаемых олигомеров зависят от строения исходных мономеров и прежде всего от гибкости или жесткости межэтинильного фрагмента диацетилена [37–

40] и от стерических факторов [17, 18, 36, 41], поскольку они определяют характер предориентации ацетиленовых молекул в процессе формирования ароматического ядра на каталитическом комплексе. Ступенчатый, дискретный характер процесса обуславливает аддитивность влияния соотношения ди- и моноэтинильных мономеров, порядка введения мономеров и других условий реакции на строение и свойства полифениленов [18, 42–44].

Для оценки механизма реакции была применена статистическая теория ветвящихся процессов на основе каскадной теории [15, 16, 39, 40, 45, 46]. Структура олигофениленов исследована методом озонлиза [47]; показано, что полициклотримеризация ацетиленовых соединений на каталитической системе $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{—TiCl}_4$ является высокоселективным процессом, а влияние полиеновых участков вследствие их малого количества практически не сказывается.

На основе учета закономерностей реакции полициклотримеризации осуществлен направленный синтез из феноксидных ацетиленов и получены полимеры с практически полезными свойствами — термостойкие и механически прочные [38, 48, 49]. Так, полимеры на основе 4,4'-диэтинилдифенилоксида и 1,4-бис-(4-этинилфенокси)бензола вследствие наличия «шарнирных» атомов кислорода между фенильными ядрами обладают лучшей перерабатываемостью образцов по сравнению с олигофениленами на основе *n*-диэтинилбензола, имеют высокие модули упругости, высокий предел прочности при сжатии (достигающий 1000–1400 кг/см² по сравнению с 350 кг/см² для олигофениленов на основе *n*-диэтинилбензола); возрастает и величина предельной деформации без разрушения. Эти полимеры имеют также повышенную термо- и теплостойкость. По данным ТГА, интенсивные потери веса в инертной атмосфере наблюдаются в области 450–600° С [48].

С целью модификации свойств олигомеров синтезированы олигофенилены на основе различных ди- и триэтинильных и моноэтинильных мономеров: дифенилбутадина [50], 4,4'-диэтинилдифенила [48], 4,4'-диэтинилдифенилэтана [37], диэтинилтетрафенилдисилоксана [51], винил- и изопропенилацетиленов [52, 53], хлорвинилфенилацетиленов [42], этилфенилацетиленов [54], *трис*(этинилфенил)бензола [41] и других триэтинильных соединений.

С целью повышения теплостойкости полимера за счет увеличения количества ненасыщенных групп в олигофенилене и использования его в качестве сшивающего агента был проведен синтез разветвленных олигофениленов с двойными связями [52, 53] путем частичной или полной замены фенилацетиленов (при его реакции сополициклотримеризации с *n*-диэтинилбензолом) на алкенилацетилены: винилацетилен или изопропенилацетилен. Реакцию проводили при –10° С в присутствии $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{—TiCl}_4$, наиболее эффективного катализатора тримеризации алкенилацетиленов [55, 56]. Ввиду легкого структурирования олигофениленов с винильными группами полностью растворимый в органических растворителях продукт удалось получить только на основе тройного сополимера *n*-диэтинилбензола, фенилацетиленов и винилацетиленов. Показана возможность регулирования количества ненасыщенных групп в образующихся тройных сополимерах путем изменения соотношения исходных компонентов.

В работе [42] синтезированы олигофенилены, содержащие винилхлоридные группировки. В процессе получения *n*-диэтинилбензола из технического дивинилбензола вследствие неполного дегидрохлорирования в продукте реакции остается этинилхлорвинилбензол, отделить который полностью затруднительно. Для выяснения влияния этой группы на продукт полициклотримеризации и установления возможности осуществления синтеза из неочищенного *n*-диэтинилбензола была предпринята указанная выше работа [42].

Установлено, что при взаимодействии *n*-диэтинилбензола, фенилацетиленов и этинилхлорвинилбензола образуется олигомер с повышенной ненасыщенностью связей из-за сохранения в процессе реакции винил-

хлоридной группы. Показано, что фенилацетилен обладает большей, чем этинилхлорвинилбензол, реакционной способностью при взаимодействии с *n*-диэтинилбензолом. По-видимому, атом хлора в этинилхлорвинилбензоле понижает (вследствие индукционного эффекта) электронную плотность тройной связи ацетиленовой группы по сравнению с электронной плотностью тройной связи фенилацетилена. Применение триэтинильных мономеров значительно повышает теплостойкость образующегося полимера, температура размягчения которого лежит в области интенсивного термического разложения, т. е. выше 500° С [41].

В работах [17, 43, 57] осуществлен синтез полифенилена и олигофенилена из диацетилена и замещенных ацетиленов реакцией полициклотримеризации в растворе толуола при -10° С в присутствии $Al(изо-C_4H_9)_3-TiCl_4$. Для реакции использовали как синтетический диацетилен, полученный хлорированием бутиндиола хлористым тионилем и последующим дегидрохлорированием спиртовой щелочью, так и пиролизный диацетилен — побочный продукт процесса синтеза ацетилена из природного газа. Показано, что из исходных мономеров, не содержащих бензольных ядер, образуется ароматический полимер. В полимере, полученном только из диацетилена, образование каждого ароматического ядра происходит в результате взаимодействия трех молекул диацетилена. Полимер представляет собой аморфный порошок желтого цвета, содержит ароматические и этинические группы, размягчается при 150—200° С и отверждается (за счет этинильных остаточных концевых групп) при нагревании; в сшитом состоянии обладает высокой термостойкостью. Интенсивные потери массы, по данным ТГА на воздухе, наблюдаются при 400—600° С [43].

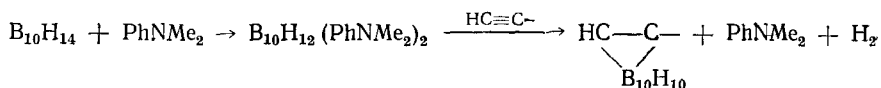
В работе [58] показана высокая химическая стойкость полифениленов и графитонаполненных пластиков на их основе. К химически стойким полимерным материалам, которые используются в качестве связующих и импрегнатов в промышленности, относятся фурановые и фенолформальдегидные смолы и композиции на их основе; однако они стойки лишь к действию 70%-ного раствора серной кислоты. Полифенилены и графитонаполненные пластики показали хорошую химическую стойкость по отношению к действию 80%-ного раствора серной кислоты при температуре ее кипения (120—125° С) в течение 850 ч, а также к действию 93%-ного раствора серной кислоты. Высокая термическая и коррозионная стойкость полифенилена, объясняемая его ароматическим строением, обуславливает перспективность его использования в качестве связующего при получении графито-полимерных материалов.

Исследование продуктов сополициклотримеризации *n*-диэтинилбензола и галогензамещенного фенилацетилена показало [44], что реакционная способность *n*-диэтинилбензола несколько выше реакционной способности галогенфенилацетилена; поэтому олигомеры обогащены фрагментами *n*-диэтинилбензола по сравнению с составом исходной смеси.

В работах [48, 60] исследована способность олигофениленов к структурированию под влиянием УФ-облучения. Высказано предположение, что в отсутствие кислорода фотоинициированное сшивание происходит за счет остаточных этинильных конечных групп аналогично термическому сшиванию в инертной атмосфере. В присутствии кислорода скорость сшивания увеличивается вследствие окисления этинильных групп до перекисных и распада последних с последующей рекомбинацией радикалов. Описан также механизм фотохимического сшивания полифениленов диазидами [60].

Олигофенилены, полученные реакцией полициклотримеризации, характеризуются наличием остаточных этинильных групп, которые способны вступать в различные реакции: окисляться до карбоксильных групп [12], присоединять декаборан [61] с образованием олигофениленкарборанов, взаимодействовать с диазосоединениями [62] с образованием олигофениленпиразолов. Полученные олигомеры приобретают новые функциональные группы, за счет чего расширяются синтетические возможности полимерной химии.

Химической модификацией олигофенилена, содержащего концевые ацетиленовые группы, под действием декаборана синтезирован олигофениленкарборан [61]. Установлено, что в выбранных условиях замена этинильных групп олигофенилена на карборановые происходит практически количественно по схеме:



Это показывает, что реакция полициклотримеризации этинильных соединений в присутствии $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{--TiCl}_4$ приводит к образованию олигофениленов, содержащих только ароматические звенья и остаточные тройные связи, которые обуславливают переход олигофенилена в трехмерное строение.

