

УДК 541.64 : 678.745.3

РЕАКЦИИ НИТРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Зильберман Е. Н.

Обзор посвящен химическим аспектам реакций полиакрилонитрила и родственных полимеров, основанных на взаимодействии $C \equiv N$ -групп, полимераналогичным превращениям полинитрилов под действием воды, спиртов, карбоновых кислот, азотсодержащих органических оснований, сероводорода и других нуклеофильных реагентов, взаимодействию полинитрилов с электрофильными реагентами. Выявлены реакции, известные для полимеров, но не протекающие с мононитрилами, и такие реакции, механизмы которых в случае поли- и мононитрилов различны. Обзор охватывает литературу за последние 15 лет.

Библиография — 143 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| I. Введение | 62 |
| II. Внутри- и межмолекулярные реакции CN-групп | 63 |
| III. Гидратация и гидролиз | 66 |
| IV. Прочие электрофильные реакции | 69 |
| V. Нуклеофильные и другие реакции | 72 |

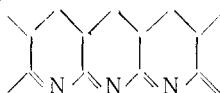
I. ВВЕДЕНИЕ

Ввиду высокой и разнообразной реакционной способности циангруппы, свойства нитрилсодержащих полимеров можно сравнительно легко модифицировать путем обработки этих полимеров многими реагентами. Ряд реакций полинитрилов, и в первую очередь реакций, основанные на гидролизе полиакрилонитрила (ПАН), находят широкое применение в промышленности. Реакции нитрилсодержащих полимеров рассмотрены в монографиях [1, 2], охватывающих литературу по 1967—1970 гг. Вместе с тем, за последующие годы в области химических превращений высокомолекулярных соединений, содержащих нитрильные группы, выполнено большое число принципиально важных исследований. Настоящий обзор составлен, главным образом, на основе публикаций, появившихся за это время. Из более старых работ, как правило, использованы лишь важные исследования, не нашедшие отражения в книгах [1, 2]. Нами не рассматриваются работы по внутримолекулярным реакциям нитрильной группы с другими функциональными группами, приводящим к образованию гетероциклов, поскольку этим реакциям, используемым в частности, для получения термостойких полимеров («полигетероариленинов»), посвящен недавно появившийся обзор [3].

Как известно, в полимерах, в состав которых входят блоки, состоящие из нитрилсодержащих звеньев, при термическом воздействии происходит полимеризация по CN-группам с получением полиазометинов (азаполиенов). Такая полимеризация может протекать одновременно с полимераналогичными реакциями полинитрилов, и, как будет показано ниже, в ряде случаев она предшествует другим превращениям макромолекул. Предлагаемый обзор начинается с рассмотрения влияния различных реагентов и функциональных групп (имеющихся в исходных полимерах или образующихся в ходе термолиза) на полимеризацию по CN-группам. При этом в обзор не включены многочисленные работы по азаполиенам, не касающиеся химической природы наблюдаемых превращений, работы по термолизу CN-содержащих полимеров при температурах выше 200—300°С, а также работы по исследованию летучих продуктов, образующихся при термической деструкции нитрилсодержащих полимеров.

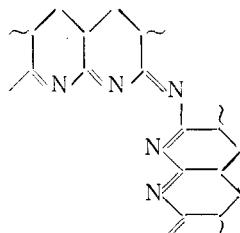
II. ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ СН-ГРУПП

При нагревании (100—200° С) полимеров, богатых звенями акрилонитрила и метакрилонитрила, происходит внутримолекулярное взаимодействие соседних нитрильных групп с образованием участков лестничного строения, например:

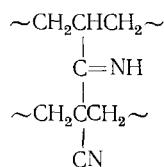


Эта реакция [1, 2, 4, 5] продолжает привлекать большое внимание, главным образом, в связи с тем, что она лежит в основе деструкции нитрильных волокон, сопровождающей их окрашиванием, а также ввиду того, что полимеризация по CN-группам ПАН представляет собой первую стадию формирования углеродных волокон.

При термической обработке ПАН помимо внутримолекулярных превращений, очевидно, происходит также межмолекулярное взаимодействие CN-групп, приводящее к сшиванию полимерных цепочек [6, 7]:



Участки, состоящие из конденсированных колец, относительно коротки. Они образуются не более, чем из 3—5 соседних звеньев, что, по-видимому, связано с атактическим строением ПАН [6, 8—11]. В результате межмолекулярного взаимодействия образуются не только N—C-связи, как показано выше, но и C—C-связи:



Структурирование макромолекул в ходе полимеризации обусловливает нерастворимость получаемых продуктов. Лестничный полимер на основе полиметакрилонитрила (ПМАН) после полимеризации по CN-группам остается растворимым в некоторых растворителях. Это связано с тем, что в ПМАН нет относительно подвижных α -водородных атомов, в случае ПАН ответственных за образование межмолекулярных C—C-связей; стерические факторы также препятствуют межмолекулярному взаимодействию [1]. При нагревании CN-содержащих полимеров до 200—250° и выше становятся более интенсивными другие процессы, протекающие одновременно со структурированием — разрыв полимерных цепочек и выделение летучих продуктов деструкции, а в результате дегидрирования или окислительного дегидрирования происходит ароматизация конденсированных колец. В диметилсульфоксидном растворе цепи рвутся значительно легче, чем при нагревании полимера в массе [12]. Однако наиболее медленной стадией в совокупности последовательных превращений ПАН и подобных полимеров является циклизация, т. е. скорость полимеризации по CN-группам определяет общую скорость процесса [13].

Наличие изотактических последовательностей в цепи ПАН создает наиболее благоприятные условия для образования полисопряженных систем. С увеличением содержания этих последовательностей растет также длина цепей сопряжения в ПАН, подвергшемся термической об-

работке [5, 14—16]. Существенную роль в кинетике превращений ПАН играет и конформация полимерной цепи [5].

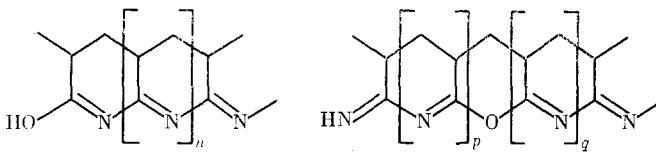
Обработка полимеров, имеющих в составе макромолекул блоки, состоящие из нитрилсодержащих звеньев, нуклеофильными реагентами или введение в макромолекулы этих полимеров функциональных групп с нуклеофильной способностью инициирует полимеризацию по CN-группам. Значительное ускорение образования полициклических структур при термолизе нитрилсодержащих полимеров достигается в присутствии карбоксильных групп [1, 17—26]. При добавке к ПАН замещенных уксусных кислот интенсивная полимеризация по CN-группам идет уже при 100°С и ускоряется по мере увеличения рК кислоты. Процесс ускоряется также хлористым водородом [27]. Более низкая начальная температура циклизации в сополимерах акрилонитрила и винилиденхлорида, чем в ПАН, по-видимому, объясняется действием хлористого водорода, выделяющегося при дегидрохлорировании сополимера [28]. Сильное окрашивание сополимеров с преобладающим содержанием CN-групп наблюдается при 85°С в присутствии бензольсульфокислоты [19]. Эффективным катализатором полимеризации является хлористый цинк [29].

Инициирующее действие на циклизацию и окрашивание оказывают производные кислот. В сополимерах акрилонитрила с эфирами акриловой и метакриловой кислот [30], винилацетатом [25—31], акриламидом [18, 32], акриламидоксимом [18], акролеином, а также с метилвинилкетоном [33], полимеризация по нитрильным группам протекает с большей скоростью и начинается при более низких температурах, чем в ПАН. Циклизация сополимеров, содержащих звенья метилакрилата или метилметакрилата, сопровождается элиминированием метанола. При наличии в ПАН небольшого количества акрилтиоамидных звеньев температура начала олигомеризации по CN-группам в инертной атмосфере снижается. В присутствии водного раствора амиака тиоамидные группы инициируют реакцию уже при 90° и более низких температурах. Найдены условия, в которых в результате частичной полимеризации по CN-группам в макромолекулах ПАН-волокна, содержащих CSNH₂-группы, получены волокна, обладающие высокой теплостойкостью и значительным модулем эластичности при повышенных температурах [34].

