

УДК 547.491.8

ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ ЦИАНАМИДОВ

Панкратов В. А., Чеснокова А. Е.

Обобщены и проанализированы результаты исследований в области синтеза полимеров сетчатого строения полициклотримеризацией цианамидов и олигомеров, содержащих цианамидные группы. Обсуждены перспективы использования полимеров на основе соединений, содержащих цианамидные группы, для получения различных термостойких материалов.

Библиография — 174 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1528
II. Синтез N-замещенных цианамидов	1529
III. Циклотримеризацияmonoцианамидов	1530
IV. Гомополимеры низкомолекулярных цианамидов	1534
V. Полициклотримеризация олигомеров с функциональными $N \equiv C - NH -$ и $N \equiv C - NR -$ группами	1539
VI. Полимеры на основе цианамидов	1544

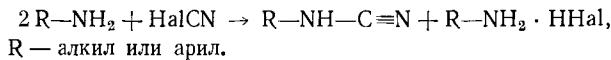
I. ВВЕДЕНИЕ

Синтез структурированных полимеров, содержащих в узлах сетки *сим*-триазиновые фрагменты, привлекает к себе в последнее время особое внимание, так как является одним из перспективных путей создания новых полимерных материалов [1—17]. Повышение термостойкости и улучшение физико-механических характеристик таких полимеров достигается благодаря разработке высокоселективной полициклотримеризации и выяснению влияния разновидности сетчатых систем на их свойства. Вследствие этого большой интерес представляет реакция полициклотримеризации мономеров и олигомеров, содержащих $N \equiv C - NH -$ и $N \equiv C - NR -$ функциональные группы, позволяющая получать сшитые полимеры регулярной химической структуры с определенной заданной величиной межузловых фрагментов и устойчивыми *сим*-триазиновыми циклами в узлах сетки. Преимуществом данной реакции синтеза сетчатых полимеров является то, что она протекает без выделения низкомолекулярных продуктов. Благодаря этому изделие из таких полимеров можно изготавливать путем полимеризации мономеров или предварительно полученных олигомеров (как правило, низкоплавких и хорошо растворимых в органических растворителях), т. е. обычными методами переработки термореактивных полимеров.

В последнее время появилось значительное количество работ, посвященных изучению закономерностей циклотримеризации цианамидов и родственных им соединений, которые, в сочетании с ранее имевшейся информацией [1—4, 8, 10, 11, 13, 15, 16, 18—21], достойны специального обобщения. Поэтому темой настоящего обзора стало рассмотрение успехов в области синтеза, исследования и применения сетчатых полимеров на основе цианамидов и олигомеров, содержащих цианамидные группы. Основное внимание удалено новейшим работам, не нашедшим отражение в опубликованных ранее обзорах [1—4, 8, 10, 11, 13, 15, 16, 19—21].

II. СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИАНАМИДОВ

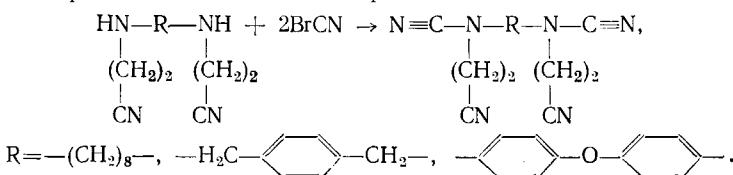
Наиболее распространенным способом получения цианамидов является взаимодействие соответствующих аминов с галогенцианами (ClCN , BrCN) [8, 11, 19, 21—30]:



Предложено также проводить синтез цианамидов в среде амидных растворителей, которые играют роль не только растворителей, но и акцепторов выделяющегося галогенводорода, что позволяет вдвое увеличить выход цианамидов [29]. Этот способ удобен для синтеза цианамидов из первичных аминов [11, 28, 29, 31]. При синтезе N-замещенных цианамидов из вторичных аминов [11, 28, 29] в качестве акцептора может быть использован NaHCO_3 .

Известны и некоторые другие методы синтеза замещенных цианамидов [32—34]. В работе [32] описано получение низших алифатических цианамидов взаимодействием гипохлорита кальция с солями аминов с последующей обработкой образовавшихся алкилдизамещенных хлораминов раствором KCN или NaCN .

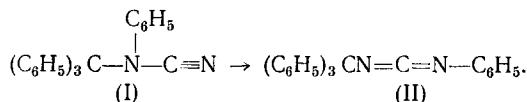
Цианэтилированные бис-(цианамиды) получали [35] взаимодействием цианэтилированных диаминов с бромцианом по схеме:



Введение цианэтильной группы в качестве заместителя у атома азота приводит к снижению температуры плавления цианэтилированных бис-(цианамидов), по сравнению с соответствующими незамещенными бис-(цианамидами), что особенно важно при практическом использовании этих соединений.

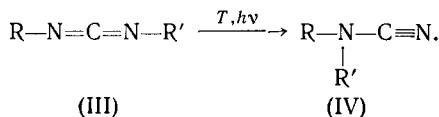
Специфическим свойством цианамидов является их склонность к тautомерии [36—40], которая оказывает существенное влияние как на химические свойства цианамидов, так и на направление их циклотримеризации (на строение образующихся продуктов). Исследования цианамида спектральными методами [41, 42] позволили однозначно установить, что в кристаллическом состоянии, в водных растворах и в некоторых органических растворителях это соединение находится только в форме $\text{NH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$.

В работах [43, 44] подробно изучена изомеризация N,N-фенилтри-тилцианамида (I) в N-фенил-N'-тритилкарбодиимид (II), которую наблюдали как в кристаллическом состоянии, так и в растворе



В обоих случаях скорость процесса зависела от температуры: с ростом температуры процесс изомеризации ускорялся. Скорость реакции возрастает также при замене неполярного растворителя на сильнополярный, что позволило авторам [43] предположить ионный механизм изомеризации.

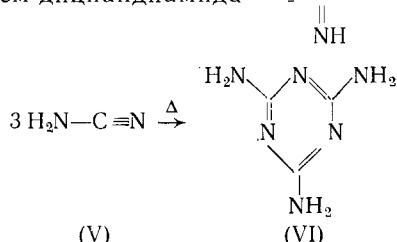
Обратная изомеризация дизамещенных карбодиимидов (III) в соответствующие цианамиды (IV) ускоряется термически и фотохимически, на основании чего [45, 46] сделан вывод о радикальном механизме этого процесса.



Возможность нахождения данных соединений в различных таутомерных формах в зависимости от условий реакции подтверждается результатами, полученными при исследовании алкилирования [43—48] и циклотримеризации замещенных цианамидов [8, 11, 49—61]. При алкилировании N-монозамещенных цианамидов были получены как N,N-дизамещенные цианамиды [43, 44, 47, 48], так и соответствующие карбодиимиды [38, 43, 44, 46, 48] или смеси этих продуктов [38, 43, 44, 48].

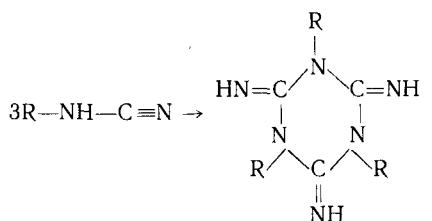
III. ЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ МОНОЦИАНАМИДОВ

В литературе имеются немногочисленные данные [62—64] о циклотримеризации цианамида ($T_{\text{пл}} 42^{\circ}\text{C}$) (V) с образованием 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина (меламина) (VI), поскольку при нагревании выше температуры плавления (80 — 130°C) цианамид, как правило, димеризуется с образованием дициандиамида $\text{NH}_2\text{—C}(\text{NHCN})=\text{NH}$.

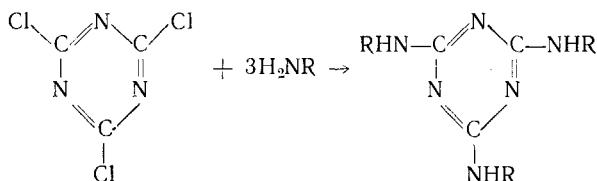


Реакцию циклотримеризации цианамида проводят при нагревании выше 150°C в растворе тетрагидрофталина, дифенилового эфира или смеси *m*- и *n*-крезола [62], а также в растворе диметилсульфоксида или сульфолана в присутствии гидроокиси щелочного или щелочно-земельного металла [63, 64].