Модификацией олигофенилена с концевыми этинильными группами при действии диазометана и *бис*-диазогексана были получены олигофениленпиразолы и дана оценка их некоторых свойств, особенно устойчивости к термоокислению [62]. В работе [63] проведено гидросилилирование этинильных групп олигофениленов дигидридсиланами с целью улучшения механических характеристик.

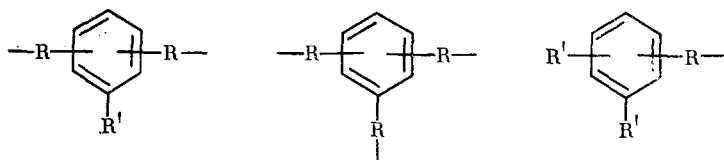
Недавно получены олигофенилены на основе дипропаргильовых эфиров гидрохинона и диана совместно с фенилацетиленом в присутствии кобальтоцена в качестве катализатора [64]. Полимеры обладают повышенной текучестью и плавкостью и хорошими механическими характеристиками.

В работах [65, 66] приведен широкий круг ацетиленовых соединений, способных вступать в реакции полицикло- и сополициклотримеризации, обсуждена важность использования эффективных каталитических систем. Авторы этих работ указывают, что многие соединения переходных металлов, которые применялись в качестве катализаторов полимеризации моноацетиленов, не могут быть применены для полициклотримеризации. Так, например, хлорид никеля в присутствии боргидрида натрия при полимеризации фенилацетилена приводит к получению термически нестабильных полиолефинов, а не к ароматическим структурам. Катализатор $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, который интенсивно использовался для полимеризации ацетиленов, приводит к образованию не только тризамещенных бензолов, но также и ненасыщенных линейных тримеров. В случае реакции фенилацетилена и диэтинилбензола в присутствии этого катализатора образуются полимеры, в ИК-спектре которых появляется полоса при 965 см^{-1} , характерная для *транс*-замещенной концевой двойной связи, что указывает на протекание процесса линейной полимеризации. Сополимеризация фенилацетилена и *n*-диэтинилбензола на никелькарбонилфосфиновом комплексе приводит к получению преимущественно полиолефинов вместо желаемых термостойких полифениленов.

При применении катализатора Циглера $\text{AlEt}_2\text{Cl--TiCl}_4$ в условиях его эффективного использования из фенилацетилена образуется только трифенилбензол, а сополимеризацией можно получать высокомолекулярные полифениленовые полимеры. Авторы [65, 66] считают, что главной причиной образования полифениленов, а не полиолефинов является молярное соотношение $\text{Al/Ti}=1,5\text{--}5,0$. Концентрация катализатора, по мнению авторов, можно менять в широких пределах, но молярное отношение катализатора к ацетиленсодержащим мономерам должно быть не менее $1:300\text{--}1500$. Химическое исследование продукта реакции показало отсутствие ненасыщенных двойных и тройных связей в полимере. Исходя из этого, на основе данных ИК-, ПМР- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии установлено, что полимер содержит только ароматические структуры.

Однако отсутствие в продуктах реакции — полифениленах — концевых ацетиленовых групп не дает возможности провести их модификацию; отверждение таких полимеров происходит термически при высо-

ких температурах за счет вторичных процессов — деструкции олигофениленов и рекомбинации радикалов. Моноацетиленовый мономер (фенилацетилен или толилацетилен) авторы [65, 66] вводили в реакцию с диэтинилбензолом по частям, что, по их мнению, обеспечивает хорошую растворимость получаемого полимера. Авторы полагают, что реакция протекает по трем различным направлениям: рост цепи, разветвление и обрыв цепи, чему соответствуют три разных вида фрагментов.

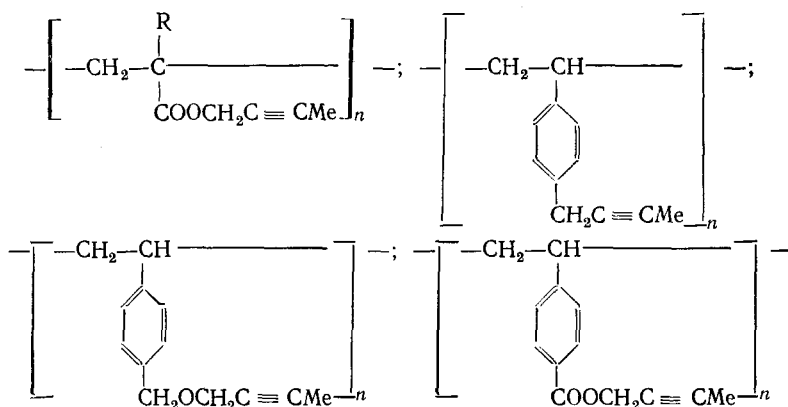


В работе [67] описан синтез полифенилена, содержащего остаточные этильные группы. Для его получения использовали только один компонент — *n*-диэтинилбензол; реакцию проводили в присутствии двух различных каталитических систем: диэтилалюминийхлорида и четыреххлористого титана и ацетилацетоната никеля. Авторы [67] указывают, что полученные ими полифенилены были растворимы в органических растворителях до высоких степеней конверсии мономера в полимер. Для случая катализатора типа Циглера это утверждение противоречит данным работы [66], согласно которым получить растворимый полифенилен из одного только диэтинилбензола невозможно.

2. Карбоцепные полимеры

Карбоцепные полимеры линейного строения получали, как указывалось ранее, реакцией окислительной дегидрополиконденсации [7]. Подвергая полученные полимеры действию *бис*-тетрафенилциклопентадиена, можно повысить их термостойкость и использовать в качестве связующих, пленок и покрытий.

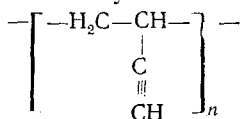
Карбоцепные полимеры, содержащие ацетиленовые группы в боковой цепи, были синтезированы полимеризацией винильных мономеров [68–70] и имели следующее строение:



Растворимые в органических растворителях полимеры этого типа при повышенных температурах (120° и выше) подвергались сшиванию. Установлено, что несшитые полимеры способны присоединять бром и декаборан по тройной связи.

Были также синтезированы полимеры [71] с незамещенной ацетиленовой группой в боковой цепи. Полимер с тройной связью, непосредственно связанной с основной цепью, на основе полиолефина получить не удалось. В этом случае образуется полисопряженный полимер, содержащий винильные, алленовые и ацетиленовые группы. Для получе-

ния полимера, содержащего боковую этинильную группу типа

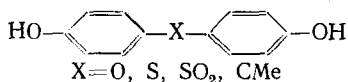


обычно проводят полимеризацию винилтриметилсилацетилена с последующим удалением триметилсилильной группы.

III. ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ

1. Простые и сложные полиэфиры

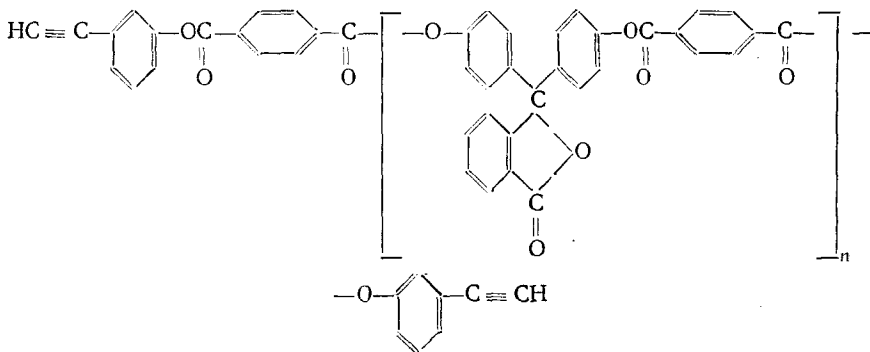
Простые полиэфиры получены термической полимеризацией 4,4'-диэтинилдифенилоксида при нагревании до 150° С [72]. Полученный полимер использовали в качестве связующего для композиционных материалов. В работе [73] исследована кинетика термической полимеризации 3-этинилдифенилоксида. Обработкой *бис*-фенолов общей формулы



а также гидрохинона и новолачной смолы бромистым пропаргилом в щелочной среде получены олигомеры с концевыми ацетиленовыми группами, способные к термической полимеризации при 200° С без выделения летучих продуктов [74].