Инициаторами полимеризации являются фенолы [35], спирты [20, 21], имиды [1], а также алифатические амины [1, 17]. Показано, что при полимеризации CN-групп ПАН, инициируемой триалкиламиналами, при температуре кипения растворителя (диметилформамид, диметил-ацетамид) получаются сравнительно мало структурированные полимеры, растворимые в муравьиной кислоте. Значения характеристической вязкости полимеров увеличиваются при использовании фенолов в качестве сополиценторов [36]. Не исключено, что ускоряющее действие на циклизацию ПАН оказывают также кетиминные группы [17] и образующиеся в результате таутомерного превращения N-замещенных иминогрупп ($>\text{CH}-\overset{|}{\text{C}}=\text{N} \rightleftharpoons >\text{C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{NH}-$) аминогруппы в енаминах [24].

Полимеризация по CN-группам инициируется также гидроксидами [12, 37, 38], алкоголятами щелочных металлов [20, 39], и в том числе полимерными соединениями типа NaO(CH₂CH₂O)_nNa [38, 40], водным раствором соды [19], цианистым калием [41] и другими неорганическими щелочными реагентами. В присутствии оснований реакция идет уже при комнатной температуре. Инициаторы с основными свойствами способствуют протеканию и других реакций полинитрилов, и в частности, реакций, завершающихся разрывом цепи [37].

Установлено, что при нагревании ПАН в присутствии растворов гидроксидов щелочных металлов в диметилсульфокисиде образуются два типа сопряженных цепочек [42]:



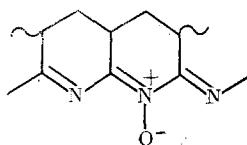
Под действием оловоорганических соединений (метоксида трибутилолова, диметоксида дибутилолова и др.) полимеризация по нитрильным группам ПАН и ПМАН происходит уже при 120° и 70° С соответственно [43].

Предполагалось [44], что полимеризация по CN-группам и окрашивание полимера инициируются β -кетонитрильными группировками, представляющими собой дефекты структуры ПАН. Однако позднее было показано, что эти группировки не оказывают существенного влияния на превращения ПАН [45].

Некоторыми авторами допускается свободнорадикальный механизм инициирования полимеризации по CN-группам [18, 27, 30, 46].

При отсутствии заметных количеств катализитически активных примесей или дефектов структуры полимеризации по CN-группам ПАН могут предшествовать внутримолекулярные реакции с участием нитрильной группы и α -водородного атома, продукты которых затем непосредственно инициируют полимеризацию [1, 11, 29]. Сравнительная устойчивость к полимеризации тщательно очищенных ПМАН, поли- α -фенилакрилонитрила и других нитрилсодержащих полимеров, в звеньях которых нет подвижных α -водородных атомов, подтверждает это предположение [29].

Уделяется значительное внимание влиянию кислорода воздуха на превращения ПАН [9, 22, 47, 48]. В настоящее время можно считать установленным, что в присутствии кислорода понижается температурный порог, выше которого происходят циклизация, ароматизация и структурирование ПАН [8, 22]. Под действием кислорода понижаются также температура начала дегидроцианирования, межмолекулярного перераспределения водорода с образованием аммиака, разрыва полимерных цепей [8, 48]. Кроме того, при взаимодействии с кислородом происходит окислительное дегидрирование ПАН [8]. Согласно [44] иминогруппы в сопряженных цепочках окисляются кислородом воздуха с получением хромофорных нитроногрупп, вследствие чего окраска полимеров становится более интенсивной:



При термоокислительной деструкции в макромолекулах ПАН появляются также карбонильные группы, которые могут образоваться и в результате гидролиза кетиминовых группировок [8, 12, 24, 44, 45, 49—51].

Поскольку полимеризация по нитрильным группам сопровождается окрашиванием полимера и ухудшением его растворимости, иногда может представить интерес использование реагентов-стабилизаторов, подавляющих эти процессы. Эффективными стабилизаторами ПАН оказались диснофилы (малеиновый ангидрид, акриламид и др.) [52, 53]. Действие этих веществ основано на реакции Дильтса — Альдера с цис-азадиеновыми участками полисопряженных цепочек [53], что приводит к разрыву цепи сопряжения (уменьшению интенсивности окраски) и в определенной степени, вероятно, также препятствует росту этой цепи. Следует считать, что диснофилы проявляют стабилизирующее действие в условиях термической обработки ПАН, но не оказывают влияния на окраску заряженного нагреветого и находившегося в контакте с воздухом полимера; они неэффективны также в случае, если термическая обработка сочетается с окислением полимера, катализируемым ионами некоторых

металлов. Это объясняется появлением в макромолекулах групп $=\overset{+}{N}-\overset{-}{O}$ (см. выше) [53, 54].

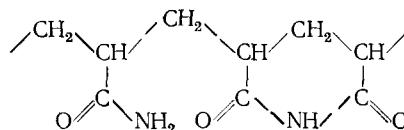
Температура начала полимеризации по CN-группам ПАН повышается и степень вовлечения этих групп в циклизацию уменьшается, если в состав макромолекул ввести небольшое количество инертных звеньев (стирола, метилстиролов, 2-винилпиридина), разделяющих полинитрильную цепочку на относительно короткие блоки [30]. Включение звеньев α -метилстирола в макромолекулы ПАН или сополимера акрилонитрила и винилацетата приводит к существенному повышению энергии активации начальной стадии термической деструкции полимеров [55].

Межмолекулярные реакции полимеризации по нитрильным группам и тримеризации с образованием *симм*-триазинов могут быть использованы для отверждения олигомеров и полимеров, в состав которых входят редкие (изолированные) CN-группы [3].

III. ГИДРАТАЦИЯ И ГИДРОЛИЗ

Гидратация и гидролиз нитрильных групп в полимерах, как и в низкомолекулярных соединениях [2], осуществляются, главным образом, в присутствии кислот или оснований.

Показано [56], что нитрильные группы ПАН под действием 75—95%-ной серной кислоты превращаются в амидные, имидные и карбоксильные группы. Строение продукта реакции и его свойства зависят от концентрации исходной H_2SO_4 и от других условий реакции [39]. В присутствии 70%-ной серной кислоты при комнатной температуре были получены отличающиеся высокой теплостойкостью полимеры, состоящие из звеньев акрилонитрила и акриламида. Нитрильные звенья в этих полимерах существуют в виде блоков. Полимеры, полученные из ПАН и 80—90%-ной серной кислоты, содержат 25—30% звеньев с амидными и 75—70% звеньев с имидными группами:



Получить из ПАН гомополимер акриламида не удалось ввиду того, что в присутствии серной кислоты амидные группы в 1,3-положениях легко участвуют в циклизации. Однако в сополимере акрилонитрила с изобутиленом состава 72:28, в котором средняя длина полиакрилонитрильных блоков равна ~ 3 , имидизация, в значительной степени подавляется; в присутствии 80%-ной серной кислоты осуществлено почти количественное превращение нитрильных групп в амидные [39].

Обработкой ПАН 65%-ной азотной кислотой при -8°C синтезирован полимер, состоящий в основном из звеньев акрилонитрила и акриламида [57], близкий по строению полимеру, полученному из ПАН и 70%-ной серной кислоты [39]. Нитрильные группы в ПАН гидратируются также при действии концентрированной соляной кислоты в диметилформамиде [58] и при длительном выдерживании в атмосфере хлористого водорода [59, 60].