О циклотримеризации замещенных цианамидов сообщалось неоднократно [49—57, 65—67], но до последнего времени литературные данные носили противоречивый характер. В одних случаях продуктами циклотримеризации были производные изомеламина [51, 52, 55, 56, 65], в то время как в других — замещенные меламины нормальной структуры [53, 57, 66, 67]. Так, циклотримеризацию ароматических и алифатических моноцианамидов проводили в водном или спиртовом растворе, без катализатора или в присутствии щелочного катализатора [22, 49]. Во всех случаях продуктами тримеризации оказались соответствующие тризамещенные изомеламины:



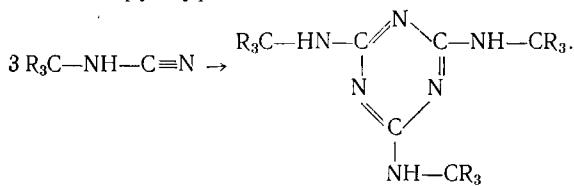
Замещенные меламины нормальной структуры удалось получить только конденсацией цианурхлорида с соответствующим амином [22]:



При циклотримеризации первичных и вторичных алкилзамещенных цианамидов в растворе этилового спирта также наблюдали образование замещенных изомеламинов [54]. Циклотримеризация соединений формулы RCO—NR'—CN , где R, R' — алкил, арилалкил, аллил или метилаллил,

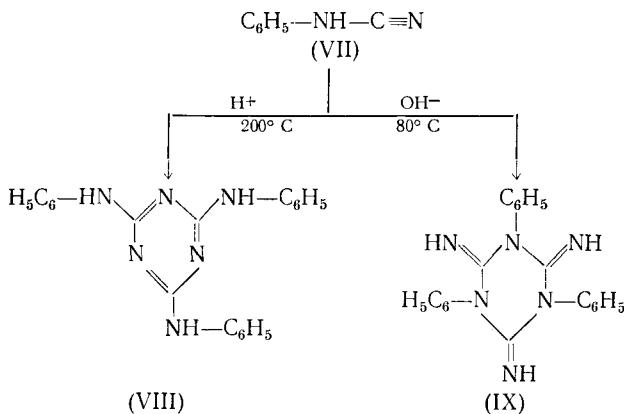
в водном растворе этилового спирта в присутствии щелочного катализатора также приводит к образованию замещенных изомеламинов [65].

В то же время при проведении в аналогичных условиях тримеризации третичных алифатических цианамидов [53] получены тризамещенные меламины нормальной структуры:



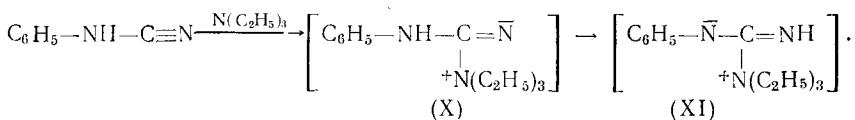
Из этих литературных данных можно заключить, что 2,4,6-триамино-1,3,5-триазины образуются легче, если замещающие группы создают стерические препятствия для атаки NH-группы, как в случае третичных алкилов [53, 57, 66], 1-адамантила [66], *o*-замещенных арилов [67].

Опубликован ряд работ [8, 11, 13, 58–61], в которых исследована циклотримеризация фенилцианамида (VII). Оказалось, что в зависимости от условий циклотримеризации (VII) возможно образование трифенилмеламина (VIII) и трифенилизомеламина (IX):



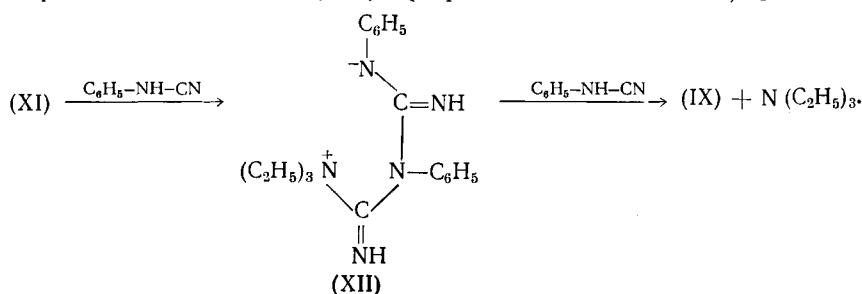
Так, при циклотримеризации (VII) в расплаве в мягких условиях (20 – $80^\circ C$) образуется (IX), в то время как при $200^\circ C$ в основном образуется структура (VIII) [52]. Строение конечного продукта циклотримеризации (VII) может регулироваться также и природой катализатора. Так, в присутствии кислот Льюиса ($SnCl_2$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$ и др.) образуется (VIII), а при действии основных катализаторов (триэтиламин, пиридин, трифенилfosфин и др.) — изоформа (IX). Кислоты Льюиса, вероятно, образуют с (VII) аддукты с различной степенью смешения электронной пары π -связи: от молекулярных соединений типа $C_6H_5-NH-C\equiv N \cdot MX$ до ионных структур $C_6H_5-NH-C\equiv N-\bar{M}X$. Увеличение поляризации $-C\equiv N$ -группы способствует ускорению циклотримеризации (VII) с образованием структуры (VIII).

При катализе циклотримеризации (VII) триэтиламином образуется, по-видимому, комплекс (VII) с $(C_2H_5)_3N$ в результате нуклеофильной атаки атома углерода нитрильной группы атомом азота третичного амина:

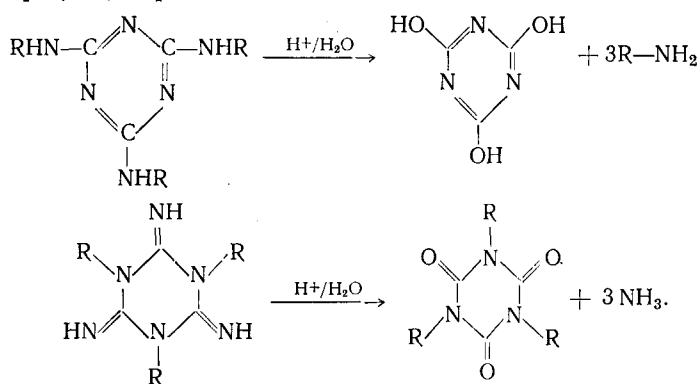


Из двух таутомерных структур (X) и (XI), вероятно, более устойчивой является (XI). Это подтверждается данными ИК-спектроскопии, так как по мере прибавления триэтиламина к раствору (VII) в толуоле уменьшается полоса поглощения 2230 cm^{-1} , характерная для колебаний

$\text{—C}\equiv\text{N}$ -связи цианамидов [68], и появляется полоса 2130 см^{-1} , которая относится к колебаниям карбодиимидной группы [68]. Далее, по-видимому, комплекс (XI) присоединяет еще две молекулы (VII), образуя через переходное состояние (XII) трифенилизомеламин (IX) [60]:



Принципиальное различие в строении соединений изомеламиновой и меламиновой структуры, получаемых в результате реакции циклотримеризации, проявляется в продуктах их гидролиза: производные меламина образуют в результате гидролиза циануровую кислоту и соответствующий амин, а производные изомеламина — соответствующий изоцианурат и аммиак [11, 50, 58]:

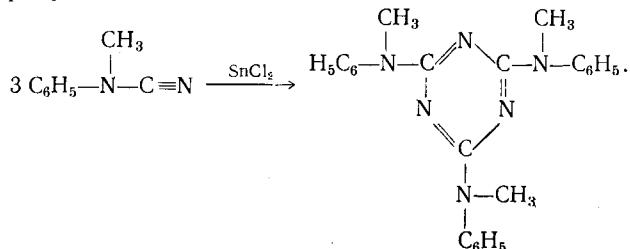


Впервые тримеризацию дизамещенных цианамидов описал Вейт [69] при получении гексафенилмеламина путем реакции дифениламина с хлорцианом, которая должна протекать через промежуточную стадию образования дифенилцианамида. Действием хлорциана на пиррол получен также 2,4,6-три-(пирролил-1)-1,3,5-триазин [70].

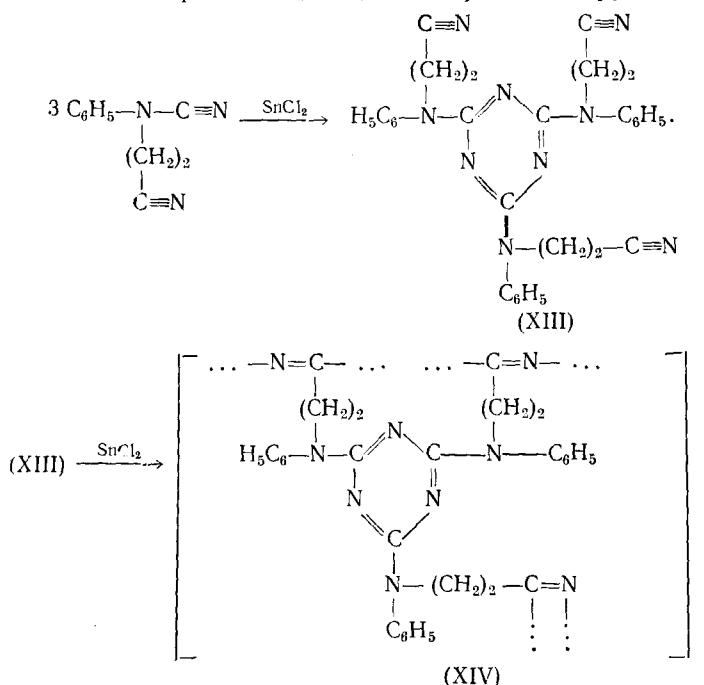
В настоящее время изучены кинетические закономерности циклотримеризации N,N -этилфенилцианамида [29] и показано, что наличие алифатического заместителя в α -положении к нитрильной группе уменьшает реакционную способность цианамидной группы, вследствие чего циклотримеризация этого соединения протекает только в присутствии катионных катализаторов типа кислот Льюиса и приводит к образованию 2,4,6-*tris*-(N -этилфениламино)-1,3,5-триазина.

Изучена также циклотримеризация N,N -метилфенилцианамида и N,N -цианэтилфенилцианамида [71, 72].