Синтезированы сложные олигоэфиры [75, 76], содержащие пропаргильные группировки следующего типа: олигоэфирпропаргилаты $(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OSO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSO})_2\text{R}$, $(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{OSO})_2\text{R}$, олигокарбонатпропаргилаты $(\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCO})_2\text{R}$ и олигоэфирпропиолаты $(\text{HC}\equiv\text{CCOOROCO})_2\text{C}_6\text{H}_4$, $(\text{HC}\equiv\text{CCOOROCO})_2\text{C}_2\text{H}_4$, где R — остаток диола. Показано, что при 200—300° С они отверждаются с образованием сшитых продуктов и что по своей термостабильности значительно превосходят аналогичные полимеры с насыщенными связями в цепи.

Термостойкие термореактивные ароматические полиэфиры, содержащие ацетиленовые группы, получены поликонденсацией ароматических *бис*-фенолов (фенолфталеина, фенолфталимида, фенолсульфонфталеина и флуоресцеина) с хлорангидридами *изо*- или терефталевой кислот с последующим добавлением этинилфенола [77]. В случае использования для синтеза фенолфталеина и хлорангидрида терефталевой кислоты и 3-этинилфенола полимер имеет следующее строение:

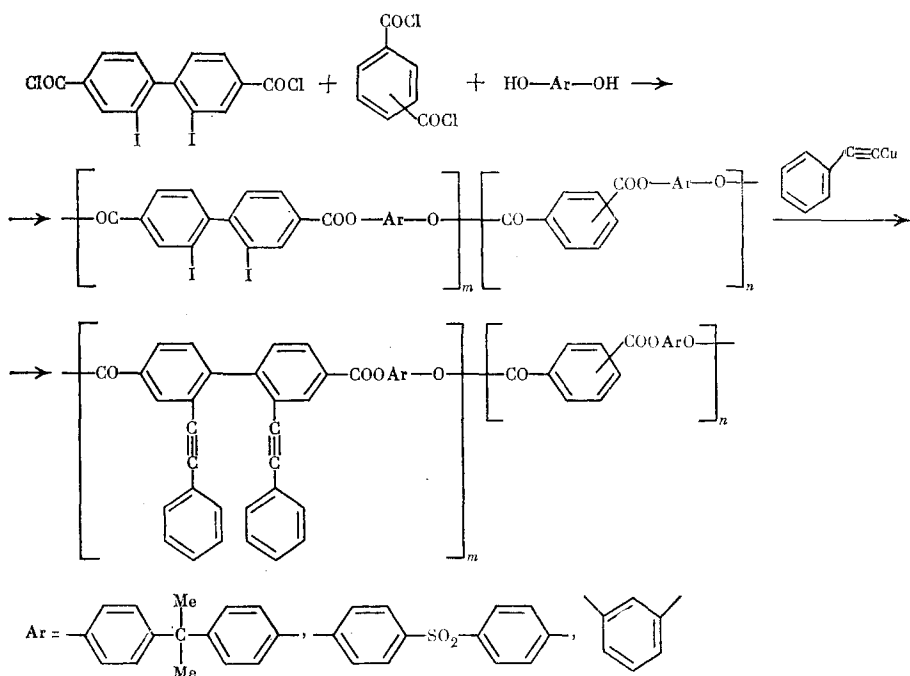


Стеклопластики на основе такого полиэфира имеют высокую прочность и низкие потери массы при термостарении (0,4% при 250° С в течение 1000 ч).

Ароматические полиэфиры, содержащие фенилэтинильные группы, получены [78] межфазной поликонденсацией дихлорангидрида 2,2'-динодифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты и *изо*- или терефталойлхлорида

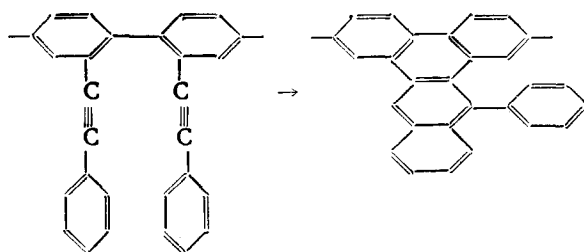
с бис-фенолами с последующим замещением иода на фенилэтинические группы по схеме 4

Схема 4



Полученные полиэфиры растворимы в пиридине и тетрагидрофуране, отверждаются при 200° С в аргоне в течение 30 ч по механизму внутри-молекулярной циклизации (схема 5).

Схема 5

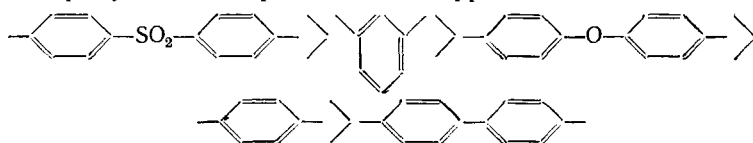


В работе [79] поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот (янтарной, азелаиновой, адипиновой, себаиновой, *изо*- и терефталевой) с 3,5-гексадин-1,6-диолами синтезированы полиэфиры, содержащие в цепи сопряженные диацетиленовые группировки, и изучено их фотохимическое и термическое поведение. Описано получение эпоксидных смол, содержащих концевые этинические группы, путем взаимодействия эпоксидных олигомеров с аминифенилацетиленом [80]. Смолы отверждались при 250° С с образованием ударопрочных термостойких полимеров.

2. Полиамиды

Аналогично ароматическим полиэфирам низкотемпературной поликонденсацией диаминов с дихлорангидридом 2,2'-диод-4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты или смесью его с дихлорангидридом 4,4'-дифенилдикарбоновой кислоты в ДМФА и дальнейшей обработкой иодсодержащих полиамидов избытком фенилацетиленида меди получены ароматические полиамиды [81] с боковыми фенилэтинильными группами. Большинство таких полиамидов растворимо в ДМФА, имело температуру

размягчения в интервале 177–247° С и потери массы, равные 1,1–3,9% при 300° С в течение 3 суток. Установлено, что растворимость полиамидов с одинаковым строением кислотной части молекулы понижается в следующем ряду диаминоароматических фрагментов:

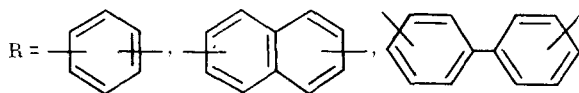


Аналогично полиэфирам, эти полиамиды способны отверждаться по механизму внутримолекулярной циклизации с образованием звеньев 9-фенилбензотрацена.

Конденсацией дихлорангидридов *изо*- и *терефталевой* кислот с 4,4'-диаминтоланом в ДМФА, содержащем LiCl, получены полиамиды с толановыми фрагментами [82]. Полиизофталамиды растворимы в ДМФА и N-метилпирролидоне с добавкой LiCl, политерефталамиды растворяются в серной и метилсерной кислотах. По данным ТГА, температура начала термического разложения у этих полимеров составляет 445–470° С на воздухе и 490–530° С в инертной атмосфере.

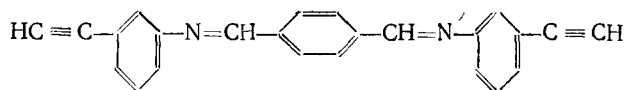
3. Полимерные основания Шиффа

Реакцией ароматических альдегидов с ароматическими диаминами и дальнейшей обработкой продукта реакции аминоарилацетиленом получают олигоимины с концевыми ацетиленовыми группами [83] следующего строения:



Полученные олигомеры растворимы в галогенированных растворителях. При нагревании они способны отверждаться. Так, олигоимин, полученный на основе изофталальдегида, 1,3-*бис*-(3-аминофенокси)бензола и 3-аминофенилацетилена, имеет температуру размягчения 40–45° С, при нагревании до 150° С в отсутствие воздуха в течение 16 ч он образует жесткий материал с температурой стеклования ($T_{\text{ст}}$) 230–260° С, термостабильный до 350° С.

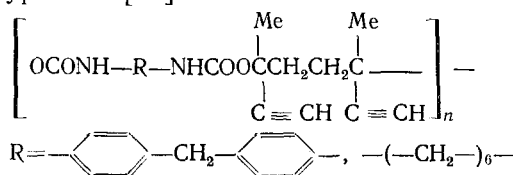
Аналогичные олигомеры были получены взаимодействием 3-аминофенилацетилена с *терефталевым* диальдегидом [84], в частности, выделен продукт следующего строения:



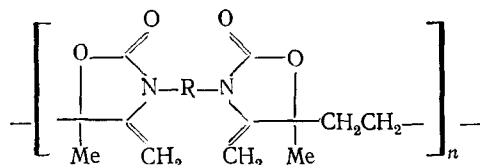
с т. пл. 136–139° С.