Использование более разбавленной серной кислоты, чем указано выше, при взаимодействии с ПАН или сополимером акрилонитрила и изобутилена приводит к гидролизу нитрильных групп, т. е. к образованию карбоксильных групп [39, 61]. Из ПАН и 60%-ной H_2SO_4 при 95°C получены полимеры, частично или полностью растворимые в водных растворах щелочи. Показано, что карбоксильные группы ускоряют гидролиз соседних нитрильных групп [39]. Согласно [61] ПАН с повышенной изотактичностью в условиях сернокислотного гидролиза подвергается рацемизации: в полученном продукте содержание изо- и синдиотактических последовательностей было одинаковым.

В присутствии смесей хлорида цинка и воды при 140—170° С нитрильные группы в сополимерах акрилонитрила с бутадиеном подвергаются гидролизу [62]. Было показано, что эта реакция протекает при вулканизации [63] бутадиенинитрильного каучука хлористым цинком и водой. При этом сшивание макромолекул в значительной степени обусловлено межмолекулярным присоединением образующихся при гидролизе карбоксильных групп по двойным связям C=C с получением сложнозифирных групп.

Практически наиболее важным полимераналогичным превращением ПАН является его щелочная гидролиз. Водорастворимые полимеры, получаемые при гидролизе ПАН и сополимеров, содержащих более 50% звеньев акрилонитрила, нашли широкое применение в качестве загустителей, флокулянтов, защитных коллоидов, при получении покрытий для текстильных материалов, при отделке кожи и т. д. [19, 64—69]. Наиболее часто гидролиз ПАН проводится при 90—100° С под действием NaOH и избытка воды [70, 71]. Используются также гидроксиды других щелочных и щелочноземельных металлов, силикат натрия, тринатрий- и трикалийфосфаты, сульфид натрия [72—74]. Описан щелочная гидролиз сополимеров акрилонитрила с винилацетатом в присутствии диметилформамида, диметилсульфоксида, диметилацетамида [75]. Высокотемпературный (180—220° С) гидролиз ПАН успешно осуществлен в присутствии водных растворов карбамида, который в этих условиях гидролизуется в карбонат аммония, испосредственно обуславливающий превращения CN-групп в CONH₂- и COONH₄-группы [76]. Продукт щелочного гидролиза ПАН обычно представляет собой водный раствор полимера. Для получения полимера в виде порошка для гидролиза ПАН используют стехиометрическое количество воды и проводят его в присутствии пропанола-2 или некоторых других водорастворимых органических веществ [77, 78].

Процесс щелочного гидролиза ПАН является двухстадийным. На первой стадии — гетерофазной, резко меняется окраска полимера: от белой через темно-красную к желтой. На второй стадии — гомофазной, интенсивность окраски реакционной смеси уменьшается до светло-соломенной [79]. Изменение окраски обусловлено своеобразным механизмом гидролиза полимеров, в состав которых входят блоки с последовательно расположеными нитрилсодержащими звеньями. Если гидролиз изолированной нитрильной группы начинается с гидратации до амидной группы [2], то гидролиз указанных полимеров (по крайней мере, в значительной степени) протекает через промежуточное образование хромофорных полизометиновых участков, которые затем гидролизуются до амидных и карбоксильных групп. Эта последовательность реакций при щелочном гидролизе ПАН является причиной большой начальной скорости этого процесса, которая не менее, чем на порядок превышает скорость гидролиза изолированной CN-группы [80].

В соответствии с такой схемой гидролиза изменение окраски реакционной массы в ходе гидролиза сополимеров акрилонитрила зависит от распределения звеньев сомономеров в макромолекулах [78, 80]. Окраска менее интенсивна в сополимерах с малыми значениями средней длины блоков акрилонитрила. В случае сополимеров акрилонитрила, содержащих звенья метилакрилата и винилацетата, процесс начинается с гидролиза сложноэфирных групп. Продолжительность гетерофазной стадии при гидролизе указанных сополимеров, а также сополимеров с акриловой кислотой, резко уменьшается по сравнению с наблюдаемой при гидролизе гомополимера акрилонитрила. Наличие же в сополимерах с акрилонитрилом химически инертных и гидрофобных звеньев пропилена, наоборот, приводит к увеличению продолжительности первой стадии гидролиза [80]. Следует отметить, что ускорение гомогенизации реакционной смеси при щелочном гидролизе ПАН достигается также за счет присутствия поверхностно-активных веществ типа метилцеллюлозы и поливинилового спирта [79]. При недостатке NaOH (менее 50—60 мол. % от содержания нитрильных звеньев в ПАН) при

95—100° С процесс останавливается на первой стадии, т. е. получается окрашенный и нерастворимый в воде полимер [79].

Важной особенностью щелочного гидролиза циансодержащих полимеров, не наблюдаемой в случае низкомолекулярных нитрилов, является наличие предельной конверсии [79—81]. Например, при длительном нагревании (92—96°) ПАН в присутствии эквимольного по отношению к нитрильным звеньям количества щелочи, т. с. количества, достаточного для превращения всех нитрильных групп в карбоксилатные группы, был получен полимер, содержащий звенья акрилата натрия и акриламида в молярном соотношении 79 : 21. Увеличение продолжительности гидролиза выше определенного предела, несмотря на наличие свободной щелочи, не приводит к дальнейшему росту конверсии [79]. Увеличение избытка щелочи и ее концентрации обусловливает лишь небольшой рост предельной конверсии нитрильных групп в карбоксилатные [79, 82]. Содержание амидных групп в подвергшемся щелочному гидролизу ПАН резко уменьшается при значительном повышении температуры реакции. Так, в случае эквимольного количества NaOH предельная конверсия звеньев акрилонитрила в звенья акрилата натрия при 170° составляет 94 %, а при 250° почти 100 % [83]. Ограничение степени образования карбоксилатных групп объясняется тем, что накопление COO⁻-анионов в макромолекулах в ходе гидролиза приводит к усилинию электростатического отталкивания между полимерными цепями и OH⁻-анионами, вследствие чего эффективная константа скорости гидролиза непрерывно уменьшается и достигает значения, равного нулю [84—86]. Повышение температуры позволяет преодолеть электростатическое отталкивание, однако, уже при 140° С наблюдается рост степени деструкции (разрыва) макромолекул ПАН [82]¹. Включение в макромолекулу отрицательно заряженных звеньев приводит к дополнительному ограничению степени гидролиза CN-групп. Например, при изучении щелочного гидролиза сополимеров акрилонитрила с винилсульфонатом натрия установлено, что с увеличением доли звеньев второго мономера в сополимере несколько уменьшается степень гидролиза звеньев акрилонитрила за счет увеличения степени их гидратации [89]. Максимальная глубина превращения нитрильных групп в карбоксилатные группы в сополимерах акрилонитрила с метилакрилатом (17 мол. %) и акриловой кислотой (26 мол. %) оказалась сравнительно низкой (72—70 % при 92—96° С), несмотря на то, что в начальный период процесс протекал легко [80]. Очевидно, низкая степень конверсии в этих случаях связана с тем, что в электростатическом отталкивании OH⁻-ионов принимают участие COO⁻-группы, образовавшиеся как из акрилонитрильных звеньев, так и из звеньев метилакрилата или акриловой кислоты. С другой стороны, для продуктов гидролиза сополимеров акрилонитрила, содержащих винилацетатные звенья, гидролизующиеся в незаряженные звенья винилового спирта, характерна несколько большая предельная степень гидролиза CN-групп, чем для продуктов гидролиза ПАН [80]. Следует отметить, что в условиях щелочного гидролиза сополимера акрилонитрила и винилацетата, в которых для азотсодержащих звеньев характерно наличие предельной конверсии, звенья со сложноэфирными группами количественно превращаются в звенья винилового спирта [78].

В случае сополимеров бутадиена и акрилонитрила (в массовом соотношении 82 : 18) [90], акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-сополимера) [91], в которых нитрильные группы, в основном, изолированы, а также цианэтилцеллюзы [92], щелочной гидролиз протекает аналогично гидролизу низкомолекулярных мононитрилов. Тем не менее, предельная конверсия CN-групп при гидролизе АБС-сополимера

¹ Следует отметить, что макроциклы ПАН [87] и сополимера стирола с акрилонитрилом [88] в присутствии гидроксила или трет-бутиксигидроксида калия в среде диметилсульфоксида разрушаются уже при комнатной температуре. Добавка мономеров, полимеризующихся по анионному механизму (4-винилпиридин, пропиленоксид), приводит к образованию блоксополимеров.