Циклотримеризацию N,N -метилфенилцианамида [71] осуществляли в расплаве в присутствии SnCl_2 :

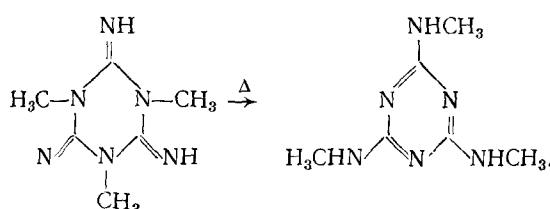


Исследуя циклотримеризацию N,N-цианэтилфенилцианамида в присутствии SnCl₂, авторы [71] показали, что в зависимости от условий проведения реакции образуется не только соответствующий тример — 2,4,6-трист-(N-цианэтиламино)-1,3,5-триазин (XIII), но и спицовый полимер (XIV) за счет полимеризации (XIII) по нитрильным группам:

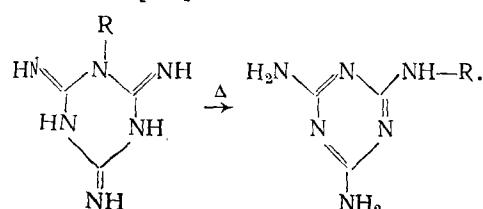


При 30° С преимущественно образуется (XIII), а при 150—280° С — (XIV). Нагревание (XIII) в присутствии SnCl₂ дает (XIV).

Большой интерес представляют данные относительно изомеризации производных изомеламинов [11, 19, 56, 58]. Так, изомеризацию триметилизомеламина, синтезированного по методике [73], в триметилмеламин проводили при нагревании триметилизомеламина при температуре плавления [56].



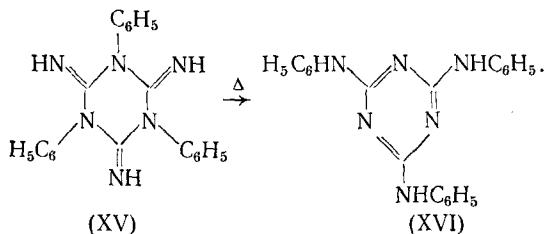
При изучении влияния повышенных температур на реакционную способность монозамещенных изомеламинов обнаружено их превращение в монозамещенные меламины [74]:



Изомеризация протекала в растворе гидроксилсодержащего растворителя при температуре выше 80° С в присутствии 0,1—10% щелочного катализатора с выходом монозамещенного меламина 95—97%.

Авторы [11, 58], исследуя изомеризацию трифенилмеламинов, показали, что замещенный изомеламин (XV) при температуре выше темпера-

туры плавления (185°C) изомеризуется в меламин нормального строения (XVI), а структура соединения (XVI) при нагревании до температуры разложения не изменяется. Найдено также, что в растворе изомеризация (XV) в (XVI) протекает при значительно более низких температурах [58].



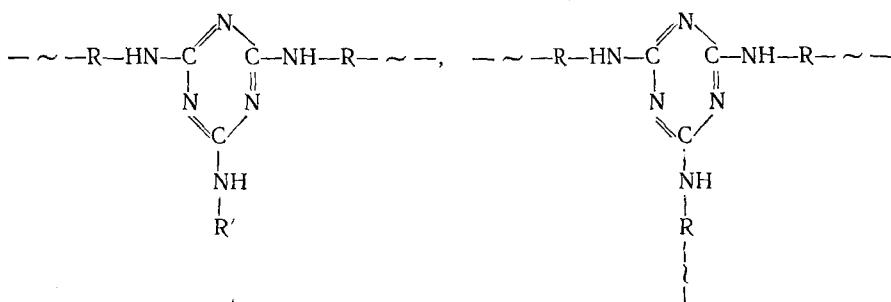
Рассмотренные выше особенности замещенных цианамидов и образующихся при их циклотримеризации соединений необходимо, безусловно, учитывать при синтезе и исследовании свойств полимеров на основе цианамидов.

IV. ГОМОПОЛИМЕРЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦИАНАМИДОВ

Первые сведения о полимерах, полученных полициклотримеризацией замещенных цианамидов, появились в начале 60-х годов и до 70-х годов ограничивались, в основном, лишь патентными данными [4, 8, 11, 13, 19, 20, 23–30, 61–69, 75].

Описано получение полимеров на основе алкилдицианамидов, общей формулы $N\equiv C-NH-(CH_2)_n-NH-C\equiv N$, содержащих от 2-х до 20 метиленовых групп [76—82]. Полимеризацию осуществляли чисто термически или в присутствии щелочных катализаторов нагреванием одного или смеси алкилдицианамидов при температуре плавления мономеров в течение 0,5—1 ч [76]. Образующиеся при этом растворимые олигомеры использовали в качестве клеев, связующих для пластиков, лаковых покрытий и др. Окончательное отверждение проводили путем нагревания олигомера до 100° С. Структура полимеров не изучалась.

Сополимеризацией бис-(цианамидов) общей формулы $\text{NC}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{CN}$ с моноцианамидами $\text{R}'-\text{NH}-\text{CN}$ при $60-350^\circ\text{C}$ в присутствии кислых или щелочных катализаторов [83] получены сополимеры, содержащие в своем составе звенья следующего строения:



В зависимости от соотношения моно- и бис-(цианамида) получены [83] как растворимые, так и нерастворимые сшитые полимеры.

Впервые полициклическая цианамидизация цианамидов из первичных и вторичных ароматических диаминов была осуществлена Коршаком, Панкратовым, Виноградовой и др. [61]. В работах этих авторов определены основные закономерности этого процесса [11, 58, 60] и изучены различные свойства сетчатых тепло- и термостойких полимеров на основе широкого набора бис-(цианамидов) [4, 8, 11, 13, 20, 22, 29, 58—61, 71, 72, 84—108].

Исследование полимеров на основе *bis*-(4-цианамидофенил)метана, полученных при различных температурах методом ИК-спектроскопии, а также по данным анализа продуктов гидролиза позволило авторам [11, 84] выявить, как и в случае модельного соединения — фенилциан-

<chem>N#C-Nc1ccccc1</chem>	200—201	420	500	3	20	100	Аморфный
<chem>N#C-Nc1ccc(Oc2ccc(N#C)cc2)cc1</chem>	218—219	360	420	3	68	100	Аморфный
<chem>N#C-Nc1ccc(CCc2ccc(N#C)cc2)cc1</chem>	162—163	410	520	1	13	100	Аморфный с признаками кристалличности
<chem>N#C-Nc1ccc(Cc2ccc3ccccc23)cc1</chem>	>T _{разл}	440	600	2 (3)	15 (13)	91 (22)	»
<chem>m-N#C-Nc1ccc(CB10H10)cc1</chem>	129—130	490	700	1,5 (1)	0 (5)	+3 (5)	»
<chem>N#C-N(C(CH3)2)Cc1ccc(N#C)cc1</chem>	154—155	410	490	0,5	19	70	»
<chem>N#C-N(C2H5)Cc1ccc(N#C)cc1</chem>	76,5—77	390	460	2 (2)	30 (21)	86 (40)	Аморфный

* Конверсия цианамидных групп во всех исследованных полимерах составляла 90%.

** $T_{\text{деф}}$ — температура, соответствующая деформациям. Из термомеханических кривых (нагрузка 0,8 кгс/см², скорость нагрева 80° С/ч).

*** По данным ТГА на воздухе (в скобках — в атмосфере гелия) при нагревании до соответствующих температур (скорость нагрева 4,1° С/мин).

амида, два типа превыше температуры плавления образуется, в основных менты, тогда как при является преимущества.

Полициклотримерами намидов — *bis*-(4-N-цианамидофенил) мета-N-этилфенилцианамиднов только нормально в α -положении к нитиность цианамидной группы цианамидами. Полимер в присутствии катализаторов данных [75—77], общее представление (цианамидов) на свойствах [58—61, 84—108] выпадом в сравнимых условиях между фенильной группой на ряд своих.

В табл. I представлена исследование растворимые частоты сим-триазиновые циклы диаминов. По данным полимеламинов на основе полимеров лежит в 420°C . Однако для меламинов, отличающихся термостойкостью своих новыми радикалами в виде 1,7-*bis*-(4-цианамидов) теряют массы при нагреве [87].

По данным [109], температуру разложения

Полимер на основе характеризуется 5%-ной воздухе при 260°C и который остается при температуре 260°C [1].

При исследовании показано, что в атмосфере разрушения массы полимера в воздухе при 700°C под атмосферой коксовый [8, 11, 84, 86, 87].

Для углубленного изучения в ароматических же термическая стабильность фенил) метана и таин трифенилизомеламин зволили авторам приводят не с разрушением систем, состоящим

Изучение характеристик способности ароматических полимеров свойствен термостойкостью.