4. Полиуретаны

Поликонденсацией 4,4'-диизоцианатодифенилметана и гексаметилендиизоцианта с 3,6-диметиллоктадиин-1,7-диолам-3,6 получены ацетиленсодержащие полиуретаны [85]



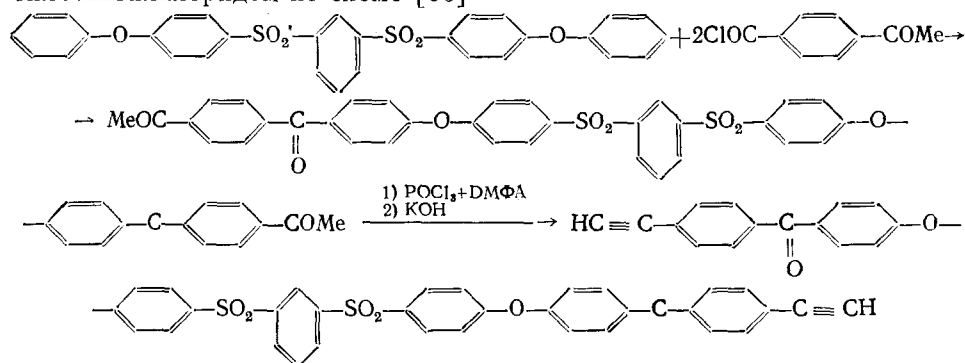
растворимые в органических растворителях и образующие прозрачные пленки. Полимеры имеют вязкость $\eta_{\text{лог}}=0,4-0,54$ (30° С, ДМФА), $T_{\text{ст}}=135$ и 54° С и температуру 10%-ной потери массы 260 и 175° С соответственно. При нагревании растворов полиуретанов в ДМФА происходит внутримолекулярная циклизация с образованием соответствующих полиоксазолидонов:



Полученные полимеры характеризуются более высокими значениями $T_{\text{ст}}$ (170–175° С) и температурой 10%-ной потери массы (390–410° С).

5. Полисульфоны

Полисульфоны с концевыми ацетиленовыми группами получены взаимодействием 1,3-бис-(4-феноксифенолсульфонил)бензола с 4-ацетилбензоилхлоридом по схеме [86]



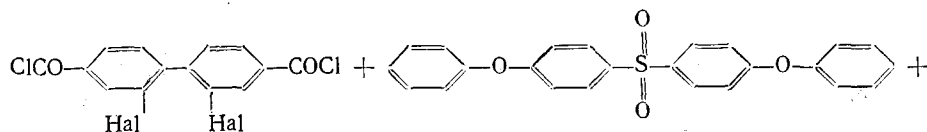
Этот бис-ацетиленовый олигомер представляет собой относительно низкоплавкое твердое вещество, растворимое в обычных органических растворителях: хлороформе, диоксане и ТГФ. Отверждение проводилось в азоте при 300° С. Авторы [86] предполагают, что отверждение происходит по механизму полициклотримеризации с образованием полимеров типа полифениленов. Отвержденные продукты обладают высокими температурами стеклования и хорошей термоокислительной устойчивостью. Потери массы при 300° С в атмосфере циркулирующего воздуха в течение 5 суток составляли 4–6 масс. %.

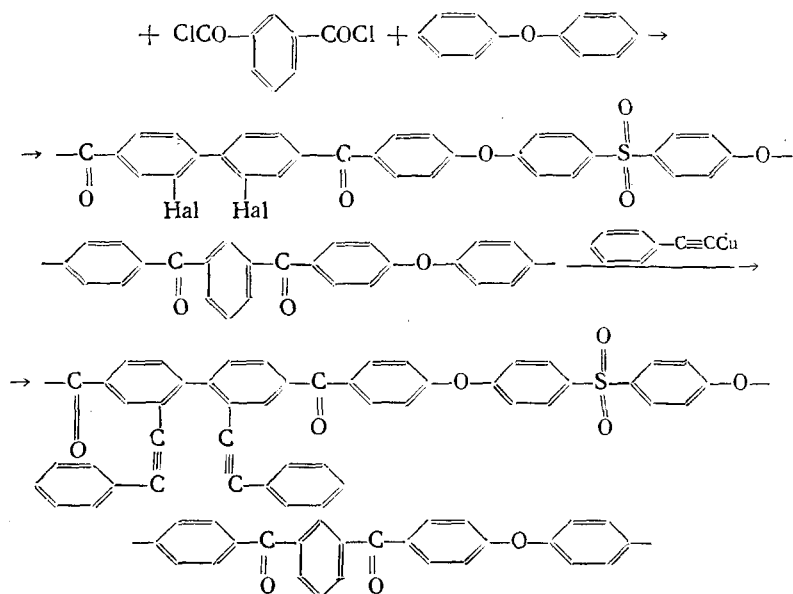
Подробно вопрос о синтезе и свойствах полисульфонов с ацетиленовыми группами рассмотрен в обзоре [19]. Здесь же отметим, что возможен синтез полисульфона с боковой ацетиленовой группой [87] по схеме 6.

Полимеры растворимы в ДМФА, имеют $\eta_{\text{лог}}=0,23-0,43$ и $T_{\text{разм}}=185-225^\circ\text{С}$. После отверждения в присутствии хлорида палладия в азоте при 210 и 285° С они теряли растворимость и не размягчались вплоть до 300° С. По данным ТГА, они термостабильны в инертной атмосфере до 550° С, термоокислительную устойчивость сохраняют до 250° С.

Для отверждения сульфоновых олигомеров использовали также реакцию внутримолекулярной циклизации производных 2,2'-бис-(фенилэтинил)дифенила [88–92]. Олигомеры получали по схеме 7.

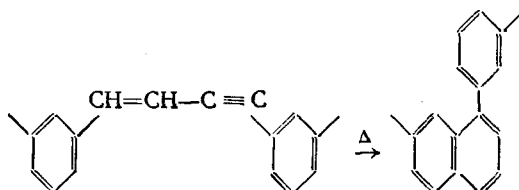
Схема 7





После отверждения полученных полимеров в инертной атмосфере при 280°C в течение 24 ч возрастает термоокислительная устойчивость, потери массы при 300°C составляют на воздухе 1–2 масс.% (по сравнению с 6–7 масс.% для неотвержденного полимера).

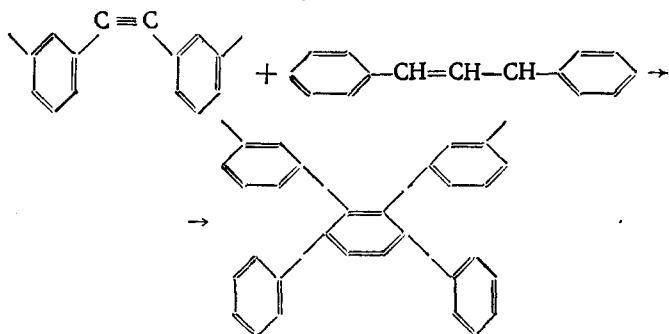
Для осуществления внутримолекулярной циклизации были получены полисульфоны, содержащие в полимерной цепи ениновую группировку [93–95]:



Последняя при термообработке переходила в фенилнафталиновую, при этом происходило отверждение полисульфона. Такие полимеры обладают фоточувствительностью, однако после отверждения они становятся очень хрупкими.

Для отверждения полисульфонов была использована также реакция Дильса – Альдера [96]. Полисульфоны, содержащие толановые группировки, обрабатывали 1,4-дифенилбутadiеном по схеме 8.

Схема 8



Из других классов полимеров можно отметить ацетиленсодержащие фосфазеновые сополимеры [97], полученные обработкой полидихлорфосфазена пропаргиловым спиртом.