меньше, чем при гидролизе ПАН, что связано со стерическими препятствиями, обусловленными разветвленностью макромолекул привитого АБС-сополимера [91]. Найдено также, что скорость гидролиза CN-группы превышает скорость деэтерификации цианэтилцеллюлозы [92].

В некоторых работах щелочной гидролиз ПАН сочетается со вторичными превращениями полимера. Так, разработан процесс прямой этерификации ПАН [93] за счет реакции образующихся карбоксильных групп с диметилсульфатом, а также синтез полимера, содержащего звенья акрилата натрия и виниламина, за счет реакции амидных групп по Гофману [94]. Получение полиамфолита, в макромолекулах которого содержатся COOH- и NH₂-группы, исходя из ПАН, водного раствора NaOH и брома, можно объяснить тем, что первоначально под действием щелочи образуются карбоксилатные группы и полисопряженные участки $(-\overset{|}{C}=\overset{|}{N}-)_n$, которые затем, взаимодействуя с гипобромитом, подвергаются превращениям, аналогичным перегруппировке Гофмана [95].

Обработкой полиакрилонитрильного волокна, состоящего из звеньев акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты (92,2 : 6,3 : 1,5), щелочным гидролизующим агентом и гидразингидратом в качестве структурирующего агента получены слабокислотные катиониты [96].

Недавно была описана гидратация CN-групп ПАН в нейтральной среде — в присутствии оксида марганца(IV) или меди Ренея в качестве гетерогенных катализаторов [97]. В водных растворах роданистого калия при 80° С до 50% нитрильных групп превращаются в амидные группы при одновременном протекании побочной реакции полимеризации по CN-группам.

В отличие от мононитрилов ПАН и ПМАН реагируют с водой и в отсутствие специально добавленных кислот или щелочей. Было показано [98], что при температуре 230—250° С и давлении 30—40 тыс. атм эти полимеры в результате взаимодействия с водой становятся водорастворимыми, причем предполагалось, что в этих условиях нитрильные группы количественно гидратируются с получением соответствующих карбоцепных полiamидов. Однако позднее выяснилось, что при нагревании в присутствии воды ПАН подвергается гидролизу, который происходит уже при 160° С и давлении, соответствующем упругости паров компонентов реакционной смеси [99]. Этот процесс, как и щелочной гидролиз, начинается с полимеризации по нитрильным группам, затем блоки $(-\overset{|}{C}=\overset{|}{N}-)_n$ гидролизуются с образованием амидных и карбоксильных групп [100]. Выделяющийся при этом аммиак катализирует как указанные реакции, так и прямую гидратацию нитрильных групп до амидных по обычной схеме, свойственной низкомолекулярным соединениям. Выделение аммиака при гидролизе обусловливает автокаталитический характер процесса. Ввиду высокой температуры процесса одновременно с гидролизом в небольшой степени происходит разрыв полимерных цепочек. Предельная степень гидролиза ПАН рассматриваемым способом невысока и при 200° С составляет 60—65%; при этом остальные звенья — акриламидные. Наличие предельной степени гидролиза в данном случае связано с обратимым характером гидролиза амидных групп в отсутствие кислот или щелочей [101].

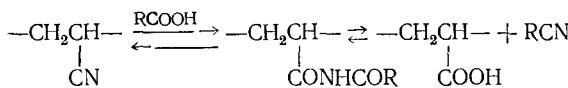
IV. ПРОЧИЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Группы CN в полинитрилах реагируют не только с водой, но и с другими кислородсодержащими, а также с азот-, серусодержащими и другими нуклеофильными реагентами.

Нитрильные группы сополимеров стирола и *n*-цианстирола, превращены с высоким выходом в сложноэфиры группы путем нагревания сополимеров с избытком метанола и хлористого водорода в тетрагидрофуране [102]. Реакция, по-видимому, протекает через промежуточ-

ное образование ортоэфирных групп. ПАН подвергается прямой этерификации под действием метанола и серной кислоты, а также метанола, диметилсульфата и каталитического количества серной кислоты [103]. При этом этерификация, как и гидролиз в присутствии серной кислоты [61], сопровождается рацемизацией.

Сополимер стирола с акрилонитрилом (в мольном соотношении 61 : 39), в котором нитролсодержащие элементарные звенья практически изолированы, при 160—220°C реагирует с карбоновыми кислотами по следующей схеме:



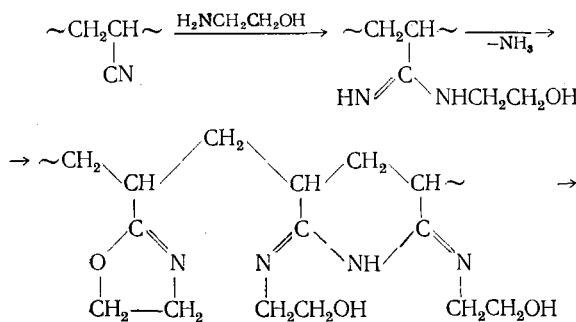
Были получены сополимеры, в которых до 77% акрилонитрильных звеньев превратились в звенья N-ацилакриламида и акриловой кислоты. При переходе к полимерам, модифицированным более высокомолекулярными кислотами, T_c понижается [104].

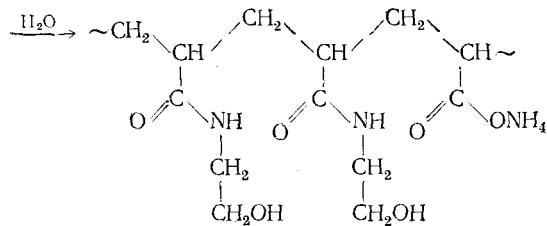
Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом вулканизуются двухосновными карбоновыми кислотами в присутствии безводного ZnCl_2 , который играет роль ускорителя процесса, а также направляет взаимодействие CN- и COOH-групп в сторону преимущественного образования вторичноамидных мостиков ($-\text{CONHCO}-$). Полученные вулканизаты по морозостойкости превосходят серные вулканизаты [105].

В сополимерах метакриловой кислоты с метакрилонитрилом уже при 150°C происходит внутримолекулярная реакция CN- и COOH-групп, приводящая к образованию глутаримидных звеньев [106]. При наличии в макромолекулах полинитрильных блоков одновременно имеет место полимеризация по CN-группам, сопровождаемая окрашиванием полимера [22, 106]. Соседние карбоксилсодержащие звенья при нагревании дают циклические ангидридные группы. Полимеры, содержащие в макромолекулах имидные гетероциклы, отличаются высокими температурами стеклования [39].

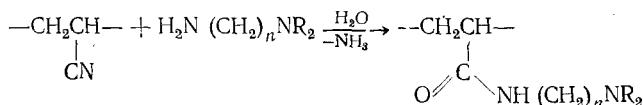
Полиакрилонитрил реагирует с анилином при нагревании в присутствии металлического натрия или хлористого алюминия с получением полимеров, содержащих до 30% звеньев N-фенилакриламидина. Выделенные полимеры, обладающие высокой протоноакцепторной способностью, содержали также значительные количества звеньев акриловой кислоты [107].