Таблица I

Свойства *bis*-цианамидов и ароматических полимеламинов на их основе* [94, 99—102]

Исходный <i>bis</i> -цианамид	$T_{\text{пп}}, ^{\circ}\text{C}$	Сетчатые полимеры		Строение	Структура
		$T_{\text{деп}}, ^{\circ}\text{C}^{**}$	Уменьшение массы, % ***		
	5%	15%	50% ~		

Таблица 2

Физико-механические свойства сетчатых ароматических полимеламинов [99]

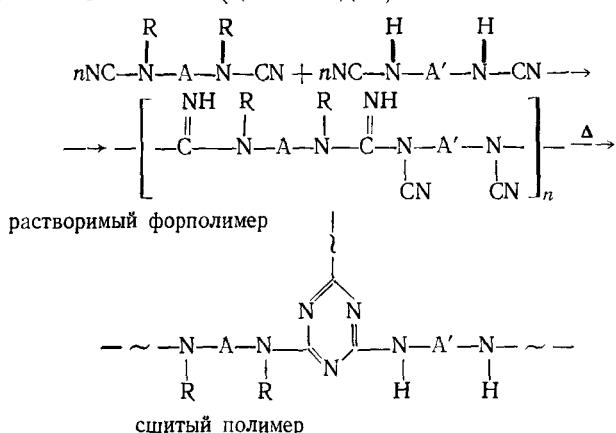
Исходный арил-бис-цианамид	$\sigma_{\text{сж.}}$, кгс/см ²	$\sigma_{\text{н.}}$, кгс/см ²	$T_{\text{вБр}}^*$, кгс/см ²	$E_{\text{сж.}}$, кгс/см ²
4,4'-бис-(N-метилцианамидо)дифенилметан	1300	1500	21	16 800
4,4'-бис-(N-метилцианамидо)дифенилметан:	1600	1450	26	27 700
9,9'-бис-(4-цианамидофенил)флуорен=4:1 (моли)				
4,4'-бис-(N-этилцианамидо)дифенилметан	1400	1350	23	17 600
4,4'-бис-(N-этилцианамидо)-дифенилметан:	1900	1260	27	23 800
9,9'-цикло-(4-цианамидофенил)флуорен=4:1 (моли)				

* $T_{\text{вБр}}$ — твердость по Бринеллю.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, полимеламины имеют, в основном, аморфную структуру, однако у ряда из них наблюдается некоторая упорядоченность (см. табл. 1), что также характерно для полициануратов, полученных полициклотримеризацией дициановых эфиров бис-фенолов [119, 120]. Таким образом, наличие в данных полимерах жесткой пространственной сетки, формирующейся в процессе синтеза, не является препятствием к появлению упорядоченных структур. Учитывая, что упорядочение структуры в частосетчатых полимерах после образования сетки маловероятно, полагают, что формирование структуры таких полимеров происходит в процессе их синтеза [11, 84].

В работах [8, 11, 59, 84, 85] показано (табл. 2), что полимеламинам свойственны высокие физико-механические показатели. Некоторые из полученных ароматических полимеламинов были опробованы в качестве связующего для антифрикционных материалов. Показано, что эти материалы имеют стабильный коэффициент трения в интервале температур 200—300° С [87].

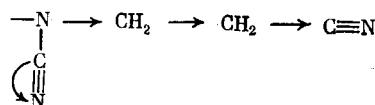
Осуществлен также синтез сополимеров на основе первичных и вторичных ароматических бис-(цианамидов) по схеме:



В качестве исходного продукта для получения первичных и вторичных бис-(цианамидов) был выбран 4,4'-диаминодифенилметан. Использование вторичных бис-(цианамидов) в сочетании с первичными бис-(цианамидами) позволило авторам [121] снизить скорость полимеризации и получить линейные форполимеры, хорошо перерабатываемые из раствора и из расплава. Форполимеры использованы в качестве связующих для стекло- и углепластиков, литьевых смол и основы для сотовых систем.

Изучены закономерности полициклотримеризации цианэтилированных бис-(цианамидов), имеющих различную химическую природу [72, 91—94]. Наличие электроноакцепторной N≡C-группы в β-положении

к атому азота цианамидной группы несколько увеличивает, по сравнению с N-алкилзамещенными цианамидами, реакционную способность цианэтилированных *бис*-(цианамидов):



Повышение термических и физико-механических свойств полимеров на основе цианэтилированных *бис*-(цианамидов) объясняют возможностью дополнительного сшивания благодаря наличию нитрильных групп. Так, для этих полимеров ударная вязкость составляет 4—9 кДж/м², твердость по Бринеллю 310—320 МПа, плотность 1230—1238 кг/м³ [93].

Учитывая результаты исследований модельных соединений, авторы [91—94] предполагают, что при температуре 70—120°C происходит полициклотримеризация цианэтилированных *бис*-(цианамидов) за счет цианамидных групп, а нитрильные группы в указанных условиях остаются практически неизменными. При повышении температуры (150—280°C) нитрильные группы образуют полисопряженные $\text{---C}=\text{N}$ -связи.

В табл. 3 приведены некоторые термические характеристики неплавких и нерастворимых сетчатых полимеров на основе различных цианэтилированных *бис*-(цианамидов). Химическая природа межузловых фрагментов оказывает значительное влияние на свойства этих полимеров [92—94].

Высокие тепло- и термостойкость, а также хорошие физико-механические показатели полученных полимеров, способность полимеризоваться без выделения летучих продуктов сделали возможным использование цианэтилированных *бис*-(цианамидов) в качестве клеевых композиций, обладающих теплостойкостью до 250—300°C [92—94].

Таблица 3

Цианэтилированные *бис*-цианамиды и термические свойства полимеров на их основе [91—94]

Цианэтилированный <i>бис</i> -цианамид	Строение	Сетчатые полимеры			
		$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	$T_{\text{деф.}}, ^\circ\text{C}^*$	$T_{\text{н. у. м.}}, ^\circ\text{C}^{**}$
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	—	1,4625	264	200
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	—	1,4338	324	200
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	65—66	—	300	400
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \quad \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	81—82	—	220	390

* $T_{\text{деф.}}$ — температура начала деформации, по данным термомеханических исследований

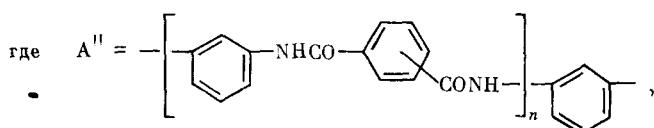
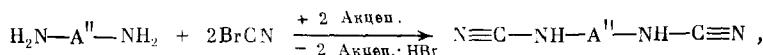
** $T_{\text{н. у. м.}}$ — температура начала уменьшения массы на воздухе, по данным ТГА

V. ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ $N \equiv C - NH -$ и $N \equiv C - N(R) -$ ГРУППАМИ

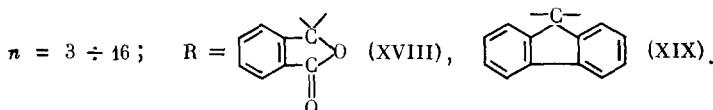
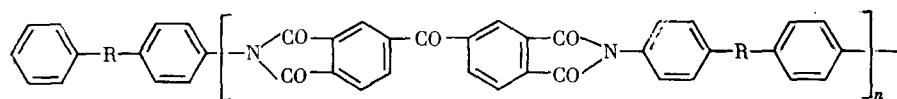
Одними из перспективных исходных соединений для синтеза полимеламинов реакцией полициклотримеризации являются олигомеры, содержащие цианамидные группы. По сравнению с мономерными незамещенными *бис*-(цианамидами) они имеют меньшую концентрацию функциональных групп, и, как следствие этого, меньшую скорость полимеризации. Все это позволяет легко контролировать и регулировать их полициклотримеризацию. Введение термически устойчивых фрагментов между функциональными группами позволяет получать теплостойкие и высокотермостойкие сетчатые полимеры, физико-механические свойства которых можно регулировать, изменяя длину и природу цепи олигомеров.

Впервые систематическое исследование синтеза олигомеров, их полициклотримеризации и изучение свойств сетчатых полимеров на основе олиго-*бис*-(цианамидов) было проведено в работах [90, 95–108, 122, 123].

Авторы [95–108] осуществляли синтез олигомерных *бис*-(цианамидов) взаимодействием олигомеров, содержащих концевые H_2N -группы, с бромцианом в N,N -диметилацетамиде, играющем роль как растворителя, так и акцептора выделяющегося бромистого водорода по схеме:

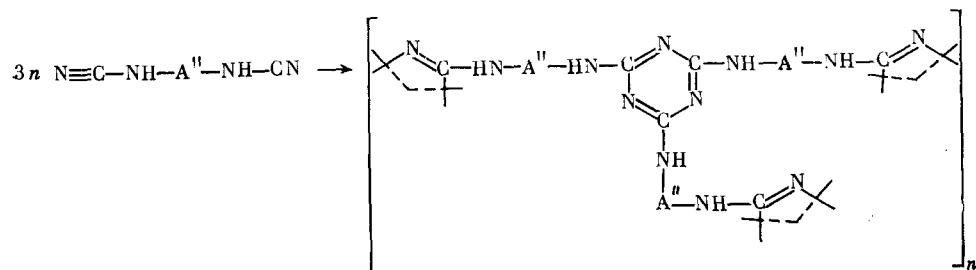


$$n = 4 \div 50 \quad (\text{XVII}) \quad \text{или}$$



Свойства и некоторые характеристики полученных соединений представлены в табл. 4. Из приведенных данных видно, что олигомерные *бис*-(цианамиды) имеют более низкие температуры размягчения, чем их высокомолекулярные аналоги [124].

Полициклотримеризацией олигомерных *бис*-(цианамидов) получены полимеламины, различающиеся величиной и химической природой межузловых фрагментов, по схеме:



где A'' — олигомеры, приведенной в табл. 4 структуры [90, 95–108].