Схема 6

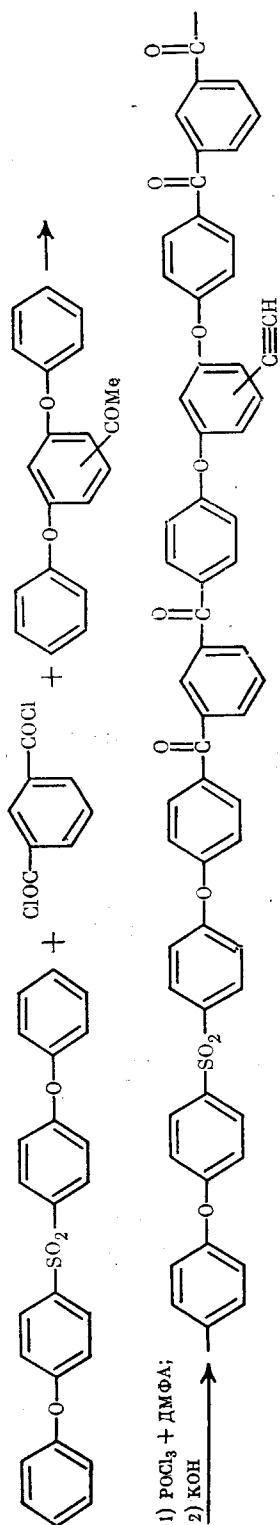
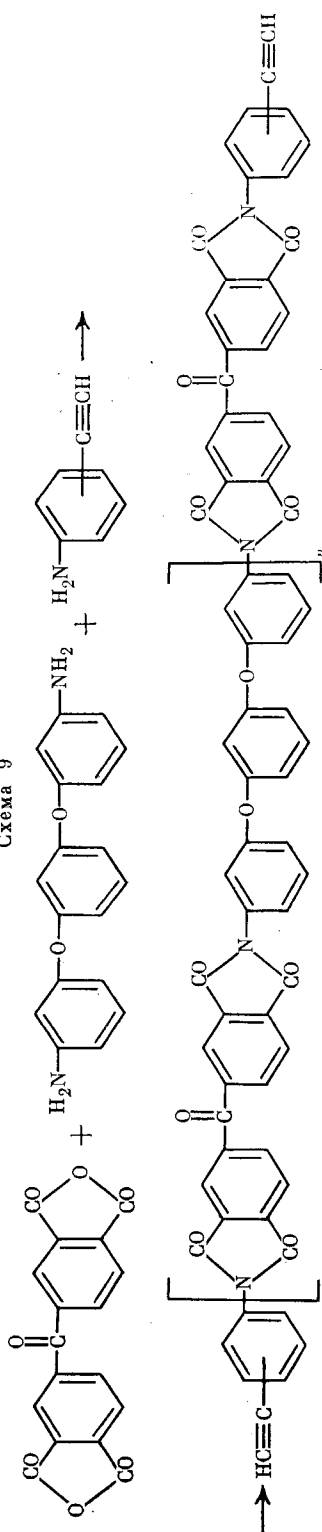


Схема 9



IV. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОЛИГОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ

В ряду гетероциклических полимеров, содержащих ацетиленовые группы, получены полиимиды, полибензоксазолы, полифенилтриазины и полифенилхиноксалины.

1. Полиимиды

Полиимиды с концевыми этинильными группами описаны в ряде работ [19, 82, 98–103]. Их получают соконденсацией ароматических диаминов, например 1,3-бис-3-аминофеноксibenзола, с ароматическими диангидридами тетракарбоновых кислот, например бензофенонтетракарбоновой кислоты, и аминофенилацетиленов или этинилангидридом ароматической дикарбоновой кислоты двухстадийным методом по схеме 9.

Термические и механические характеристики полиимидов приведены в работе [19]. Следует отметить, что температура стеклования отвержденных полиимидов достаточно высока (до 340°С) и зависит от режима последующего (окончательного) отверждения. Графитонаполненные пластики на полиимидном связующем хорошо сохраняют прочность при высоких температурах.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии [98] показывают двухстадийный характер отверждения ацетиленсодержащих полиимидов. Сначала, как предполагают, образуются (при 200°С) группировки $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-$, а на второй стадии (при 240–260°С) происходит

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ -\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}- \end{array}$

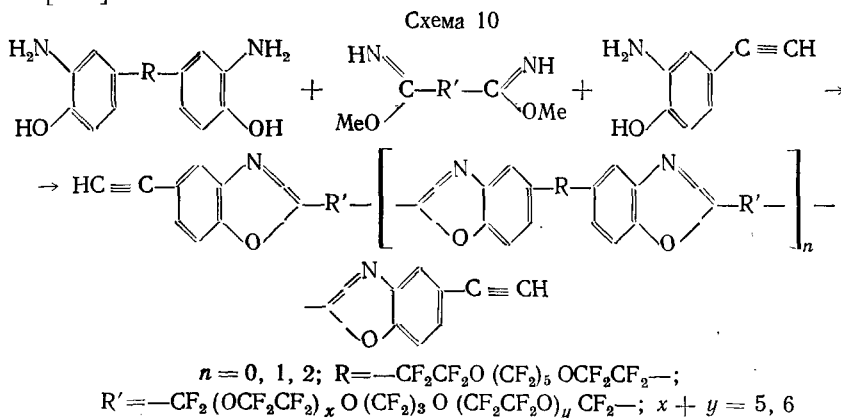
присоединение третьей группы, которое сопровождается образованием бензольного ядра.

Для синтеза полиимидов с концевыми ацетиленовыми группами можно использовать диалкиловые эфиры тетракарбоновых кислот вместо диангидридов [99], а в качестве этинильной компоненты можно применять пропаргиловый эфир аминокислоты [102].

Реакцией диангидрида бензофенонтетракарбоновой кислоты с ароматическими триаминами и дальнейшей имидизацией амидокислоты под действием аминофенилацетилена получены разветвленные олигоимиды [103], содержащие концевые этинильные группы. Описана методика введения в цепь полиимида этинильной группы при взаимодействии диаминотолана с диангидридом пиромеллитовой кислоты [82].

2. Полибензоксазолы

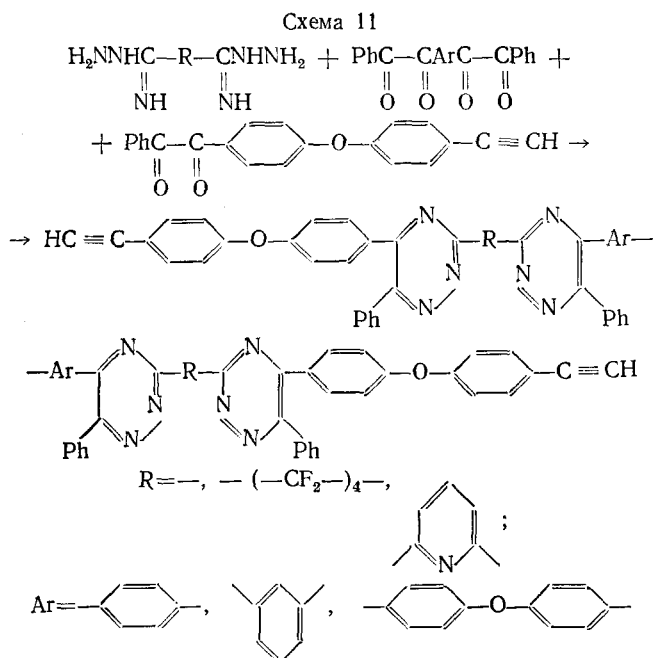
Дибензоксазолные олигомеры с фторуглеродными эфирными связями и концевыми ацетиленовыми группами были синтезированы по схеме 10 [104].



Полученные полимеры имели температуру стеклования от –61 до –56°С, отверждались по концевым ацетиленовым группам при 180–200°С и в отвержденном состоянии начинали разрушаться на воздухе при 375–400°С.

3. Полифенилтриазины

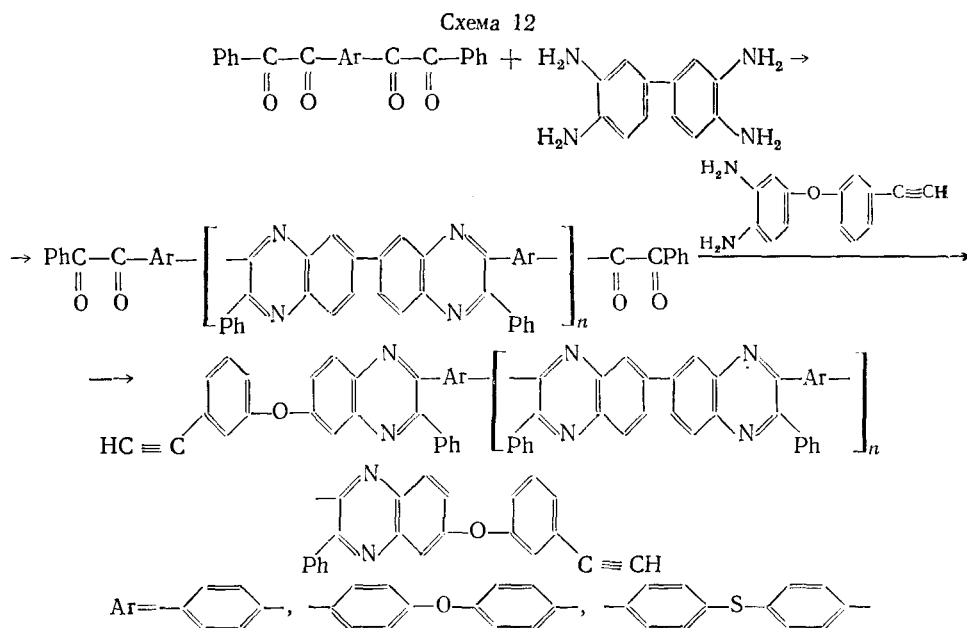
Олигофенил-1,2,4-триазины, содержащие концевые ацетиленовые группы, получены реакцией *бис*-амидразонов, *бис*-бензолов и 4-(4-этилфенокси)бензила по схеме 11 [105].