При 90°C ПАН реагирует с избытком этиламина, образуя водорастворимый полимер [108]. Показано, что модифицирование ПАН начинается с нуклеофильного присоединения этиламина к CN-группе и образования N-оксиэтиламидиновых звеньев. Если эти звенья изолированы, то они в дальнейшем подвергаются внутримолекулярной конденсации с образованием оксазолиновых фрагментов; соседние же группировки $-\text{C}(=\text{NH})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в результате конденсации дают NN'-бис(2-оксиэтил)глутаримидиновые фрагменты. Получаемый полимер легко гидролизуется, в результате чего модифицированные звенья превращаются, в основном, в звенья N-(2-оксиэтил)акриламида и акрилата аммония;





Полиакрилонитрил, а также сополимер акрилонитрила и 5—10% винилацетата, в присутствии воды при 115—120°С реагирует с избытком N,N-диметил-1,3-диаминопропана или других первично-третичных алифатических диаминов, образуя катионные полиэлектролиты, в которых преобладают dialкиламиноалкилакриламидные звенья [109]:



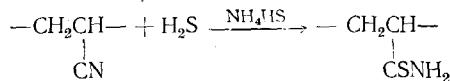
Подобные превращения в столь мягких условиях известны для малоносукини- и глутаронитрилов [2]. Поскольку мононитрилы в эту реакцию не вступают, а полинитрилы в начале реакции приобретают темную окраску, причем ИК-спектр указывает на наличие в них C≡N-групп [109], можно полагать, что рассматриваемый аминолиз — гидролиз начинается, как и щелочной гидролиз, с полимеризации по C≡N-группам, после чего полисопряженные участки макромолекул взаимодействуют с амином и водой.

Обработкой ПАН гидразингидратом в среде диметилформамида получены структурированные полимеры [2, 110]. Сшивание макроцепей частично, по-видимому, основано на взаимодействии двух нитрильных групп с двумя молекулами гидразина, в результате чего образуются 4-амино-1,2,4-триазольные кольца, замещенные в положениях 3 и 5 макромолекулярными остатками [2]. Полиакрилонитрильные волокна, модифицированные обработкой гидразином, используются как исходные продукты для дальнейших превращений [111—114], в частности для получения углеродных волокон с высокими механическими характеристиками [115]. При модификации ПАН и сополимеров акрилонитрила водными растворами гидразина наряду с трехмерной сеткой образуются группы основного характера, придающие полимерам хемосорбционные свойства. Волокнистые аниониты, полученные из сополимеров акрилонитрила с акриловой кислотой и гидразингидрата, обладают достаточно высокой обменной емкостью и применяются в сорбционных процессах [116].

Реакцией ПАН с гидроксиламином получают полиакриламидоксим [2, 117]. Описаны полимераналогичные превращения этого полимера [118—120]. Частичное амидоксимирование полиакрилонитрильного волокна при 90°С использовано для получения анионообменного и комплексообразующего волокнистого сорбента [121]. Осуществлено амидоксимирование полиакрилонитрильных цепочек, привитых к целлюозным волокнам и к полипропилену [122].

При взаимодействии ПАН, сополимеров акрилонитрила и стирола или бутадиена, а также других CN-содержащих полимеров, с дициандиамидом (100°, в смесях диметилсульфоксида и метилцеллозольва) более 80% нитрильных групп участвует в образовании 4-замещенных 2,6-диамино-симв-триазиновых колец. Полученные полимеры, содержащие триазиновые заместители в макромолекулах, обладают повышенной термостабильностью [123].

Сероводород присоединяется к нитрильным группам ПАН в диметилсульфоксиде или диметилформамиде в присутствии гидросульфида аммония или солей сероводорода с некоторыми вторичными и третичными аминами в качестве катализаторов [124]:



Степень тиоамидирования достигает 50—55% от теории. Скорость и предельная степень тиоамидирования возрастают с увеличением основности амина, применяемого как катализатор, и с повышением температуры реакции. Однако повышение температуры ускоряет и побочные реакции. Так, при взаимодействии ПАН с сероводородом в присутствии гидросульфида аммония в диметилформамиде лишь при 0° наблюдалась более или менее избирательное тиоамидирование, а при более высоких температурах образуются также амидные и другие функциональные группы [124].

Полимер, состоящий из акрилонитрильных и акрилтиоамидных звеньев, получен также при обработке ПАН одним только гидросульфидом аммония в диметилформамиде. Показано, что модифицированный этим путем полимер сохраняет линейное строение [125]. Модифицированный полимер, содержащий 7 мол. % тиоамидных групп, использован для получения волокна [126]. Тиоамидные группы были введены в готовое ПАН-волокно путем его обработки водными растворами сульфида аммония [127] или натрия [128], что значительно увеличивает теплостойкость и устойчивость волокна к многократным деформациям при высоких температурах. Согласно [129] тиоамидированные раствором сульфида натрия нитрилсодержащие волокна обладают высокой сорбционной способностью по отношению к металлам группы платины.

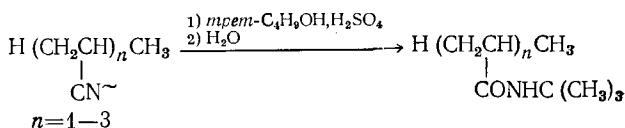
Описано присоединение сероводорода к нитрильным группам полиг- α -хлоракрилонитрила [130]. Как и при полимеризации по CN-группам ПАН и при его щелочном гидролизе, звенья акриловой кислоты, метилакрилата и винилацетата оказывают активирующее действие на тиоамидирование, в то время как при наличии в макромолекулах звеньев стирола тиоамидирование замедляется [131]. Кроме того, начальная эффективная константа скорости тиоамидирования CN-групп ПАН на 1—2 порядка больше, чем при тиоамидировании ацетонитрила. Однако по мере увеличения степени превращения CN-групп значение этой константы быстро убывает [132]. Таким образом, налицо аналогия между реакцией тиоамидирования и некоторыми рассмотренными выше другими реакциями полинитрилов. На этом основании, и учитывая способность тиоамидных групп инициировать полимеризацию по CN-группам, можно считать, что тиоамидирование полинитрилов, как и их щелочной гидролиз, по меньшей мере частично протекает через стадию внутри- и межмолекулярной циклизации CN-содержащих полимеров.

К электрофильным реакциям нитрильных групп в полимерах относятся также реакции, приводящие к образованию новой C—C-связи, например, реакция бутадиенитрильного каучука с резорцином в присутствии HCl и ZnCl₂ (синтез Гёша), в результате которой до 10% акрилонитрильных звеньев превращается в звенья винил-2,4-диоксифенилкетимины, а при последующем гидролизе — в звенья винил-2,4-диоксифенилкетона [133]. Полимеры, содержащие кетиминовые и кетонные группы, получены также реакцией сополимера стирола и *n*-цианстирова [102], а также ПАН [45], с реактивами Гриньяра.

V. НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ И ДРУГИЕ РЕАКЦИИ

В последние годы удалось осуществить полимераналогичные превращения полинитрилов с использованием наиболее известной нуклеофильной реакции CN-группы — реакции Риттера.

При взаимодействии соединений, представляющих собой низкомолекулярные модели ПАН, с *трет*-бутиanolом в тетраметиленсульфоне в присутствии серной кислоты при 25—40°С нитрильные группы с высокими выходами превращаются в N-*трет*-бутиламидные группы:



При переходе от мономерной модели к димерной и тримерной константа скорости реакции увеличивается в очень малой степени, т. е. в данной реакции соседние группы не оказывают существенного влияния на реакционную способность CN-групп [134]. Изучение взаимодействия высокомолекулярного ПАН с *трет*-бутилолом в тех же условиях позволило установить, что реакции свойственна предельная степень превращения (около 55%), увеличивающаяся с ростом температуры и с понижением концентрации или молекулярного веса исходного ПАН. Полученный полимер имеет значительно более высокую T_c , чем исходный ПАН, причем термостойкость модифицированного полимера определяется степенью превращения нитрильных групп [135].

В тетраметиленсульфоне в присутствии серной кислоты CN-группы ПАН реагируют по Риттеру с N-оксиметилбензамидом, N-оксиметилфталамидом и другими N-оксиметилзамещенными амидами и имидами [136]. Образующиеся полимеры, например,

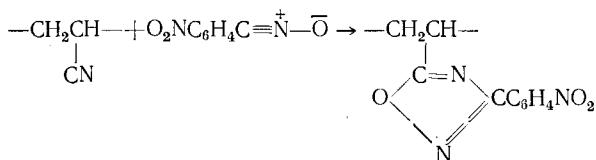


в отличие от полученных радикальной полимеризацией соответствующих гомополимеров, например, поли(*N*-бензамидометилакриламида), проявляют большую склонность к структурированию, что объясняется, в частности, выделением в условиях полимераналогичных превращений формальдегида и его взаимодействием с CN-группами различных макромолекул, в результате чего образуются метилен-*бис*-амидные мостики.