Таблица 4

Свойства олигомерных *бис*-(цианамидов и полимеламинов на их основе [90, 95—108]

<i>n</i>	Исходный олигомер		Сетчатые полимеры		
	<i>T</i> _{разм} , °C *	<i>M_n</i> , найдено/ вычислено	содержание гель- фракции, %	<i>T</i> _{н. у. м.} ** на воздухе, °C	<i>T</i> _{н. у. м.} ** в Ar, °C
(XVII)					
4	280	1 000 1 110	99	410	410
7	280	2 000 1 828	98	405	—
12	280	3 000 3 014	98	400	400
17	280	4 000 4 205	98	400	—
25	290	6 000 6 108	97	400	—
50	290	12 000 12 034	93	400	400
(XVIII)					
3	230	2 000 2 172	98	500	505
6	240	4 000 3 978	97	495	—
10	240	6 000 6 384	93	495	500
12	245	8 000 7 590	92	490	—
16	250	10 100 9 998	90	490	500
(XIX)					
3	280	2000 2300	98	500	—

* *T*_{разм} — температура размягчения, из термомеханических кривых.

** *T*_{н. у. м.} — температура начала уменьшения массы по данным ТГА.

Полициклотримеризация олигоамидо-*бис*-(цианамидов) была изучена с помощью ИК-спектроскопии на примере олигомера с *n*=4. В ходе полициклотримеризации этого соединения наблюдается постепенное **уменьшение интенсивности полосы поглощения N≡C—NH-групп и появляются полосы поглощения в области 810, 1580—1560 см⁻¹**, относящиеся к колебаниям *сим*-триазинового цикла [105].

В связи с тем, что с увеличением молекулярной массы исходного олигомерного *бис*-(цианамида) уменьшается концентрация функциональных цианамидных групп в единице объема реакционной системы, подобное исследование процесса полициклотримеризации с помощью ИК-спектроскопии на олигомерных *бис*-(цианамидах) с более высокой молекулярной массой (*n*>10) осуществить практически невозможно. Поэтому влияние таких факторов как температура, продолжительность реакции, давление и других условий переработки компрессионным прессованием на процесс полициклотримеризации олигомерных *бис*-(цианамидов) контролировалось по выходу гель-фракции образующихся полимеров. Исследование проводили на примере олигоамидо-*бис*-(цианамида) с *n*=25 (см. табл. 4) [90, 97, 98, 103, 105]. Авторы рекомендуют проводить переработку олигомерных *бис*-(цианамидов) компрессионным прессованием при температуре 320° С и давлении 60 кгс/см². Синтезированные в данных условиях полимеры на основе других олигоами-

Таблица 5

Свойства олигоамидов с концевыми H_2N -группами (а) и олигоамидо-*bis*-(цианамидов) (XVII) на их основе (б) [98, 99]

n	M_n^*	$\eta_{\text{эфф}}^{**}$, паз	
		а	б
4	1 000	$0,16 \cdot 10^5$	$0,30 \cdot 10^5$
17	4 000	$0,32 \cdot 10^6$	$0,53 \cdot 10^6$
25	6 000	$0,45 \cdot 10^7$	$0,58 \cdot 10^7$
50	12 000	$0,16 \cdot 10^{10}$	$0,49 \cdot 10^8$

* По концевым NH_2 -группам;

** $\eta_{\text{эфф}}$ — эффективная вязкость расплава при 320°C и $6,7 \cdot 10^7$ дн/см².

до-*bis*-(цианамидов) содержали от 93 до 99% гель-фракции в зависимости от длины олигоамидной цепи между цианамидными группами.

Изучение реологических свойств расплавов олигоамидо-*bis*-(цианамидов) при переменной нагрузке на капиллярном вискозиметре (табл. 5), показало, что эти олигомеры являются перспективными материалами, способными перерабатываться литьем под давлением [98, 99].

Найдено [97], что деформационная теплостойкость полимеламинов на основе олигоамидо-*bis*-(цианамидов) зависит от величины межузлового фрагмента сетки, т. е. от частоты сетки. Так, например, полимеламин на основе олигоамидо-*bis*-(цианамида) с $n=4$ размягчается в той же области, что и высокомолекулярный ароматический полиамид аналогичного строения, но сшитый полимер имеет температуру размягчения, лежащую выше температуры начала химического разложения.

С целью более детального исследования теплостойкости полимеламинов для ряда из них были определены области работоспособности в широком интервале температур и механических напряжений. Показано, что теплостойкость полимеламинов зависит от величины молекулярной массы межузлового фрагмента сетки, т. е. от частоты сетки. Так, полимеламин на основе олигоамидо-*bis*-(цианамида) с $n=4$, в отличие от других исследованных полимеров, может работать при высоких напряжениях и температурах [97].

Данные динамического термогравиметрического анализа на воздухе (см. табл. 4) показывают, что начало уменьшения массы полимеламинов на основе олигоамидо-*bis*-(цианамидов) ограничено довольно узким температурным интервалом 400 — 410°C . Однако с увеличением частоты сетки, т. е. с уменьшением молекулярной массы межузловых фрагментов полимеламина, начало уменьшения массы смещается в область более высоких температур.

Проведено также сравнительное исследование термостойкости полимеламинов на воздухе и в инертной атмосфере. Показано, что температура начала уменьшения массы полимеламинов в инертной атмосфере находится в том же температурном интервале, что и на воздухе. Однако если на воздухе полимеламин при температуре 700°C полностью разрушается, то в инертной атмосфере величина коксового остатка составляет 60—72% [90, 95—108].

Синтез полимеламинов полициклотримеризацией *bis*-(цианамидов) способствует получению регулярно сшитых термо- и теплостойких полимеров. Полициклотримеризация *bis*-(цианамидов) характеризуется высокой селективностью и конверсией цианамидных групп, близкой к количественной. Межузловыми фрагментами этих полимеров являлись остатки исходных *bis*-(цианамидов) [95—108].

Проведено сравнение экспериментально найденных и теоретически рассчитанных структурных параметров полимеламинов на основе олигоамидо-*bis*-(цианамидов) [97]. Для расчета параметров сетчатой

Таблица 6

Параметры сетчатой структуры полимеламина на основе олигоамидо-*бис*-цианамида (XVII) [97]

<i>n</i>	M_c эксп. г/моль	M_c теор. г/моль	$(V_c/V)_\text{эксп} \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	$(V_c/V)_\text{теор} \cdot 10^{-4}$, моль/см ³	$\frac{(V_c/V)_\text{эксп}}{(V_c/V)_\text{теор}}$
25	5260	6000	2	2,1	0,95

Таблица 7

Физико-механические свойства полимеламинов на основе олигоамидо-*бис*-цианамидов [97] и олигоимиdo-*бис*-цианамидов [107]

<i>n</i>	M_c	Ударная вязкость, кДж/м ²	$T_{\text{вр}}^*$, МПа	σ_i , МПа
(XVII)				
4	1 000	10	340	80
7	2 000	13	330	95
12	3 000	15	315	116
17	4 000	16	310	120
25	6 000	20	300	128
50	12 000	24	300	145
(XVIII)				
3	2 000	3	290	80
6	4 000	3	280	82
10	6 000	5	275	85
12	8 000	8	270	92
16	10 000	11	260	110
(XIX)				
3	2000	3	290	84

* $T_{\text{вр}}$ — твердость по Бринеллю.

структуры полимеламина на основе олигоамидо-*бис*-(цианамида) с $n=25$ [97], был использован метод, основанный на статистической теории высокомодульности. Исходя из значения равновесного модуля упругости E при растяжении, были определены экспериментальные значения среднечисловой молекулярной массы активной цепи (M_c) и концентрация активных цепей в единице объема сшитого полимера (V_c/V)_{эксп.}.

Как видно из табл. 6 на примере полимеламина на основе олигоамидо-*бис*-(цианамида) с $n=25$, экспериментально определенные величины практически совпадают с теоретически рассчитанными, что свидетельствует о том, что степень завершенности реакции поликонденсации близка к количественной, а образующийся сшитый полимер имеет в качестве межузловых фрагментов исходный олигоамид с $n=25$ [97].

Для некоторых полимеламинов на основе олигоамидо-*бис*-(цианамидов) рассчитаны коэффициенты упаковки (K). Оказалось, что полимеламины имеют коэффициент упаковки (0,680—0,690), близкий к ранее определенному для линейных аморфных полимеров ($K=0,681$) [125]. Можно полагать, что полимеламины на основе олигоамидо-*бис*-(цианамидов), независимо от величины M_c , упакованы также плотно, как линейные аморфные полимеры [97].

Для выяснения возможности синтеза полимеламинов с заданными свойствами путем варьирования длины цепи исходных олигоамидо-*бис*-(цианамидов) и олигоимидо-*бис*-(цианамидов) изучено [97, 107] влияние молекулярных масс межузловых фрагментов на некоторые физико-механические характеристики полимеламинов (табл. 7).

Зависимость электроизоляционных свойств полимеламинов на основе олигоамидо-*бис*-(цианамидов) от воздействия температуры, време-

Таблица 8

Зависимость электроизоляционных свойств полимеламина на основе олигоамидо-*bis*-цианамида ((XVII), $n=50$) от времени старения [100]

Условия	$T=200^\circ\text{C}$			$T=250^\circ\text{C}$			$E_{\text{пр}}$, кВ/мм
	$\text{tg}\delta^*$	ε^*	$\rho_V \cdot 10^{-15}$, Ом·см	$\text{tg}\delta^*$	ε^*	$\rho_V \cdot 10^{-15}$, Ом·см	
Исходное состояние	0,004	3,3	3	0,004	3,3	3	30
После старения в течение							
10 сут	0,004	3,6	2	0,004	4,6	5	—
20 сут	0,003	3,4	3	0,006	5,1	2	—
30 сут	0,004	3,7	1	0,008	5,2	2	25

* На частоте 1 МГц.