Эти полимеры обладают высокой термоокислительной устойчивостью и показали перспективность применения в качестве связующих.

4. Полифенилхиноксалины

Полифенилхиноксалины, содержащие концевые этинильные группы, получены двухстадийным методом по схеме 12 [106, 107].



Как видно из схемы 12, сначала синтезировали олигомеры с бензильными концевыми группами реакцией диаминобензидина с избытком ароматического дибензила, а затем в реакционную смесь добавляли ра-

створ 3-(3,4-диаминофенокси)фенилацетилена. Полимер растворяется в ТГФ, хлороформе, диоксане, хлористом метиле; его сшивание по концевым ацетиленовым группам по данным ДСК происходит в интервале температур 200—275° С; потери массы на воздухе начинаются при 300° С, а в вакууме при 465° С.

Эта и другие реакции получения полифенилхиноксалинов и их свойства описаны подробно в обзоре [19], и здесь мы отметим лишь некоторые из них. Возможен синтез полифенилхиноксалинов, содержащих 2,2'-(фенилэтинил)дифенильные группировки, которые способны при термической или радиационной обработке к образованию (путем внутримолекулярной циклизации) фрагментов 9-фенилдибензантрацена [108]. Полученные полимеры имели вязкость 5%-ного раствора в хлороформе при 30° С, равную $\eta_{\text{вн}} = 0,18-0,3$; молекулярный вес от 15000 до 17200 и $T_{\text{ст}} = 215-330^\circ \text{С}$. После отверждения (при 245—320° С в азоте) полимеры теряли растворимость в H_2SO_4 , что указывает на протекание межмолекулярного сшивания.

С целью понижения $T_{\text{ст}}$ олигомерных полифенилхиноксалинов с концевыми этинильными группами, увеличения текучести их расплавов и уменьшения времени отверждения были применены низкомолекулярные реакционноспособные пластификаторы: 6-(3-этинилфенокси)-3-[4-(3-этинилфенокси)фенил]-2-фенилхиноксалин [109], 1-фенокси-3-(3-этинилфенокси)бензол и 1,3-бис-(3-этинилфенокси)бензол [110]. Полифенилхиноксалины с добавкой пластификатора имели $T_{\text{ст}} = 100^\circ \text{С}$, меньшую вязкость расплава, температуру и время отверждения.

V. ОТВЕРЖДЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

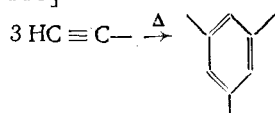
По мнению авторов данного обзора, дальнейший прогресс в области химии полимеров с ацетиленовыми связями будет определяться не только синтезом новых полимеров, развитием и расширением сырьевой базы, но и разработкой методов, позволяющих обеспечить высокую степень завершенности протекания реакции по тройным связям и повысить избирательность реакции в отношении образования ароматических колец в трехмерной сетке при отверждении полимеров.

Однако в настоящее время в процессе отверждения полимеров, особенно жесткоцепных, имеющих высокую температуру стеклования, достигается лишь низкая степень образования ароматических колец, что не может не сказываться на термоокислительной устойчивости полимеров. Так, автор работы [111] методом ЯМР установил, что полиимиды с концевыми ацетиленовыми группами при отверждении превращают этинильные группы в ароматические ядра только на 30%, а остальные группы, по-видимому, образуют олефиновые фрагменты. Механизм реакций отверждения пока недостаточно ясен, и автор [111] указывает на возможность протекания нескольких различных реакций ацетиленовых групп при отверждении при повышенных температурах. Описаны некоторые реакции свободнорадикальной полимеризации. Пиролитическая циклотримеризация ацетилена в бензол или высшие ароматические соединения, возможно, протекает также с участием свободных радикалов. Возможна и ароматизация с превращением ацетиленосодержащих группировок в конденсированные ароматические фрагменты.

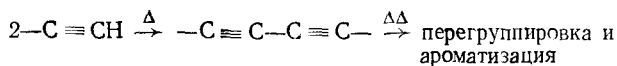
Таким образом, в процессах образования различных фрагментов при отверждении соединений с ацетиленовыми связями необходимо учитывать возможность проявления разноразветвленности, вообще характерной для высокомолекулярных соединений [112]. Ранее принцип разноразветвленности просматривался в оценке строения полифениленов, в которых основными структурами цепи являются одно-, двух- и трехзамещенные бензольные кольца (в различном соотношении), а также концевые остаточные этинильные группы и возможные дефектные полиеновые фрагменты. Изменением условий синтеза можно в определенных пределах влиять на строение образующегося полимера. Условия отверждения также могут влиять на характер образующихся фрагментов.

В работе [113] рассмотрены вопросы отверждения полимеров с концевыми ацетиленовыми группами. Полимеры, содержащие концевые ацетиленовые группы, отверждаются в результате следующих реакций:

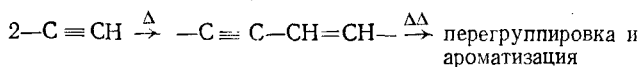
1) тримеризация [114, 115]



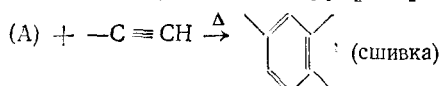
2) сочетание по Глазеру [116]



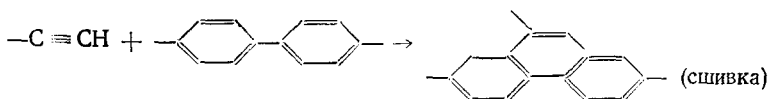
3) сочетание по Штраусу [117]



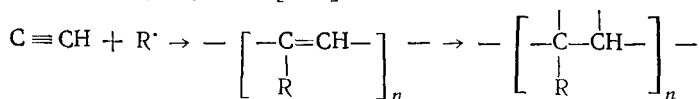
4) реакция Дильса — Альдера с участием продуктов (А), образующихся при сочетании по Штраусу и Глазеру [118]



5) реакция Дильса — Альдера в цепях полимера [118]



6) свободнорадикальная полимеризация с образованием линейных или разветвленных продуктов [118]

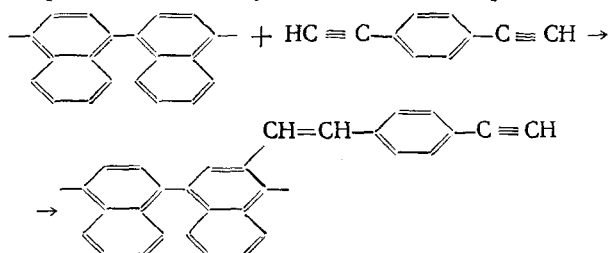


От условий отверждения полимера и от его характера (термическое, каталитическое) зависит глубина протекания процесса. Установлено [111], что термическое отверждение по тройным связям — наиболее удобный способ перевода олигомера в полимер трехмерного строения. Такое отверждение обычно проводится при температурах 180–250° С, при которых основная цепь полимера не подвергается деструкции; однако необходимо проводить затем окончательное отверждение при 300–350° С, так как термическое превращение ацетиленовых групп в ароматические ядра происходит при 250–300° С. Это относится к процессу получения термореактивного связующего на основе олигофениленов, разработанного в СССР под маркой «Реактофен» и в США под маркой «Н-смолы» [119].