На нуклеофильной реакционной способности нитрильной группы, возможно, основана вулканизация сополимеров бутадиена, акрилонитрила и винилиденхлорида при 142°С под действием безводного оксида цинка [137]. При этом благодаря присутствию ZnO происходит частичное дегидрохлорирование винилиденхлоридных звеньев, а получаемый $ZnCl_2$ (или $HZnCl_3$) катализирует последующее образование N—C-связи за счет взаимодействия азота CN-группы с атомом углерода другой полимерной цепи, обладающим повышенной электрофильной реакционной способностью.

Недавно было описано 1,3-диполярное циклоприсоединение оксида 4-нитробензонитрила к CN-группам сополимеров акрилонитрила со стиrolом и с винилиденхлоридом, приводящее к получению 1,2,4-оксадиазольных гетероциклов [138]:

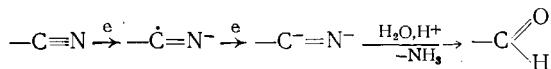


Синтезы проводились в среде γ -бутиrolактона путем нагревания при 130°С сополимера с хлорангидридом 4-нитробензогидроксамовой кислоты, который в этих условиях подвергается дегидрохлорированию до оксида нитрила. Конверсия нитрильных групп составляет 30—50%.

Ряд работ посвящен восстановлению CN-групп полимеров до альдиминных или аминогрупп. Нитрильные группы карбоценовых полимеров частично восстанавливаются хлоридом олова(II) в присутствии хлористого водорода до альдиминных групп, которые при последующем

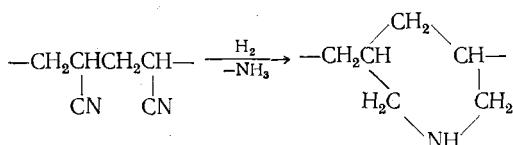
гидролизе превращаются в альдегидные группы (реакция Стефена) [2]. Использование этой реакции для модификации бутадиеннитрильного каучука приводит к повышению прочности вулканизатов [139].

Описано восстановление нитрильных групп, входящих в состав макромолекул, анион-радикалами, образующимися при взаимодействии металлического натрия с нафталином или гексаметилфосфорамидом. В результате в полимерах появляются альдегидные группы [140]:



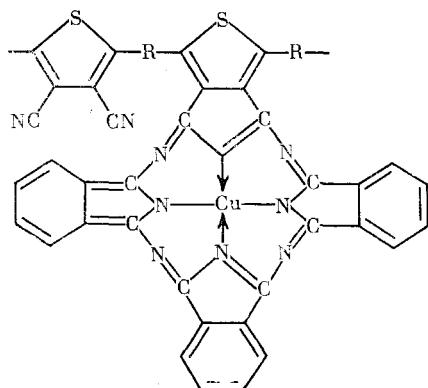
Промежуточные продукты этой реакции инициируют прививочную полимеризацию стирола и метилметакрилата, очевидно, по анионному механизму.

В присутствии никеля Ренея или других катализаторов CN-группы ПАН, растворенного в диметилформамиде, частично гидрируются (140—185° С, 65—185 ат) [56, 141]. Ввиду того, что CN-группы занимают в макромолекулах 1,3-положения, гидрирование сопровождается циклизацией и, в основном, образуются пиперидиновые кольца:



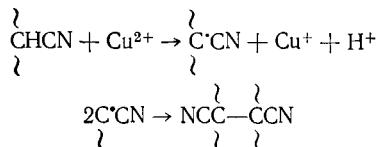
В модифицированном полимере найдены также звенья акриламида и акролеина.

В гетероцепенных полиамидах, в состав цепочек которых входят 3,4-дициантиофеновые кольца, при нагревании (200—250° С) с 1,2-дицианбензолом и ацетилацетонатом меди около 50% дициантиофеновых звеньев превращаются во фталоцианинподобные звенья:



Получаемые полимеры обладают повышенной термостабильностью [142].

Бутадиеннитрильные каучуки сшиваются в присутствии солей меди(II) по свободнорадикальному механизму. Вероятно, группировка CHCN образует с Cu^{2+} окислительно-восстановительную систему, в которой реализуется одноэлектронный перенос от поляризованной СН-связи к катиону, а рекомбинация получаемых радикалов приводит к структурированию полимера [143]:



* * *

Таким образом, из приведенного выше видно, что реакции нитрилсодержащих полимеров можно разделить на три группы. К первой группе относятся реакции, протекающие по схемам, известным для низкомолекулярных нитрилов. При этом, ввиду различного характера стерических, полярных и других факторов количественные характеристики для реакций высоко- и низкомолекулярных соединений могут заметно отличаться. Вторая группа также охватывает реакции, известные для низкомолекулярных соединений, но в данном случае превращения высоко- и низкомолекулярных соединений протекают по различным схемам. Третья группа — реакции, специфичные для нитрилсодержащих полимеров. Наиболее подробно к настоящему времени изучены практические важные реакции циклизации и полимеризации (третья группа) и некоторые реакции гидролиза (вторая группа), для которых установлены вполне достоверные схемы превращений CN-групп, выявлены пути управления данными превращениями. По электрофильтальным же реакциям полинитрилов с различными кислородсодержащими (кроме воды), азотсодержащими и другими реагентами, а также по нуклеофильным реакциям полинитрилов, в литературе имеется сравнительно мало сведений. Зная, насколько CN-группа реакционноспособна и насколько широко соединения, содержащие эту группу, применяются в синтетической органической химии, надо полагать, что возможности использования полинитрилов в качестве исходных продуктов для получения новых полимеров далеко не исчерпаны. Ввиду доступности полинитрилов углубленное исследование уже известных реакций этих полимеров и дальнейшее расширение круга реагентов, используемых для модификации, безусловно являются перспективными.

ЛИТЕРАТУРА

- Химические реакции полимеров/Под ред. Е. Феттеса, т. 1 и 2. М.: Мир, 1967.
- Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972.
- Чернихов А. Я., Яковлев М. Н. В сб.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомол. соед., т. 15. М.: ВИНИТИ, 1981, с. 72.
- Wöhrl D. Fortschr. Hochpolym.—Forsch., 1972, B. 10, S. 35.
- Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 963.
- Fitzer E., Müller D. J. Makromol. Chem., 1971, B. 144, S. 117.
- Henrici-Olive G., Olive S. Polym. Bull., 1981, v. 5, p. 457.
- Канович М. М., Руденко Л. П. Хим. волокна, 1982, № 3, с. 19.
- Grassie N., McGuchan R. Europ. Polym. J., 1970, v. 6, p. 1277.
- Grassie N., McGuchan R. Ibid., 1971, v. 7, p. 1091.
- Grassie N., McGuchan R. Ibid., 1971, v. 7, p. 1357.
- Donner B., Meybeck J. Int. Conf. Carbon Fibres, Compos. a. Appl., London, 1971, N 6.
- Касаточкин В. И., Яреско Т. Д., Смуткина З. С., Казаков М. Е., Егорова О. И. Высокомолек. соед., 1975, т. 17 А, с. 187.
- Динь Суан Динь, Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2033.
- Кубасова Н. А., Динь Суан Динь, Гейдерих М. А., Шишикина М. В. Высокомолек. соед., 1971, т. 13 А, с. 162.
- Nakamura S., Otake T., Matsuzaki K. J. Appl. Polym. Sci., 1972, v. 16, p. 1817.
- Ulbricht J., Makschin W. Faserforsch. Textiltechn., 1969, B. 20, S. 170.
- Grassie N., McGuchan R. Europ. Polym. J., 1972, v. 8, p. 257.
- Михайлова М. П., Михайлов П. В., Кудрявцев Г. И. Хим. волокна, 1971, № 3, с. 20.
- Погорелко В. З., Баженова Н. Н., Рябов А. В. Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1972, № 1, с. 44.
- Погорелко В. З., Баженова Н. Н. Докл. АН СССР, 1972, т. 206, с. 363.
- Дорофеев С. П., Окунев П. А., Миронов Д. П., Тараканов О. Г., Абрамов С. А. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1973, т. 16, с. 623.
- Guillet A., Bert M., Hamoudi A., Grassie N. Europ. Polym. J., 1978, v. 14, p. 101.
- Coleman M. M., Petcavich R. J. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, p. 821.
- Coleman M. M., Sivy G. T. Carbon, 1981, v. 19, p. 123.
- Sivy G. T., Coleman M. M. Ibid., 1981, v. 19, p. 127.
- Okamoto M., Ogura T., Ashikawa R., Ishizuka O. Nippon Kagaku Kaishi, 1983, p. 566; С. А., 1983, v. 98, 216158.

28. Rossbach V., Bert M., Guillot J., Guyot A. Angew. Makromol. Chem., 1974, B. 40—41, S. 291.
29. Grassie N., McGuchan R. Europ. Polym. J., 1972, v. 8, p. 243.
30. Grassie N., McGuchan R. Ibid., 1972, v. 8, p. 865.
31. Coleman M. M., Sivy G. T. Carbon, 1981, v. 19, p. 133.
32. Sivy G. T., Coleman M. M. Ibid., 1981, v. 19, p. 137.
33. Grassie N., McGuchan R. Europ. Polym. J., 1973, v. 9, p. 113.
34. Шалаби С. Э., Габриелян Г. А., Коннова Н. Ф., Конкин А. А., Чубарова М. А., Смуткина З. С., Касаточкин В. И. Высокомолек. соед., 1974, т. 16 А, с. 1904.
35. Popovska N., Mladenov I. Angew. Makromol. Chem., 1982, B. 106, S. 37.
36. Endrey A. L. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, v. 20, p. 2105.
37. Batty N. S., Guthrie J. T. Polymer, 1978, v. 19, p. 1145.
38. Suzuki T., Murakami Y., Takegami Y. Polym. J., 1982, v. 14, p. 431.
39. Зильберман Е. Н., Воронцова Н. Б., Новикова Н. Б., Померанцева Э. Г., Староверова Р. Я. Высокомолек. соед., 1973, т. 15 А, с. 1648.
40. Galin J. C. Makromol. Chem., 1969, B. 124, S. 118.
41. Grassie N., McGuchan R. Europ. Polym. J., 1971, v. 7, p. 1503.
42. Balard H., Meybeck J. Bull. Soc. chim. France, 1977, p. 1147.
43. Freireich S., Gertner D., Zilkha A. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1972, v. 10, p. 3109.
44. Brandrup J., Peebles L. Macromolecules, 1968, v. 1, p. 64.
45. Ayrey G., Chadda S. K., Poller R. C. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, v. 20, p. 2249.
46. Ayrey G., Chadda S. K., Poller R. C. Europ. Polym. J., 1983, v. 19, p. 313.
47. Гачковский В. Ф. Высокомолек. соед., 1971, т. 13 А, с. 2207.
48. Jellinek H. H. G., Das A. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 2715.
49. Brandrup J., Kirby J. R., Peebles L. Macromolecules, 1968, v. 1, p. 59.
50. Friedlander H. N., Peebles L. H., Brandrup J., Kirby J. R. Ibid., 1968, v. 1, p. 79.
51. Johnson J. W., Potter W., Rose P. G., Scott G. Brit. Polym. J., 1972, v. 4, p. 527.
52. Runge J., Nelles W. Faserforsch. Textiltech., 1970, B. 21, S. 105.
53. Marien B. A. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 425.
54. Marien B. A. Ibid., 1979, v. 17, p. 435.
55. Dinu M. Ind. Usoara: Text., Tricotaje, Confecții Text., 1982, v. 33, N 1, p. 11; C. A., 1982, v. 97, 25060.
56. Васильева-Соколова Е. А., Кудрявцев Г. И., Стрепихеев А. А. Журн. прикл. химии, 1958, т. 31, с. 785.
57. Soler J., Baldrian J. Angew. Makromol. Chem., 1976, B. 49, S. 49.
58. Okamoto M., Takase K., Minagawa M., Ishizuka O. Nippon Kagaku Kaishi. 1976, p. 1141.
59. Kudela V., Stoy A., Urbanova R. Europ. Polym. J., 1974, v. 10, p. 905.
60. Janaček J., Stoy A., Stoy V. J. Polym. Sci. Symposium, 1975, N 53, p. 299.
61. Matsuzaki K., Ürgü T., Okada M. Makromol. Chem., 1970, B. 140, S. 295.
62. Зильберман Е. Н., Френкель Р. Ш., Воронцова Н. Б., Питкевич Н. А., Кузьмина Э. А. Высокомолек. соед., 1973, т. 15 А, с. 1147.
63. Захаров Н. Д., Кузнецова В. А. Там же, 1968, т. 10, с. 331.
64. Water-Soluble Resins/Ed. by R. L. Davidson, M. Sittig. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1969, p. 154.
65. Кистер Э. Г. Химическая обработка буровых растворов. М.: Недра, 1972, с. 190.
66. Мамедов М. Ф., Серебряков Б. Р., Буняят-Заде А. А., Дадашев Т. Б. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 107.
67. Злотник Д. Е., Басова Т. Г., Зильберман Е. Н., Шварева Г. Н. Изв. вузов. Нефть и газ., 1975, № 10, с. 17.
68. Kalal J., Drobnik J., Svec F. Z. Chem., 1978, B. 18, S. 359.
69. Ахмедов У. К., Ниязова М. М., Адылова К. М. Журн. прикл. химии, 1983, т. 56, с. 1425.
70. Злотник Д. Е. Тр. ВНИИ буровой техники, 1961, вып. 3, с. 48.
71. Злотник Д. Е., Зубова Е. М. Там же, 1963, вып. 8, с. 45.
72. Зайнутдинов С. А., Сейтаниди М. И., Махкамов А. К. Докл. АН УзССР, 1973, № 7, с. 35.
73. Achmedov K. S. Faserforsch. Textiltechn., 1973, B. 24, S. 73.
74. Верани Х., Младенов И., Пипева П. Годишн. Висш. хим.-технол. ин-т, Бургас, 1980, т. 15, ч. 2, с. 185.
75. Asandei N., Liga A. Rev. Roum. chim., 1969, v. 14, p. 1419.
76. Верани Х., Младенов И., Пинева П., Дойчев И. Годишн. Висш. хим.-технол. ин-т, Бургас, 1973, т. 10, с. 179.
77. Зильберман Е. Н., Старков А. А., Данов С. М., Злотник Д. Е., Кистер Э. Г., Пеньков Е. И., Измайлова И. С., Лернер Р. С., Макаров Ю. А., Телегина Л. И. Авт. свид. СССР 476287 (1972); Бюл. изобр., 1975, № 25, с. 78.
78. Старков А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Горьк. политехн. ин-т. им. А. А. Жданова, 1979.
79. Зильберман Е. Н., Старков А. А., Злотник Д. Е., Арбатский А. П., Померанцева Э. Г., Лузянина Г. Н. Журн. прикл. химии, 1974, т. 47, с. 2610.
80. Зильберман Е. Н., Старков А. А. Тр. по химии и хим. технол. (Горький) 1974, № 2, с. 74.
81. Харитонова В. Н., Дорофеев С. П., Пустыльник М. С., Фролов С. С. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1972, т. 15, с. 311.

82. Баерас Г. И., Бейноравичюс М. А., Бринкене К. В. В сб.: Полимерн. материалы и их исслед., вып. 14. Вильнюс, 1975, с. 3; РЖХим, 1975, 21C442.
83. Зильберман Е. Н., Старков А. А., Гладышева Н. Н. Высокомол. соед., 1976, т. 18Б, с. 453.
84. Argus G. L. J. Chem. Soc., 1949, p. 2732.
85. Moens I., Smets G. J. Polym Sci., 1957, v. 23, p. 931.
86. Higuchi M., Senju R. Polym. J., 1972, v. 3, p. 370.
87. Severini F., Gallo R. Polymer Communns., 1983, v. 24, p. 350.
88. Severini F., Fegoraro M. Angew. Makromol. Chem., 1983, B. 117, S. 145.
89. Зильберман Е. Н., Старков А. А., Гордон Г. Я., Шурганов И. В., Антонова Л. В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1975, т. 18, с. 1338.
90. Френкель Р. Ш., Кириллова Т. И., Кузьмина Э. А. Высокомолек. соед., 1974, т. 16 А, с. 902.
91. Муслим-заде З. М., Серебряков Б. Р., Мамедов М. Ф., Маркарян Н. С. Докл. АзССР, 1974, т. 30, с. 17.
92. Сюткин В. Н., Бытенский В. Я., Козьмина В. П., Славецкая Н. А., Данилов С. Н. В сб.: Химия и технол. производных целлюлозы. Владимир, 1971, с. 232. РЖХим, 1972, 8C513.
93. Valk G., Peters M., Husung L., Kelm W. Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen, 1971, № 2212, S. 40; C. A., 1975, v. 82, 31700.
94. Верани Х., Младенов И., Пундева М. Години. Висш. хим.-технол. ин-т, Бургас, 1973, т. 10, с. 207.
95. Rao M. L. B., Palit S. R. J. Polym. Sci., C, 1969, N 22, p. 587.
96. Ананьева Т. А., Емец Л. В., Иванова Г. В., Грачев В. И., Струкова Н. М., Вольф Л. А. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, с. 2568.
97. Траченко В. И., Зильберман Е. Н., Данов С. М., Клюжин Е. С. Авт. свид. СССР 927801 (1979); Бюл. изобр., 1982, № 18, с. 124.
98. Hara K. Rev. Phys. Chem. Japan., 1970, v. 40, p. 73.
99. Дорофеев С. П., Окунев П. А., Козлов Н. А., Бубнова В. П. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1975, т. 18, с. 1138.
100. Зильберман Е. Н., Старков А. А., Померанцева Э. Г. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2714.
101. Зильберман Е. Н., Старков А. А., Еремеев И. В., Траченко В. И., Колесников В. А. Высокомолек. соед., 1979, т. 21 Б, с. 30.
102. Beckerbauer R., Baumgarten H. E. J. Polym. Sci., A, 1964, v. 2, p. 503.
103. Peters M., Valk G. Angew. Makromol. Chem., 1972, B. 24, S. 223.
104. Наволокина Р. А., Зильберман Е. Н., Данов С. М., Френкель Р. Ш., Соин Ю. С., Овчинников Ю. В., Захарова Е. С. Высокомолек. соед., 1977, т. 19 А, с. 1856.
105. Наволокина Р. А., Френкель Р. Ш., Зильберман Е. Н., Данов С. М., Питкевич Н. А. Физико-химич. основы синтеза и переработки полимеров, 1976, № 1, с. 47.
106. Gänzler W., Huch P., Metzger W., Schröder G. Angew. Makromol. Chem., 1970, B. 11, S. 91.
107. Baires E., Hallenstein M. Polym. Bull., 1979, v. 1, p. 715.
108. Josserand J. F., Forestiere A., Giuliani P., Sillion B., Llauro M.-F., Guyot A., Pham Q. T. Eur. Polym. J., 1981, v. 17, p. 593.
109. Dragan S., Barboiu V., Petrariu I., Dima M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, v. 19, p. 2869.
110. Кудрявцев Г. И., Романова Т. А., Жаркова М. А., Клименков В. С. Хим. волокна, 1965, № 5, с. 13.
111. Жаркова М. А., Кудрявцев Г. И., Худошев И. Ф., Романова Т. А. Там же, 1969, № 2, с. 21.
112. Худошев И. Ф., Литовченко Г. Д. Там же, 1972, № 5, с. 55.
113. Дорохина И. С., Жаркова М. А. Там же, 1974, № 3, с. 50.
114. Караванова С., Димов К., Бадев А. Химия и индустрия, 1983, № 1, с. 23.
115. Mladenov I., Liubcheva M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1983, v. 21, p. 1223.
116. Барааш А. Н., Зверев М. П., Литовченко Г. Д., Костица Т. Ф. Высокомолек. соед., 1984, т. 26 Б, с. 687.
117. Сёрэнсон У., Кемпбелл Т. Препартивные методы химии полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 211.
118. Carraher C. E., Wang L.-S. J. Polym. Sci., A-1, 1971, v. 9, p. 2893.
119. Carraher C. E., Wang L.-S. Makromol. Chem., 1972, B. 152, S. 43.
120. Carraher C. E., Wang L.-S. J. Macromol. Sci., Chem., 1973, v. A7, p. 503.
121. Кулински Д. А., Емец Л. В., Котецкий В. В., Вольф Л. А. Хим. волокна, 1976, № 6, с. 21.
122. Бреусова И. Н., Ролева О. И., Львова М. Б., Станченко Г. И. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1984, т. 27, с. 1118.
123. Seo T., Kakurai T., Naguchi T. Kobunshi Kagaku, 1973, v. 30, p. 451.
124. Левитес Л. М., Габриелян Г. А., Кудрявцев Г. И., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1970, т. 12Б, с. 309.
125. Шалаби С. Э., Габриелян Г. А., Конкин А. А. Там же, 1970, т. 12 Б, с. 421.
126. Шалаби С. Э., Габриелян Г. А., Конкин А. А. Хим. волокна, 1970, № 6, с. 68.
127. Васильева-Соколова Е. А., Кудрявцев Г. И., Габриелян Г. А., Левитес Л. М., Роговин З. А. Там же, 1967, № 6, с. 49.
128. Ясников Л. А., Пакшвер Э. А., Глазковский Ю. В. Там же, 1972, № 5, с. 11.
129. Бобрицкая Л. С., Калонтаров И. Я., Симанова С. А. Докл. АН ТаджССР, 1982, т. 25, с. 465.

130. Чухаджян Г. А., Калайджян А. Е., Петросян В. А. Высокомолек. соед., 1970, т. 12 А, с. 171.
131. Gabrielyan G. A., Rogovin Z. A. Adv. Polym. Sci., 1977, v. 25, p. 98.
132. Левитес Л. М., Габриелян Г. А., Шаблыгин М. В., Кудрявцев Г. И., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1974, т. 16 Б, с. 268.
133. Френкель Р. Ш., Зильберман Е. Н., Есина Т. И., Питкевич Н. А., Кузьмина Э. А. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1974, т. 17, с. 629.
134. Janout V., Cefelin P. Coll. Czechosl. Chem. Commun., 1980, v. 45, p. 1928.
135. Janout V., Cefelin P. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, p. 1075.
136. Janout V., Cefelin P. Makromol. Chem., 1981, B. 182, S. 2989.
137. Кастрорский Л. П., Виноградов П. А., Филиппова Т. П. Высокомолек. соед., 1975, т. 17 Б, с. 808.
138. Paton R. M., Stobie I., Martier R. M. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1982, v. 20, p. 573.
139. Френкель Р. Ш., Зильберман Е. Н. Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1974, № 2, с. 83.
140. Minoura Y., Katano M., Kanesaka J. Kogyo Kagaku Zasshi, 1971, v. 74, p. 520.
141. Якобашвили П. М., Пакшвер А. Б., Чеголя А. С. В кн.: Волокна из синтетических полимеров. М.: Химия, 1970, с. 57.
142. Wöhrle D., Kossmehl G., Manecke G. Makromol. Chem., 1972, B. 154, S. 111.
143. Берлин А. А., Френкель Р. Ш., Зильберман Е. Н., Пономарев В. С., Есина Т. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 662.

Горьковский политехнический
институт им. А. А. Жданова