Таблица 9

Зависимость электроизоляционных свойств полимеламина на основе олигоамидо-*bis*-цианамида ((XVII), $n=50$) от воздействия тропической влаги (38°C , 98% относительной влажности) [107]

Время воздействия	$\text{tg}\delta^*$	ε^*	$\rho_V \cdot 10^{-15}$, Ом·см
Исходное состояние	0,004	3,2	3
После воздействия тропической влаги в течение 10 сут	0,007	3,7	8
30 сут	0,02	3,7	8

* На частоте 1 МГц

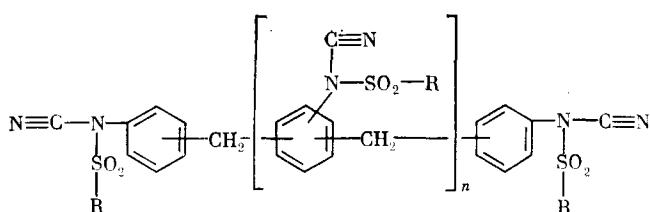
ни старения при различных температурах и влияния воздействия тропической влаги изучены в работах [100, 106, 107]. Так, для полимеламинов на основе олигоамидо-*bis*-(цианамида) с $n=50$ изучены электроизоляционные свойства в зависимости от времени термостарения при 200 и 250°C [100]. Исследования показали, что после термостарения при 200 и 250°C в течение 30 сут. электроизоляционные свойства полимеламинов существенно не меняются (табл. 8), и на основе этих полимеров можно получать различные тепло- и термостойкие изделия, используемые в электротехнической промышленности.

Найдено [100], что электроизоляционные свойства полимеламина на основе олигоамидо-*bis*-(цианамида) с $n=50$ не изменяются при эксплуатации в условиях тропического климата. Результаты исследований приведены в табл. 9. Таким образом, авторы [100, 106, 107] отмечают, что исследуемые полимеламины обладают высокой тепло- и термостойкостью, хорошими физико-механическими и электроизоляционными показателями при повышенной температуре и в условиях тропического климата и тем самым являются перспективными материалами для практического использования.

Полимеламины, особенно ароматические, в большинстве своем являются высокотепло- и термостойкими полимерами, получаемыми из доступного сырья, имеют хорошую адгезию к различным материалам и легко перерабатываются в изделия без выделения летучих.

В [126–128] описано получение олигомеров, содержащих цианамидные группы. Авторы [126, 128] осуществляли синтез олигомеров путем конденсации избытка различных диаминов с цианурхлоридом, треххлористым фосфором и хлорокисью фосфора. Затем для получения цианамидов концевые аминогруппы обрабатывали хлорцианом. Полученные термореактивные олигомеры использовали, осуществляя их циклотримеризацию по цианамидным группам, для получения теплостойких связующих в композиционных материалах [126–128].

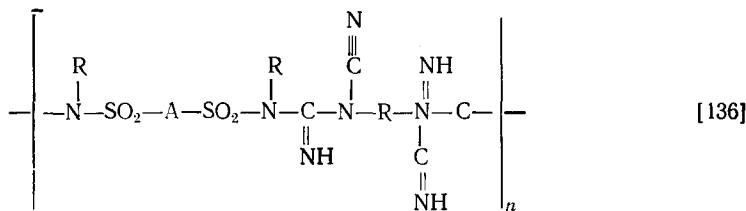
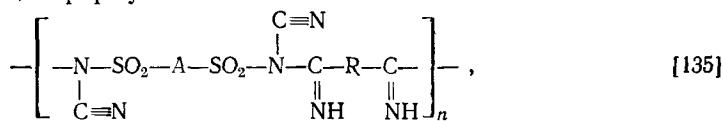
В патентах [129—131] описано получение α -цианосульфонамидных олигомеров общей формулы:



После отверждения этих термореактивных олигомеров при температуре 235°C в течение 30 мин образуются негорючие теплостойкие полигидриазины с T_g 275°C [129]; теплота полимеризации, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, составляет 60—63 кал/г [130]. Потеря массы образца композиционного материала на основе таких олигомеров ($R=Ph$, наполнители — плавленный кремнезем, стекловолокно с длиной волокон 6 мм) после нагревания в течение 500 ч при 200, 225 и 250°C составляет соответственно 0,32, 0,57 и 4,38% [131].

Описаны олигомерные ароматические полисульфоны [132] и полифосфазены [133], содержащие цианамидные группы, а также сополимеры диаллилцианамида с винильными мономерами [134]. Сетчатые полимеры на их основе получают реакцией циклотримеризации цианамидных групп.

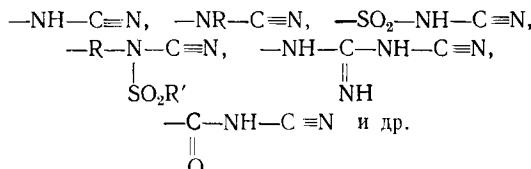
Олигомеры общей формулы:



получены сополимеризацией *бис*-(N-цианосульфонамидов) с различными *бис*-(цианамидами) [135, 136]. Эти термодинамически нестабильные олигомеры с хорошей формируемостью из расплава отверждаются с образованием сетчатых высокотермостойких политриазинов.

VI. ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЦИАНАМИДОВ

Имеются данные, преимущественно патентного характера, о линейных и сетчатых полимерах на основе различных мономеров со следующими функциональными группами:



Полимеры получены сополимеризацией этих мономеров с *бис*-(малеинамида) [137, 138], диаминами [139—143], ϵ -капролактоном [144], нитрилами [145], солями диаминов [146—148], триаллилциануратом [149], цианатами [150—155], фенолами [156].

В патентной литературе имеются также сведения о полимерах, получаемых в результате взаимодействия цианамидов различного строения с полиамидокислотами, полибензимидазолами, полихиноксалинами,

полибензотиазолами, полиамидами, полиарилсульфонами и полифениленсульфидами, содержащими концевые NH₂-группы [157], а также в результате реакций с ненасыщенными полиэфирами [158], с 1,2-полибутадиеном с молекулярной массой 1000—200 000 [159], с сополимерами бутадиена и акрилонитрила [160], с частично цианметилированным полистиролом [161], с полиэтиленимином [162]. Сетчатые полимеры, содержащие оксазалидиновые фрагменты, получают реакцией цианамидов с различными эпоксидами [163—171].

Полимеры на основе цианамидов находят применение в качестве связующих для наполненных пластиков [11, 59, 61, 76, 79, 84—86, 110, 111, 121, 137, 138, 140, 141, 158—160, 172, 173], kleев [11, 59, 61, 76, 77, 81, 84—87, 109—111], покрытий [11, 26, 59, 61, 76, 77, 81, 84—86, 109, 113, 154], пленок [26, 77, 81, 86, 113, 139], волокон [75, 77, 79, 113]. Предложено использовать полимеры на основе соединений, содержащих цианамидные группы, для получения различных термостойких материалов — ионообменных смол [142, 143], электроизоляционных материалов [149, 158—160, 173], литьевых изделий [11, 26, 59, 61, 84, 85, 109, 113, 121], материалов для электронной техники [174].

ЛИТЕРАТУРА

1. Wirsza Z. //Polymery. 1970. V. 15. № 1. P. 57.
2. Китано Х., Танимото Ф. //Кагаку-но Рейки. Т. 25. № 2. С. 135; РЖХим, 1971. 17Ж354.
3. Китано Х., Танимото Ф. //Там же. Т. 25. № 3. С. 232; РЖХим, 1971. 18Ж364.
4. Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. //Успехи химии. 1972. Т. 41. № 1. С. 117.
5. Тигер Р. П., Сарынина Л. И., Энтелис С. Г. //Там же. 1972. Т. 41. № 9. С. 1672.
6. Коршак В. В. //Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. № 5. С. 926.
7. Постникова В. А., Спирина Ю. Л., Благонравова Л. А. //Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений. Киев: Наук. думка, 1975. С. 58.
8. Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. //Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1974. Т. 11. С. 84.
9. Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. //Успехи химии. 1977. Т. 46. № 3. С. 530.
10. Мартин Д., Бауэр М., Панкратов В. А. //Там же. 1978. Т. 47. № 10. С. 1814.
11. Панкратов В. А. Дис. ... докт. хим. наук. М: ИНЭОС АН СССР, 1978. 483 с.
12. Тигер Р. П. Дис. ... докт. хим. наук. М: ИХФ АН СССР, 1979. 500 с.
13. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Панкратов В. А. //Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 148.
14. Martin D., Bacaloglu R. Organische Synthesen mit Cyansäureestern. Berlin: Akad. Verlag, 1980. 227 S.
15. Дорошенко Ю. Е., Саморядов А. В., Коршак В. В. //Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1981. Т. 15. С. 72.
16. Коршак В. В. Разновидность полимеров. М: Наука, 1977. 243 с.
17. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М. //Успехи химии. 1983. Т. 52. № 6. С. 1018.
18. Житинкина А. К., Шибанова Н. А., Тараканова О. Г. //Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
19. Зильберман Е. Н. //Реакции нитрилов. М: Химия, 1972. С. 27, 62, 374, 381, 387, 389.
20. Циргладзе М. В. Дис. ... канд. хим. наук. М: ИНЭОС АН СССР, 1980. 153 с.
21. Migrdichian V. //The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds. N. Y.: Reinhold Publ. Corp., 1947. P. 102.
22. Hofmann A. W. //Ber. 1885. B. 18. № 17. S. 3217.
23. Sugino K., Shirai K., Kitawaki R. //J. Org. Chem. 1961. V. 26. № 10. P. 4122.
24. Пат. 1305857 Франция//С. А. 1963. V. 58, 10088.
25. Sugino K., Shirai K., Kitawaki R. Пат. 11011 Япония//С. А. 1963. V. 59, 3778.
26. Kitawaki, R., Shirai, K. //J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sec. 1964. V. 67. № 9. P. 1485.
27. Hynds J., Vickers E. J., Phillipson J. M. Заявка 1958320 ФРГ//С. А. 1970. V. 73. 109311.
28. Коршак В. В., Панкратов В. А., Кутепов Д. Ф. и др. А. с. 447035 СССР//Б. И. 1975. № 45. С. 161.
29. Панкратов В. А., Коршак В. В., Виноградова С. В. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 10. С. 2315.
30. Bacaloglu I., Bacaloglu R., Viragh C. et al. //J. prakt. Chem. 1975. B. 317. № 6. S. 907.
31. Kawashi H., Monno S., Wajima M., Takahashi A. Пат. 61-22060 Япония//С. А. 1986. V. 105, 79507.
32. Кретов А. Е., Смольянинов И. В. А. с. 179299 СССР//Б. И. 1966. № 5. С. 19.

33. Boehme H., Stammberger W. //Chem. Ber. 1971. V. 104. № 10. S. 3354.
 34. Саввина Л. А., Яковенко Я. М. //Методы получения химических реагентов и препаратов. М.: Химия, 1964. Вып. 10. С. 32.
 35. Коршак В. В., Шукров Г. И., Кутепов Д. Ф., Панкратов В. А. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 7. С. 1623.
 36. Hunter L. //Chem. and Ind. 1941. V. 60. № 1. P. 32.
 37. Schneider W. S. //J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 2. P. 761.
 38. Bredereck H., Reif K. //Chem. Ber. 1948. B. 81. № 5. S. 426.
 39. Colson A. //J. Chem. Soc. 1917. V. 111. № 658. P. 554.
 40. Franssen A. //Bull. Soc. Chem. France. 1928. V. 44. № 3. P. 117.
 41. Сухоруков Б. И., Финкельштейн А. И. //Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 7. № 5. С. 653.
 42. Финкельштейн А. И., Сухоруков Б. И., Мушкин Ф. И. //Журн. физ. химии. 1963. № 2. С. 290.
 43. Lempert K., Puskas J., Imre L. //Acta Chem. Acad. Sci. Hung. 1969. V. 60. № 4. P. 409.
 44. Lempert K., Hazai L., Imre L. //Ibid. 1972. V. 71. № 2. P. 261.
 45. Boyer I. H., Frints P. I. //Tetrahedron Lett. 1968. № 28. P. 3211.
 46. Boyer I. H., Frints P. I. //J. Heterocycl. Chem. 1970. V. 7. № 1. P. 59.
 47. Traube W., Wedelstädt E. //Ber. 1900. B. 33. № 1. S. 1383.
 48. Lempert K., Puskas J. //Period Polytechn. Chem. Eng. 1968. V. 12. № 2. P. 123.
 49. Hofmann A. W. //Ber. 1869. B. 2. № 2. S. 602. 1870 B. 3. № 1. S. 264. 1872. B. 5. № 2. S. 695.
 50. Smolin E. M., Rappoport L. //S-Triazines and Derivatives. N. Y.: Intersci. Publ., 1959. P. 349.
 51. Kurtzer F. //J. Chem. Soc. 1949. № 11. P. 3033.
 52. King H., Tonkin A. //Ibid. 1946. № 11. P. 1063.
 53. Keiser D., Hecheimbleiker I. Пат. 2691021 США//С. А. 1955. V. 49, 14817.
 54. Ericks W. Пат. 2331670 США//С. А. 1944. V. 38, 1651.
 55. Birkofe R. //Ber. 1942. B. 75. № 4. S. 429.
 56. Kitawaki R., Sugino K. //J. Org. Chem. 1960. V. 25. № 6. P. 1043.
 57. Takenaka S., Sekine T. //Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku. 1968. V. 36. № 12. Р. 863. С. А. 1969. V. 70. 92611.
 58. Коршак В. В., Кутепов Д. Ф., Панкратов В. А. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 6. С. 1408.
 59. Коршак В. В., Кутепов Д. Ф., Панкратов В. А. и др. //Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16Б. № 3. С. 156.
 60. Коршак В. В., Кутепов Д. Ф., Панкратов В. А. и др. //Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1974. Т. 19. № 4. С. 472.
 61. Панкратов В. А., Анциферова Н. П., Кутепов Д. Ф. //XVIII Всесоюз. конф. по высокомолекулярным соединениям. Тез. докл. Казань: Химия, 1973. С. 175.
 62. Пат. 654656 Великобритания//С. А. 1952. V. 46, 8682.
 63. Michaud H., Ortenburger G., Poshinger W., Roeck H. Заявка 2536689 ФРГ//С. А. 1977. V. 86, 140669.
 64. Michaud H., Ortenburger G., Poshinger W., Rock H. Пат. 1055940 Канада//С. А. 1979. V. 91, 75075.
 65. Lohse F., Zondler H. Пат. 87393 ЕПВ//С. А. 1983. V. 99, 196090.
 66. Papaioannou C. G. Пат. 3706741 США//С. А. 1973. V. 78, 72219.
 67. McKee R. //J. Prakt. Chem. 1911. B. 84. № 4. S. 825.
 68. Kuzzer G., Dauraghi-Zadek K. //Chem. Revs. 1967. V. 67. № 2. P. 107.
 69. Weith W. //Ber. 1874. B. 7. № 4. S. 848.
 70. Cimmician G., Dennstedt M. //Ibid. 1883. B. 16. № 1. S. 64.
 71. Коршак В. В., Панкратов В. А., Шукров Г. И., Кутепов Д. Ф. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 681.
 72. Шукров Г. И., Коршак В. В., Панкратов В. А. //Научная конф. «Полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве». Тез. докл. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1976. С. 17.
 73. Hofmann A. W. //Ber. 1885. B. 18. № 16. S. 2755.
 74. Thurston J. Пат. 2480067 США//С. А. 1950. V. 44. P. 5926.
 75. Пат. 1309517 Франция//С. А. 1963. V. 58. P. 10368.
 76. Сугино К., Сираи К., Китаваки Р. Пат. 13898 Япония//РЖХим. 1965. 24C275.
 77. Сугено К., Сираи К., Китаваки Р. Пат. 13987 Япония//РЖХим. 1965. 24C274.
 78. Sugino K., Shirai K., Kitawaki R. Пат. 100981 Великобритания//РЖХим. 1966. 20H61П.
 79. Sugino K., Shirai K., Kitawaki R. Пат. 100982 Великобритания//РЖХим. 1966. 17C262.
 80. Sugino K., Shirai K., Kitawaki R. Пат. 3291673 США//С. А. 1967. V. 66, 56280.
 81. Sugino K., Shirai K., Kitawaki R. Пат. 1246239 ФРГ//С. А. 1967. V. 67, 91435.
 82. Sugino K., Shirai K., Kitawaki R. Пат. 1240666 ФРГ//РЖХим. 1968, 24C333.
 83. Ikeda C. K. Пат. 3308101 США//С. А. 1967. V. 66. 105463.
 84. Коршак В. В., Панкратов В. А., Виноградова С. В. и др. //Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1081.
 85. Коршак В. В., Кутепов Д. Ф., Виноградова С. В. и др. А. с. 413155 СССР//Б. И. 1974. № 4. С. 66.

86. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А. и др. А. с. 517599 СССР//Б. И. 1976. № 22. С. 76.
87. Коршак В. В., Панкратов В. А., Анциферова Н. П. и др. А. с. 505645 СССР//Б. И. 1976. № 9. С. 65.
88. Циргиладзе М. В., Грибкова П. Н., Ларина Л. Ф., Панкратов В. А.//Всесоюз. конф. по кинетике физико-химических реакций. Тез. докл. Черноголовка: ОИФХ АН СССР, 1977. С. 108.
89. Шукров Г. И., Панкратов В. А., Коршак В. И.//Пласт. массы. 1985. № 9. С. 5.
90. Панкратов В. А., Кутепов Д. Ф., Шукров Г. И.//Там же. 1983. № 2. С. 12.
91. Коршак В. В., Шукров Г. И., Панкратов В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 7. С. 1628.
92. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А. и др. А. с. 772167 СССР//Б. И. 1982. № 1. С. 266.
93. Шукров Г. И., Панкратов В. А., Кутепов Д. Ф. и др.//Пласт. массы. 1983. № 12. С. 10.
94. Панкратов В. А., Шукров Г. И., Годованец Е. Н.//II Всесоюз. конф. по исследованию полимерных композиционных материалов в народном хозяйстве. Тез. докл. Ташкент: ИХФП АН УзССР, 1983. С. 112.
95. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А. и др. А. с. 630877 СССР//Б. И. 1982. № 23. С. 307.
96. Коршак В. В., Шукров Г. И., Панкратов В. А.//Пласт. массы. 1983. № 7. С. 9.
97. Коршак В. В., Панкратов В. А., Виноградова С. В.//Там же. 1982. № 3. С. 28.
98. Коршак В. В., Кутепов Д. Ф., Виноградова С. В.//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1980. Вып. 110. С. 124.
99. Шукров Г. И., Панкратов В. А., Кутепов Д. Ф. и др.//Всесоюз. симп. «Научные достижения и прогрессивная технология переработки полимеров». Тез. докл. Сызрань: Наука, 1981. С. 25.
100. Шукров Г. И., Панкратов В. А., Кутепов Д. Ф., Годованец Е. Н.//Пласт. массы. 1983. № 11. С. 11.
101. Коршак В. В., Виноградова С. В., Шукров Г. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 12. С. 2809.
102. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А. А. с. 704956 СССР//Б. И. 1979. № 7. С. 107.
103. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А. А. с. 702034 702034 СССР//Б. И. 1979. № 5. С. 110.
104. Коршак В. В., Кутепов Д. Ф., Виноградова С. В. и др.//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1980. Вып. 110. С. 26.
105. Шукров Г. И., Коршак В. В., Панкратов В. А.//Научная конф. «Полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве». Тез. докл. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1982. С. 44.
106. Шукров Г. И., Панкратов В. А., Кутепов Д. Ф., Коршак В. В.//Пласт. массы. 1983. № 7. С. 11.
107. Шукров Г. И., Панкратов В. А.//Межведомств. семинар-совещание «Переработка, деструкция и стабилизация полимерных материалов». Тез. докл. Душанбе: Ирфон, 1983. С. 119.
108. Шукров Г. И., Панкратов В. А.//Всесоюз. науч.-техн. конф. «Эксплуатационные свойства конструкционных материалов». Тез. докл. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1984. С. 84.
109. Hynds J., Phillipson J. M., Vickers E. J. Пат. 1322332 Великобритания//РЖХим. 1973, 24C441.
110. Hynds J., Vickers E. J., Phillipson J. M. Пат. 1269335 Великобритания//РЖХим. 1972, 19C338.
111. Langager B. A. Пат. 3779997 США//РЖХим. 1974. 23C408.
112. Langager B. A. Пат. 3817920 США//РЖХим. 1975. 10C378.
113. Schminke H. D., Grigat E., Pütter R. Пат. 3642725 США//РЖХим. 1972. 20C314.
114. Ebiling J. Пат. 2433938 ФРГ//РЖХим. 1976. 22C320.
115. Пат. 2265769 Франция//РЖХим. 1976. 24C358.
116. Langager B. A. Пат. 1453105 Великобритания//РЖХим. 1977. 9C265.
117. Hynds J., Vickers E. J., Phillipson J. M. Заявка 1958320 ФРГ//С. А. 1970. V. 73, 109311.
118. Заявка 75-128800 Япония//С. А. 1976. V. 85, 124691.
119. Коршак В. В., Панкратов В. А., Цванкин Д. Я. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16Б. № 5. С. 324.
120. Панкратов В. А., Шукров Г. И., Кутепов Д. Ф., Годованец Е. Н.//Пласт. массы. 1984. № 10. С. 59.
121. Kray R. J.//Soc. Plast. Ind. Reinforc. Plast and Compos. Inst. XXX Annu. Conf.: Reinforc. Plast.-Milestone. Washington D. C. 4—7 Feb. 1975. N. Y.: N. Y. Acad. Sci., P. C. 19/I—C19/8.
122. Заявка 58-71923. Япония//С. А. 1983. V. 99, 196014.
123. Res. Discr. 1978. № 171. Р. 16.
124. Фоменко Л. Н., Герасимов В. Д., Кузнецов Г. А., Соколов Л. Б.//Пласт. массы. 1970. № 3. С. 27.
125. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. № 2. С. 494.
126. Sundermann R., Rottloff G., Grigat E. Заявка 2546372 ФРГ//РЖХим. 1978. 4C323.
127. Sundermann R., Rottloff C. Заявка 2534890 ФРГ//РЖХим. 1978. 5C315.

128. Sundermann R., Rottloff G. Заявка 2546369 ФРГ//РЖХим. 1978. 5C318.
129. Kray R. J. Заявка 2745521 ФРГ//С. А. 1978. V. 89, 25336.
130. Kray R. J. Пат. 4150051 США//РЖХим. 1979. 23C430.
131. Кадзиура С., Вада С., Судзуки С., Ито Т. Заявка 57-170958 Япония//РЖХим. 1983. 18C509.
132. Какураи Т., Игараси Н., Сэнао Т. Заявка 57-202322 Япония//РЖХим. 1984. 2C529.
133. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. 4175181 США//РЖХим. 1980. 7C454.
134. Ивакура И., Уно К., Цуруока К. Пат. 46-3175 Япония//РЖХим. 1971. 23C396.
135. Sundermann R., Rottloff G., Grigat G. E. Заявка 2533127 ФРГ//РЖХим. 1978. 6C314.
136. Kray R. J. Пат. 3944526 США//РЖХим. 1976. 23C348.
137. Пат. 57-207645 Япония//С. А. 1983. V. 99, 23546.
138. Ono M., Takahashi A., Sugawara T. et al. Пат. 61-246234, Япония//С. а. 1987. V. 106, 139497.
139. Kreutzer U., Galinke J. Заявка 2022492 ФРГ//С. А. 1972. V. 76, 113868.
140. Takahashi A., Ono M., Tada R. et al. Пат. 102052 ЕПВ//С. А. 1984. V. 101, 8181.
141. Пат. 59-196393 Япония//С. А. 1985. V. 102, 186027.
142. Пат. 60-37524 Япония//С. А. 1985. V. 103, 14661.
143. Ono M., Takahashi A., Kawamoto et al. Пат. 61-04778 Япония//С. А. 1986. V. 105, 62242.
144. Sugawara K., Takahashi A., Ono M. et al. Пат. 153603 ЕПВ//С. А. 1986. V. 104, 34946.
145. Seo T., Kakurai T., Noguchi T./Kobunshi Kagaku. 1973. V. 30. N 340. P. 451, 518; РЖХим. 1974. 5C246.
146. Rose F. L., Swain G. Пат. 2643232 США//РЖХим. 1955. 2967.
147. Суено К., Сираи К., Китаваки Р. Пат. 37-13899. Япония//РЖХим. 1965. 24C276.
148. Kitawaki R., Shirai K., Sugino K./Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. № 6. P. 1461.
149. Пат. 58-125719 Япония//С. А. 1983. V. 99, 213560.
150. Sundermann R., Rottloff G., Grigat E. Заявка 2533119 ФРГ//РЖХим. 1978. 5C316.
151. Sundermann R., Rottloff G., Grigat E. Заявка 2533121 ФРГ//РЖХим. 1978. 6C311.
152. Sundermann R., Rottloff G., Grigat E., Pütter R. Заявка 2533122 ФРГ//РЖХим. 1978. 6C312.
153. Sundermann R., Rottloff G., Grigat E. Заявка 2533126 ФРГ//РЖХим. 1978. 5C314.
154. Sundermann R., Rottloff G. Заявка 2546355 ФРГ//РЖХим. 1978. 5C317.
155. Sundermann R., Rottloff G., Grigat E. Заявка 2549569 ФРГ//РЖХим. 1978. 8C379.
156. Izumi H., Nakai M. Заявка 76-62895 Япония//С. А. 1976. V. 85, 95150.
157. Seltzer R., Sherman P. D. Пат. 3943107 США//РЖХим. 1976. 20C390.
158. Пат. 60-94422 Япония//С. А. 1985. V. 103. 179165.
159. Пат. 59-157130 Япония//С. А. 1985. V. 102, 150338.
160. Пат. 60-94423 Япония//С. А. 1985. V. 103. 216341.
161. Seo T., Kakurai T., Noguchi T./Chem. High Polym. 1973. V. 30. № 334. P. 76.
162. Пат. 1531273 Великобритания//РЖХим. 1979. 14C420.
163. Seide W., Helm D. Заявка 2459752 ФРГ//С. А. 1976. V. 85. 109511.
164. Bornmann P., Michaud H., Seeholzer J. Заявка 2649402 ФРГ//С. А. 1978. V. 89, 25445.
165. Seltzer R. Пат. 4140658 США//С. А. 1979. V. 90, 118001.
166. Bihlmayer G., Krück J. Заявка 2743015 ФРГ//С. А. 1979. V. 205270.
167. Bihlmayer G., Krück J. Пат. 351772 Австрия//С. А. 1979. V. 141717.
168. Seltzer R., DiPrima J. F., Durell W. S. Пат. 4168364 США//С. А. 1979. V. 91, 212228.
169. Catsiff E. H., Dee H. B., DiPrima J. F., Seltzer R./ACS Polym. Prepr. Div. Polym. Chem. 1981. V. 22. № 2. P. 111.
170. Zahir S. A./Adv. Org. Sci. Technol. 1982. V. 4. P. 83, С. А. 1983. V. 98, 145085.
171. Пат. 58-71923 Япония//С. А. 1983. V. 99. 196014.
172. Кадзиура С., Вада С., Судзуки С. Пат. 56-54994 Япония//РЖХим. 1983. 18C510.
173. Пат. 57-170923 Япония//С. А. 1983. V. 98. 144656.
174. Заявка 81-73492 Япония//С. А. 1981. V. 95. 134061.

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