Олигофенилены, полученные на основе диэтинилбензолов, применяются для изготовления изделий методами спекания, прессования, литья под давлением, экструзией. Эти пластики могут длительно работать при 315° С и кратковременно при 350° С [67, 104, 120]. Для увеличения текучести расплава и адгезии к наполнителям в смолы вводят низкомолекулярные ацетилены [105]. Получены антифрикционные материалы, состоящие из олигофениленов, *n*-диэтинилбензола и антифрикционных наполнителей и обладающие теплостойкостью до 380° [121].

Модификация олигомеров добавками низкомолекулярных ацетиленов находит широкое применение. Имеются патенты на тройные и четверные сополимеры, содержащие 25–75% полиацетилена, полученного окислительной дегидрополиконденсацией *n*- и *m*-диэтинилбензолов и дипропаргильовых эфиров фенолов, и 75–25% низкомолекулярных ацетиленов, в качестве которых используют 1,4-дифенилбутadiин, 1,3-бис(фенилбутadiинил)бензол и другие [122, 123]; сополимеры приме-

няются для получения графитовых волокон. Таким же способом модифицируют фенолформальдегидные смолы [124]. С использованием ароматических ацетиленов отверждают полимеры, не содержащие этинильных и других реакционноспособных групп. Так, олигофенилены, полученные окислительной дегидрополиконденсацией бензола, нафталина и антрацена, отверждают с помощью *n*-диэтинилбензола при 100–280° С [125, 126]; при этом образуются нерастворимые и неплавкие продукты почти с количественным выходом. При изучении продуктов реакции отверждения при малых степенях конверсии методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, а также на основе исследования молекулярно-массового распределения предложена следующая схема отверждения:



Полифенилены могут быть использованы в виде композиций для изготовления сопел ракет, в качестве абляционных материалов, в композиции с углеродными волокнами — для изготовления лопаток турбин и других конструкций, которые могут длительно работать при высоких температурах и отличаются высокой абразивной стойкостью. Вследствие хороших электрических, физических и химических характеристик эти полимеры перспективны для изготовления работающих при высоких температурах электроизоляторов, защитных покрытий, футеровочных материалов, фильтров, в виде композиций с металлами, асбестом, стекло- и углеродными волокнами [65].

Для полиимидов с концевыми ацетиленовыми группами в работах [98, 99] показана перспективность применения в качестве связующих для угле- и стеклопластиков. Полифенилхиноксалины пригодны для получения адгезионных материалов [127], полисульфоны способны образовывать пленки, сохраняющие прочность и гибкость после отверждения [92]. Полимерные основания Шиффа [83] являются хорошими лаковыми покрытиями и пропиточными материалами и могут быть использованы для получения полупроводниковых и электропроводящих материалов.

* *
*

Рассмотренные в обзоре проблемы использования ацетиленовых соединений в синтезе и химической модификации полимеров в настоящее время являются весьма актуальными и перспективными как с точки зрения получения на их основе традиционных полимеров с более высокими эксплуатационными характеристиками, так и для получения материалов с принципиально новыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alexander H. Ber., 1899, В. 32, S. 2381.
2. Коршак В. В., Полякова А. М., Сучкова М. Д. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, с. 1248.
3. Коршак В. В., Полякова А. М., Сучкова М. Д. Там же, 1962, т. 4, с. 486.
4. Баркалов И. М., Гольданский В. И., Котова М. М., Кузьмина С. С. Там же, 1963, т. 5, с. 373.
5. Берлин А. А. Хим. пром-сть, 1960, № 5, с. 23.
6. Коршак В. В., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, с. 793.
7. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965, с. 204.
8. Котляревский И. Л., Шварценберг М. С., Андриевский В. Н., Круглов Б. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, с. 2032.

9. Кудрявцев Ю. П., Варфоломеева О. Б., Литовченко Г. Д., Сладков А. М. Там же, 1983, с. 195.
10. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Высокомолек. соед., 1972, т. 14Б, с. 886.
11. Коршак В. В. Там же, 1974, т. 16А, с. 926.
12. Григорьева Л. Г., Сергеев В. А., Шитиков В. К., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 1488.
13. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Колесов В. С., Гавриленко В. В., Коршак В. В. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 777.
14. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 899.
15. Sergeev V. A., Shitikov V. K., Chernomordik Y. A., Korshak V. V. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1975, v 16, p. 329.
16. Душек К., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 1308.
17. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Алаев С. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 1645.
18. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1944.
19. Hergenrother P. M. J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., 1980, v. 19, p. 1.
20. Sergeev V. A., Shitikov V. K., Chernomordik Y. A., Korshak V. V. Appl. Polymer Symp., 1975, № 26, p. 237.
21. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Ивынцев А. А. Высокомолек. соед., 1973, т. 15Б, с. 121.
22. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А., Пучин А. Г. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 347.
23. Stille J. K., Noren G. K. J. Polym. Sci., 1969, B, v. 7, p. 525.
24. Noren G. K., Stille J. K. Macromol. Rev., 1971, v. 5, p. 385.
25. Stille J. K., Gilliams Y. Macromolecules, 1971, v. 4, p. 515.
26. Hubert A. J., Dale J. J. Chem. Soc., 1965, p. 3160.
27. Reppe W., Schlichting O., Klager K., Toepel T. Апп. Chim., 1940, В. 560, S. 3.
28. Reppe W., Schweckendik W. J. Ibid., 1948, В. 560, S. 104.
29. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Григорьева Л. Г. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1842.
30. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Панкратов В. А. Там же, 1979, т. 48, с. 148.
31. Алаев С. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1979, с. 113.
32. Сапожников В. Н., Камелова Г. П., Кипарисова Е. Г., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Тезисы докл. Всесоюзн. конф. по термодинамике органических соединений. Горький, 1973, с. 70.
33. Корякин В. В., Сапожников В. Н., Рабинович И. Б. Тр. Горьковского гос. ун-та по химии и химической технологии, 1977, т. 2, с. 147.
34. Dusek K., Sergeev V. A., Chernomordik Y. A., Korshak V. V. XIV. Microsymposium on Networks. Prague, 1974, с. В-3.
35. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Курапов А. С., Алаев С. Б. Тезисы докл. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Ташкент, 1978, т. 2, с. 193.
36. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Курапов А. С., Алаев С. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2525.
37. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Буланова Н. В., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 368.
38. Лебедев Н. Н., Сергеев В. А., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Шиховцев С. Б., Черномордик Ю. А., Коршак В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1668.
39. Сергеев В. А., Алаев С. Б., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 219.
40. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Лиознов Б. С., Коршак В. В. Там же, 1977, т. 19Б, с. 216.
41. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Курапов А. С., Коршак В. В. Там же, 1979, т. 21Б, с. 546.
42. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Харас Е. Я., Журавлева И. В., Коршак В. В. Там же, 1977, т. 19А, с. 1082.
43. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Там же, 1977, т. 19Б, с. 493.
44. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Буланова Н. В., Муковнина Г. В., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Коршак В. В. Там же, 1981, т. 23Б, с. 545.
45. Gordon M., Malkolm G. N. Proc. Roy. Soc., 1966, v. A295, p. 29.
46. Gordon M. Ibid., 1962, v. A268, p. 240.
47. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Курапов А. С., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1980, т. 22Б, с. 772.
48. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Толчинский Ю. И., Соколова Е. Б., Шебанова М. П., Коршак В. В. Там же, 1980, т. 22А, с. 2193.
49. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Куликова М. В., Чеснокова Е. А. Авт. свид. СССР 675889 (1977); Бюл. изобр., 1980, № 7, с. 315.
50. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В. Высокомолек. соед., 1981, т. 23Б, с. 177.
51. Коршак В. В., Сергеев В. А., Жданов А. А., Черномордик Ю. А., Завин Б. Г., Микаутидзе А. С., Лекишвили Н. Г. Авт. свид. СССР 852882 (1979); Бюл. изобр., 1981, № 29, с. 116.

52. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Данилова М. П. Высокомолек. соед., 1974, т. 16Б, с. 201.
53. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Данилова М. П. Авт. свид. СССР 383643 (1971); Бюл. изобр., 1973, № 23, с. 64.
54. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 780.
55. Hoover F. W., Webster O. W., Handy C. T. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 2234.
56. Chini P., De Venuto G., Salvatori T., De Malde M. Chimica e Industria (Milan), 1964, v. 46, p. 1049.
57. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Алаев С. Б., Коган А. С., Мушый Р. Я., Новикова Н. Т., Быкова С. С., Ковалев А. Д., Ковынев В. П., Лахманчук Л. С., Мисурев В. И., Самойленко М. В. Авт. свид. СССР 523118 (1974); Бюл. изобр., 1976, № 28, с. 67.
58. Сергеев В. А., Ионова Е. А., Черномордик Ю. А., Кузьмина Н. И., Коршак В. В. Пластич. массы, 1980, № 2, с. 19.
59. Олейник А. В., Корякина Л. Н., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Высокомолек. соед., 1977, т. 19Б, с. 48.
60. Треушников В. М., Кудрявцева Т. В., Олейник А. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. Там же, 1980, т. 22А, с. 830.
61. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Коршак В. В. Там же, 1977, т. 19Б, с. 476.
62. Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Курапов А. С., Коршак В. В. Там же, 1981, т. 23Б, с. 549.
63. Сергеев В. А., Жданов А. А., Черномордик Ю. А., Завин Б. Г., Лекишвили Н. Г., Микаутидзе А. С., Коршак В. В. Там же, 1981, т. 23А, с. 1581.
64. Коршак В. В., Сергеев В. А., Кочеткова Н. С., Черномордик Ю. А., Леонова Е. В., Курапов А. С. Авт. свид. СССР 1002303 (1981); Бюл. изобр., 1983, № 9, с. 78.
65. Chalk A. J., Gilbert A. R. Пат. США 4108942 (1977); РЖХим., 1979, 11С202.
66. Chalk A. J., Gilbert A. R. J. Polym. Sci., 1972, A-1, v. 10, p. 2033.
67. Jabloner H. J., Cessna L. C. Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1976, v. 17, p. 169.
68. D'Alelio G. F., Evers R. C. J. Polym. Sci., 1967, A-1, v. 5, p. 813.
69. L'Alelio G. F., Evers R. C. Ibid., 1967, A-1, v. 5, p. 999.
70. Hoffend T. R. Ibid., 1967, A-1, v. 5, p. 1245.
71. Kaneko Z., Hagihara N. J. Polym. Sci. Letters, 1971, v. 9, p. 275.
72. Ratto J. J., Dyness P. J., Hamermesh C. L. J. Polym. Sci., 1980, A-1, v. 18, p. 1035.
73. Pickard J., Jones F. G. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1978, v. 19, p. 591.
74. Picklesimer L. G. Пат. США 4226800 (1980); С. А., 1981, т. 94, 31283.
75. Гусарова Е. Б., Шерле А. И., Сельская О. Г., Берлин А. А. Кинетика и механизм физико-химических процессов. Черногловка, 1981, с. 112.
76. Берлин А. А., Гусарова Е. Б., Кефели Т. Я., Филипповская Ю. М., Шерле А. И. Авт. свид. СССР 777044 (1978); Бюл. изобр., 1980, № 41, с. 91.
77. Woo E. P. Пат. США 4421.895 (1980); РЖХим., 1981, 10С329.
78. Chen P. Y., Marvel C. S. J. Polym. Sci., 1981, A-1, v. 19, p. 619.
79. Patil A. O., Desapande D. D., Talwar S. S., Biswas A. B. Ibid., 1981, A-1, v. 19, p. 1155.
80. Bilow N. Пат. США 4183869 (1980); РЖХим., 1980, 16С290.
81. Sankaran V., Lin S.-C., Marvel C. S. J. Polym. Sci., 1980, A-1, v. 18, p. 495.
82. Inoue Kasuto, Imai Yoshio. J. Polym. Sci., 1976, A-1, v. 14, p. 1599.
83. Bilow N., Austin W. B. Пат. США 4180649 (1979); РЖХим., 1980, 11С259.
84. Bilow N. Пат. США 4178430 (1979); РЖХим., 1980, 14С363.
85. Harris F. N., Gupta P. K. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1981, v. 22, p. 25.
86. Kellman R., Marvel C. S. J. Polym. Sci., 1976, A-1, v. 14, p. 2033.
87. Samun C., Marvel C. S. Ibid., 1975, A-1, v. 13, p. 1095.
88. Frentzel R. L., Marvel C. S. Ibid., 1979, A-1, v. 17, p. 1073.
89. Marvel C. S., Frentzel R. L. Пат. США 4252937 (1981); РЖХим., 1981, 17С381.
90. Lin S.-C., Marvel C. S. J. Polym. Sci., 1979, A-1, v. 17, p. 2337.
91. Banihashemi A., Marvel C. S. Ibid., 1977, A-1, v. 5, p. 2667.
92. Somers A., Marvel C. S. Ibid., 1980, A-1, v. 18, p. 1511.
93. Reinhardt B. A., Arnold F. E. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1979, v. 20, p. 211.
94. Arnold F. E., Reinhardt B. A. Пат. США 4178428 (1979); РЖХим., 1980, 14С407.
95. Reinhardt B. A., Arnold F. E. J. Polym. Sci., 1981, A-1, v. 19, p. 271.
96. Sankaran V., Marvel C. S. Ibid., 1980, A-1, v. 18, p. 1821.
97. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. США 4247679 (1981); РЖХим., 1981, 17С402.
98. Bilow N., Landis A. L. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1978, v. 19, p. 23.
99. Antonoplos P. A., Bertino C. D., Heilman W. J. Пат. США, 956708 (1980); РЖХим., 1981, 18С448.
100. Bilow N., Landis A. L., Miller L. J. Пат. США 3845018 (1974); РЖХим., 1975, 19С284.
101. Bilow N., Landis A. L. Пат. США 3879349 (1975); РЖХим., 1976, 3С355.
102. Chow W. Y., Thakaberry S. P. Пат. США 4206107 (1980); С. А., 1980, v. 93, 151130.

103. Chow W. Y., Heilman W. J. Пат. США 4251417 (1981); РЖХим., 1981, 16С391.
104. Evers R. C., Moore G. J. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1981, v. 22, p. 7.
105. Hergenrother P. M. Macromolecules, 1978, v. 11, p. 332.
106. Kovar R. F., Ehlers F. L., Arnold F. E. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1975, v. 16, p. 246.
107. Kovar R. F., Ehlers F. L., Arnold F. E. J. Polym. Sci., 1977, A-1, v. 15, p. 1081.
108. Hedberg F. L., Arnold F. E. Ibid., 1976, A-1, v. 14, p. 2607.
109. Hedberg F. L., Arnold F. E. J. Appl. Polym. Chem., 1979, v. 24, p. 763.
110. Reinhardt B. A., Jones W. A., Helminiak T. E., Arnold F. E. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Polym. Chem. Div., 1981, v. 22, p. 100.
111. Baise A. J. J. Polym. Sci., 1983, A-1, v. 21, p. 67.
112. Коршак В. В. Разпознаваемость полимеров. М.: Наука, 1977.
113. Kovar R. F., Ehlers F. L., Arnold F. E. J. Polym. Sci., 1977, A-1, v. 15, p. 1081.
114. Landis A. L., Bilow N., Boschan R. H., Lawrence R. E., Aponyi T. J. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 1974, v. 15, p. 533.
115. Landis A. L., Bilow N., Boschan R. H., Lawrence R. E., Aponyi T. J. Ibid., 1974, v. 15, p. 537.
116. Glaser C. Ann., 1870, B. 137, S. 154.
117. Strauss F. Ibid., B. 342, S. 190, 1905.
118. Chemistry of Acetylenes/Ed. by H. G. Viehe. New York, Dekker, 1969.
119. Elias H. G. Polymer News, 1976, v. 3, p. 129.
120. Vincent D. N. J. Macromol. Sci., 1969, A, v. 3, p. 486.
121. Коршак В. В., Грибова И. А., Криснов А. П., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Гуреева Г. И. Авт. свид. СССР 493484 (1973): Бюл. изобр., 1975, № 44, с. 60.
122. White Dwain M. Пат. США 3821153 (1974); РЖХим., 1975, 8Т66.
123. White Dwain M. Пат. США 4020265 (1977); РЖХим., 1978, 2С267.
124. Del Nero J. H. Пат. США 3931093 (1976); РЖХим., 1976, 18Т94.
125. Берлин А. А., Скачкова В. К., Григоровская В. А., Кузаев А. Н., Никитаев А. Т., Некапелов В. М. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 2045.
126. Берлин А. А., Вонсяцкий В. А., Лиогонький Б. И. Докл. АН СССР, 1962, т. 144, с. 1316.
127. Maximovich M. G., Lockerby S. C., Arnold F. E., Kovar R. F. Adhes. Age, 1977, v. 20, № 10, p. 40; «Термостойкие пластики», 1978, № 36, 6.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва