

Поликарбодиимиды

В.А.Панкратов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

Обобщены литературные данные по синтезу, структурам и свойствам перспективного класса полифункциональных полимеров — поликарбодиимидов. Описаны реакции полимеризации карбодиимидных групп этих полимеров и реакции полиприсоединения к различным функциональным группам с образованием линейных и сетчатых полимеров. Рассмотрены некоторые аспекты практического использования поликарбодиимидов. Библиография — 320 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1185
II. Синтез органических и элементоорганических поликарбодиимидов	1185
III. Структура и некоторые физические свойства поликарбодиимидов	1190
IV. Химические свойства поликарбодиимидов	1190
V. Практическое использование поликарбодиимидов	1200

I. Введение

Наиболее перспективным направлением создания тепло- и термостойких полимерных композиционных материалов в настоящее время считается их получение на основе термоактивных полимеров и олигомеров, способных превращаться без выделения летучих продуктов в сетчатые структуры.^{1–17} Несомненный интерес в этом плане представляют поликарбодиимиды — полимеры, содержащие в макроцепи N=C=N-группы.

Карбодиимиды можно рассматривать как алкил(арил)-производные простейшего их представителя $\text{HN}=\text{C}=\text{NH}$, существующего главным образом в таутомерной форме $\text{NH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$. Эти соединения относятся к гетерокумуленам, образующим большой класс ненасыщенных соединений, в основе которых лежит структура аллена.

Если 20 лет назад карбодиимиды применялись только в препаративных целях, то в настоящее время они широко используются в различных областях промышленности, особенно в полимерной химии. Этому способствовало открытие селективных катализаторов декарбоксилирования изоцианатов, позволяющих в мягких условиях синтезировать карбодиимиды с практически количественными выходами.

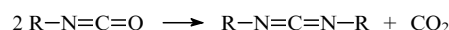
Получение низкомолекулярных карбодиимидов, их физические и химические свойства описаны в ряде обзорных статей.^{1, 18–25} Однако обобщающих работ по поликарбодиимидам и их свойствам до сих пор не было. В настоящем обзоре рассмотрены методы синтеза как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных карбодиимидов, но основное внимание уделено наиболее перспективным и технологичным методам синтеза именно поликарбодиимидов, разработанным в последние годы. В обзоре рассмотрены

также структура и свойства поликарбодиимидов и продуктов их структурирования применительно к пониманию основных направлений их практического использования.

II. Синтез органических и элементоорганических поликарбодиимидов

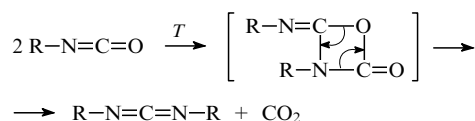
К настоящему времени в литературе описано большое количество различных методов получения карбодиимидов. Из них основными являются десульфуризация тиомочевин, дегидратация мочевины и декарбоксилирование изоцианатов.^{1, 18–25}

Наиболее распространен метод декарбоксилирования изоцианатов.



Эта реакция при повышенных температурах может интенсивно протекать даже в отсутствие катализаторов.²⁶ Именно так были впервые получены некоторые ароматические карбодиимиды, например дифенилкарбодиимид (нагревание фенилизотиоцианата в течение 24 ч при 180°C).²⁶ Диизоцианаты после длительного нагревания дают поликарбодиимиды.

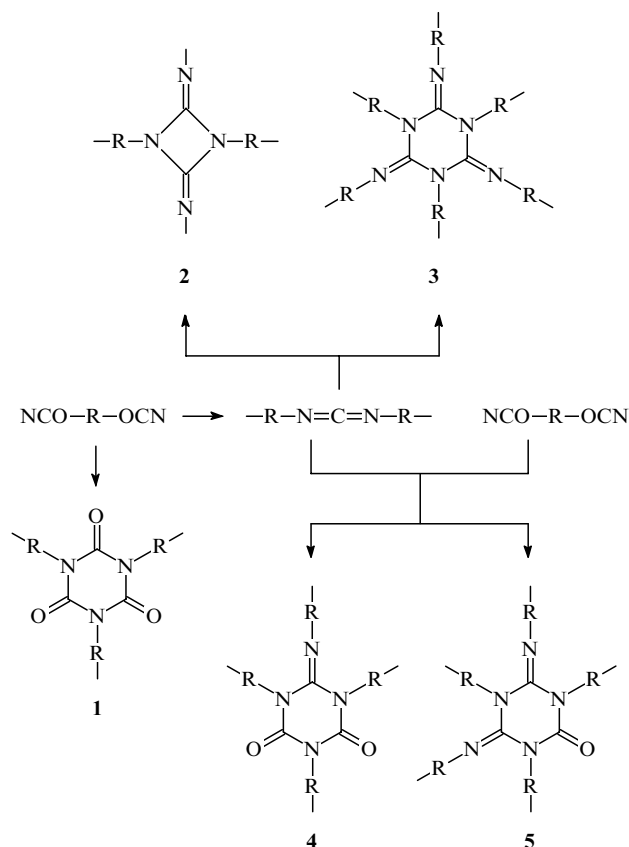
Нойманом и Фишером²⁷ установлено, что процесс термического превращения изоцианатов в карбодиимиды имеет автокаталитический характер, и предположено, что он проходит через образование промежуточных несимметричных циклических димеров.



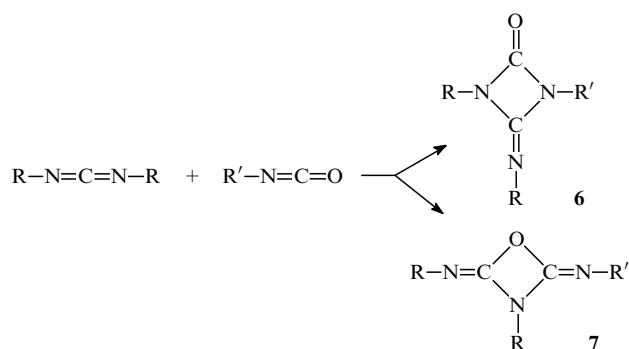
К сожалению, при чисто термическом декарбоксилировании изоцианатов протекают многочисленные побочные процессы, например, циклотримеризация изоцианатов (продукт 1), циклоди- и циклотримеризация карбодиимидов (продукты 2 и 3), а также взаимодействие изоцианатов с карбодиимидами (продукты 4 и 5).

В.А.Панкратов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией термоактивных полимеров ИНЭОС РАН. Исследования в области термоактивных полимеров.

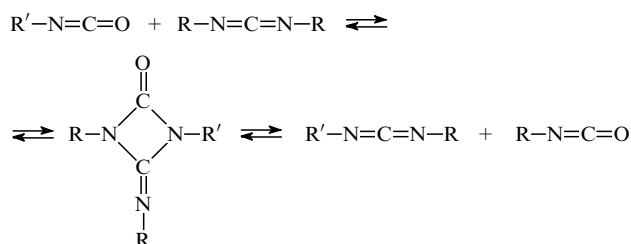
Дата поступления 30 марта 1993 г.



Авторы работы²⁷ при исследовании реакции взаимодействия карбодиимидов с изоцианатами в отсутствие кислорода и влаги при температуре 100–160°C выделили неустойчивые циклические аддукты **6** и **7**.

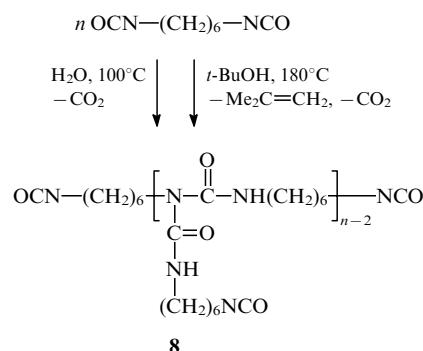


В этой же работе показано, что аддукты типа **6** (уретон-имины) при нагревании вновь распадаются на изоцианат и карбодиимид с обменом заместителями по следующей схеме:

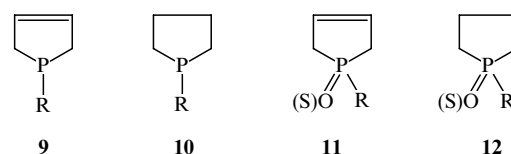


Ускорения реакции декарбоксилирования можно достичь, добавляя в реакционную смесь небольшие количества воды, *трет*-бутилового спирта, моно- и диаминов. В работе²⁸ были получены полиизоцианаты с биуретовой

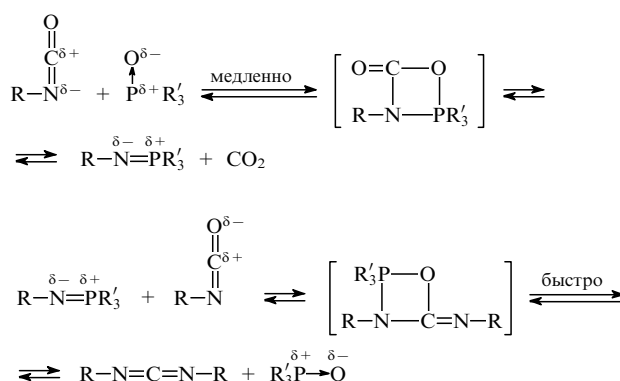
основной цепью (**8**), являющиеся катализаторами карбодиимидации.



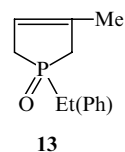
В качестве катализаторов предлагалось большое количество соединений, но наиболее каталитически активными оказались Р-замещенные фосфациклопентены (фосфолены) **9** и фосфациклопентаны (фосфоланы) **10** (см.²⁹), а также их Р-оксиды или сульфиды **11**, **12** (см.^{30–32}).



В работах^{33–36} изучен механизм каталитической карбодиимидации и предложена его двухстадийная схема.



Сопоставляя каталитическую активность различных соединений фосфора в реакции карбодиимидации, Монагл³⁶ установил следующий ряд активности: оксиды фосфинов > фосфинаты > фосфонаты > фосфаты. Наиболее активными оказались оксиды третичных фосфинов, содержащие фосфоленовый цикл.^{29, 34–38} Применение этих катализаторов обеспечивало получение чистых карбодиимидов в мягких условиях (60–100°C) с большими выходами. Чаще всего в качестве катализаторов использовали 1-оксо-1-этил- и 1-оксо-1-фенил-3-метилфосфолены.

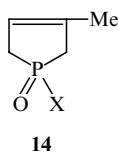


Наиболее активным было этильное производное, а более доступным — фенильное.

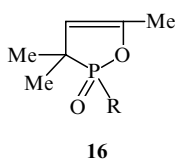
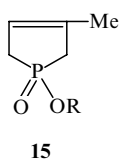
Большая работа по изучению влияния строения различных производных фосфолена на каталитическую активность в реакции карбодиимидообразования была проведена Арбу-

зовым с сотр.³⁹ Каталитическая активность в ряду производных фосфоленфосфиновых кислот оценивалась по величине констант скорости реакции превращения фенилизоцианата в дифенилкарбодиимид в толуольном растворе при 20°C.

Было показано, что переход от эфиров **14** ($X = OR$) к амидам ($X = NR_2$), замена алкильного радикала R в эфирах на арильный или алкиларильный, перемещение двойной связи в цикле, а также наличие или отсутствие заместителей при атомах углерода фосфоленового цикла вызывают лишь незначительные изменения константы скорости реакции ($k = 0.8 \div 3.0 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$). В то же время все изученные соединения существенно уступают по каталитической активности оксиду фосфолена ($X = Ph$) ($k = 68.6 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$). На основании полученных результатов авторами³⁹ был предложен следующий ряд активности катализаторов: оксиды фосфоленов > фосфоленфосфинаты > оксиды нециклических фосфинов > фосфинаты.

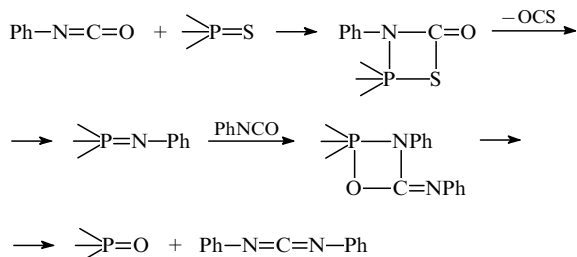


В дальнейшем Арбузовым с сотр.⁴⁰ было изучено влияние окружения атома фосфора в фосфорорганических соединениях на их каталитическую активность в реакциях образования карбодиимидов. В качестве модельной была выбрана реакция превращения фенилизоцианата в дифенилкарбодиимид при 242°C в присутствии производных фосфолена (**15**) и оксафосфолена (**16**), содержащих одинаковое число связей $P-C$ и $P-O$.

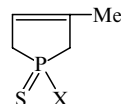


Замена фосфоленового изомера на оксафосфоленовый приводила к существенному снижению константы скорости каталитической реакции (с $17 \cdot 10^4$ до $3.8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ при $R = Et$ и с $14 \cdot 10^4$ до $0.8 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ при $R = Ph$). Переход от экзоциклических эфиров к амидам ($-NR_2$ вместо $-OR$) еще примерно вдвое снижал константу скорости карбодиимидизации. Тем самым были подтверждены специфические свойства именно фосфоленовых производных, обеспечивающих максимальную каталитическую активность.

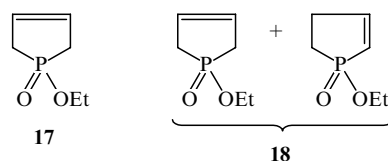
Замена в фосфоленоксиде атома кислорода на атом серы также сильно уменьшала каталитическую активность этих соединений. Кинетические эксперименты, проведенные на фосфорильных и тиофосфорильных соединениях, выявили существенное различие в механизме протекания реакций с участием этих соединений.⁴⁰ В случае тиофосфорильных соединений на графике зависимости $\ln(1-P)^{-1} = f(\tau)$ (P — степень превращения, τ — время) наблюдался перегиб, что указывало на повышение активности катализатора в ходе процесса. Была предложена следующая схема реакции:



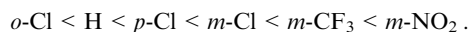
Фосфорильный катализатор накапливался в процессе реакции, повышая суммарную константу скорости реакции, поэтому авторами были определены две константы скорости реакции: в начале (когда содержание фосфорильного соединения мало) — K_1 и в конце реакции (когда практически весь тиофосфорильный катализатор перешел в фосфорильный) — K_2 . Для исходных катализаторов типа



соотношение констант скоростей конденсации фенилизоцианата при 442 К изменялось от ~ 1.5 ($X = OEt$) до ~ 6.5 ($X = SEt$). Губерманом с соавт.⁴¹ исследовано влияние строения фосфоленовых катализаторов **13**, **17**, **18** и замещенных исходных фенилизоцианатов $X-C_6H_4-N=C=O$ на кинетику превращения последних в карбодиимиды.



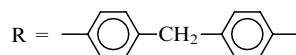
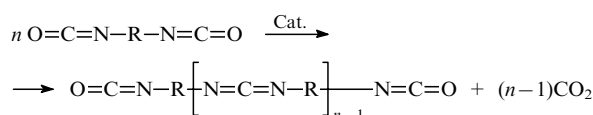
Реакции проводились в среде бензола или толуола при концентрациях изоцианатов $1 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, катализаторов — $0.04 \text{ кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Существенно более активным, чем катализаторы **14** и **15** оказался катализатор **13**, что хорошо согласуется с результатами предыдущих работ. На основании полученных данных было определено влияние заместителей (X) на реакционную способность замещенных фенилизоцианатов



Полученная зависимость хорошо согласуется с предложенным ранее^{33–36} механизмом реакции (электроноакцепторные заместители, за исключением создающих пространственные затруднения, облегчают нуклеофильную атаку карбонильного углерода изоцианата фосфорильной группой).

Алифатические карбодиимиды получали³³ также при катализе оксафосфоленами, но при более высоких температурах и с меньшими выходами. Так, *n*-бутилизоцианат превращался в ди-*n*-бутилкарбодиимид лишь на 17% при кипячении в течение 20 ч с 1.4 мол. % 1-оксо-1-этил-3-метилфосфолена-3. Выход удалось повысить до 60% при проведении реакции в высококипящих растворителях. Для высококипящих алифатических изоцианатов реакция шла быстрее. Например, 2-октилизоцианат за 2 ч при 413–433 К превращался в соответствующий карбодиимид на 89%.

В работе⁴² оценивалось влияние химического строения ряда оксидов фосфоленов на скорость образования поликарбодиимида из бис(4-изоцианатофенил)метана.



В качестве катализаторов использовались производные 1-оксо-3-метилфосфолена трех типов: оксиды третичных фосфинов **19**, фосфинаты с незамещенными эфирными радикалами **20** и фосфинаты с галогенэфирными группами **21**.

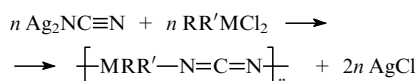
Значительный интерес представляют работы по получению карбодиимидсодержащих полимеров с заданной молекулярной массой путем введения в реакционную систему монофункциональных изоцианатов.^{1, 78–82} При этом было показано, что термические характеристики полимеров, синтезированных из смеси ди- и монофункциональных изоцианатов, близки к характеристикам высокомолекулярных карбодиимидов на основе одних только диизоцианатов. Полимеры, полученные при мольных соотношениях ди- и монофункциональных изоцианатов от 6:1 до 20:1, имели механическую прочность, близкую к прочности высокомолекулярного полимера. Температура размягчения таких полимеров лежала в области 230–260°C, а уменьшение массы при нагревании на воздухе при 300°C составляло ~2% (при скорости подъема температуры 15 град·мин⁻¹).⁷⁹

Совместной конденсацией различных ароматических диизоцианатов получены²⁴ поликарбодиимиды с исключительно высокой термической устойчивостью. Например, сополимеры *n*-фенилендиизоцианата и 1,5-нафтилендиизоцианата имели температуры размягчения около 300°C. Однако значения средних молекулярных масс этих α,ω-диизоцианатополикарбодиимидов были невысоки, поскольку с ростом молекулярной массы полимеров достигаются предельные значения растворимости в инертных растворителях, и происходит их выпадение из раствора, после чего рост молекулярной массы прекращается. Тройные смешанные поликарбодиимиды, состоящие из 2,4-толуиленидиизоцианата и указанных выше ароматических диизоцианатов в соотношении 1:1:1, имели средние молекулярные массы около 3500.

Установлено,²⁴ что олигомерные α,ω-диизоцианатокарбодиимиды образуются из 2,4-толуиленидиизоцианата при комнатной температуре в присутствии фосфоленоксидов в качестве катализаторов. Авторы работы²⁴ синтезировали гомологическую серию олигомеров карбодиимидов на основе 2,4-толуиленидиизоцианата фракционированием в циклогексаноне или смеси петролейный эфир–гексан. Полученные таким образом олигокарбодиимиды представляют интерес для использования их в реакциях полимераналогичных превращений.

Синтез элементоорганических поликарбодиимидов, N=C=N-группы которых связаны непосредственно с атомом элемента [–Э–N=C=N–]_n, имеет принципиальные отличия от синтеза органических поликарбодиимидов.

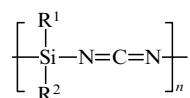
Так, полимерные кремнийсодержащие карбодиимиды образуются из цианамид серебра и диалкил- или диарилдихлорсиланов.⁸³ Аналогично из *n*-Bu₂SnCl₂ был получен тетрамер дибутылбис(карбодиимидо)станнана.⁸⁴



M = Si; R = Me, Ph, EtO; R' = Me, Ph, Vin, EtO
M = Sn; R = R' = Bu; n = 4

На основе дициандиамида и полисилазанов синтезированы соответствующие полисилилкарбодиимиды.⁸⁵

При нагревании Me₃SiN=C=N–SiMe₃ с дигалогенсиланами, тригалогенсиланами или галогенорганосилоксанами и одновременной отгонке выделяющегося Me₃SiCl получены олигомерные карбодиимиды кремния.^{86, 87}



R¹ = Me, Ph; R² = Ph

Отличительной особенностью полисилилкарбодиимидов является непосредственная связь карбодиимидной группы с атомом кремния, что приводит к существенному изменению ее реакционной способности. В отличие от органических аналогов такие соединения могут реагировать не только по карбодиимидной группировке, но и по связи кремний–азот.

Полученные олигомеры представляют собой высоковязкие жидкости либо твердые при комнатной температуре вещества. Их молекулярная масса, определенная методом эбулиоскопии, находится в пределах 3000–5000, что соответствует коэффициенту полимеризации в интервале 15–25. Полисилилкарбодиимиды обладают высокой термостойкостью и не подвергаются структурированию при термической обработке в отличие от своих ароматических аналогов. Они не теряют массы при нагревании до 400°C и при этом сохраняют растворимость в органических растворителях. ИК-Спектры исходных и прогретых при 350°C в течение двух часов полидифенилсилилкарбодиимидов практически ничем не отличаются. Температура начала уменьшения массы для этих полимеров составляет 450°C. Олигомерные полисилилкарбодиимиды имеют довольно высокий процент кокса (до 30% при 900°C).^{86, 87}

С целью исследования влияния относительного содержания жестких ароматических и гибких силоксановых звеньев на свойства олигокарбодиимидов были получены сополимеры ароматических диизоцианатов — 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 2,4-толуиленидиизоцианата — с кремнийорганическими макродиизоцианатами.⁸⁸ Мольное соотношение ароматического и кремнийорганического макродиизоцианата варьировалось от 0÷1 до 50÷1 (моли). Термические и физико-механические исследования этих полимеров показали, что их свойства существенно зависят от соотношения взятых в реакцию исходных веществ (табл. 1).

Таблица 1. Свойства линейных сополимеров, полученных поликонденсацией 4,4'-дифенилметандиизоцианата (А) и кремнийорганического макродиизоцианата (n = 14) (В) при различном соотношении исходных веществ⁸⁸

Мольное отношение А : В	η _{пр} , дл/г	Выход, %	T _{разм} , °C	σ _p , кгс/см ²	ε, %
0 : 1	0.63	92	–84	72	118
10 : 1	—	93	140	190	95
20 : 1	0.84	89	160	240	70
30 : 1	—	95	170	300	45
40 : 1	0.89	96	180	350	20
50 : 1	—	94	190	420	10
С ^a	0.9	—	280	500	5

^a Для сравнения приведены термические и физико-механические показатели линейного ароматического поликарбодиимида на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (С).

Как видно из приведенных данных, карбодиимиды могут быть получены доступными и разнообразными способами, во многих случаях с высокими выходами. Практическая ценность поликарбодиимидов состоит в их высокой реакционной способности по отношению ко многим органическим соединениям, что позволяет получать на их основе разнообразные полимерные материалы, в том числе с высокой термо- и теплостойкостью. Поэтому далее будут рассмотрены их структурные особенности, а также физические и химические свойства.

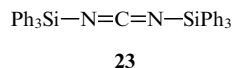
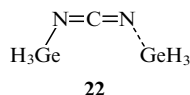
III. Структура и некоторые физические свойства поликарбодиимидов

По данным рентгеноструктурного анализа карбодиимидная группа не является линейной, причем величина угла $N=C=N$ варьируется в пределах от 166 до 170° , как для алифатических, так и для ароматических карбодиимидов.^{89–93} Величина двугранного угла между заместителями у атомов азота составляет приблизительно 90° , но угол $C=N-Ar$ превышает ожидаемую величину, равную 120° , и колеблется в пределах $123–180^\circ$.

Аномальное значение угла $N=C=N$ объясняется в работе⁸⁹ влиянием упаковочных факторов в кристаллах. Однако тот факт, что все исследованные карбодиимиды^{89–93} обладают такой аномалией, делает сомнительным справедливость такого объяснения. Показано, что в других гетерокумуленах имеет место не вполне линейное строение трехатомной группы $X=Y=Z$. Так, радиоспектроскопическое исследование азиды хлора (ClN_3) дало значение угла $N=N=N$, равное $\sim 172^\circ$ (см.⁹⁴). По данным микроволновой спектроскопии и квантовохимических расчетов нелинейной является и изоцианатная группа, угол $O=C=N$ составляет $171–175^\circ$ в зависимости от природы радикала при атоме азота.^{95–97}

Эти данные свидетельствуют, что изогнутая структура карбодиимидной группы может возникать и в результате электронных эффектов, а не только за счет эффектов упаковки кристалла.²²

Для элементоорганических карбодиимидов результаты как электронографического,⁹⁸ так и рентгеноструктурного⁹⁹ исследований указывают на наличие нелинейной и линейной структур в случае дигермил- (22) и бис(трифенилсилил)карбодиимидов (23) соответственно.



Электронографическое исследование также свидетельствует о линейной конфигурации группы $NCNSi$ в случае дилилкарбодиимида.¹⁰⁰

Электронная структура, стереохимия, данные ядерного магнитного резонанса, инфракрасной, фотоэлектронной, ультрафиолетовой и масс-спектроскопии ароматических, алифатических и элементоорганических низкомолекулярных карбодиимидов детально рассмотрены в ряде обзорных работ,^{18–25} что позволяет не останавливаться в данном обзоре на их обсуждении. Однако физико-химические характеристики высокомолекулярных карбодиимидов заслуживают более подробного изложения.

Линейные высокомолекулярные карбодиимиды, полученные в мягких условиях, обладают пленко- и волокнообразующей способностью; относительно высокими температурными характеристиками, устойчивостью к воздействию агрессивных жидкостей и хорошими прочностными показателями.^{68, 69}

Высокие физико-механические и диэлектрические свойства поликарбодиимидов могут быть проиллюстрированы на примере пленки поли-(3,3'-диметокси-4,4'-дифенил)карбодиимида, полученной прессованием при $300^\circ C$ и ориентированной при $115^\circ C$.

Начальный модуль упругости, $кгс \cdot см^{-2}$	86200
Разрывная прочность, $кгс \cdot см^{-2}$	2900
Удлинение, %	6.2
ϵ ($10^2–10^5$ Гц)	3.8 ($170^\circ C$)
$tg \delta$ ($10^2–10^5$ Гц)	0.006–0.02 ($170^\circ C$)

При исследовании термических свойств поликарбодиимидов с блокированными концевыми группами было установлено, что олигокарбодиимиды характеризуются хорошей текучестью в области температур $240–270^\circ C$, причем плавление сопровождается нарастанием вязкости расплава и переходом образца в высокоэластичное состояние.⁸⁰ Отмечено возрастание вязкости расплава с повышением молекулярной массы исходного олигокарбодиимида. Поликарбодиимиды на основе 4,4'-диизоцианатодифенилметана имеют температуру стеклования $220^\circ C$ и переходят в высокоэластичное состояние при $250^\circ C$, дальнейшее повышение температуры приводит к возрастанию модуля упругости.

Описано¹⁰¹ получение поликарбодиимидов и слоистых пластиков на их основе, содержащих армирующие волокнистые наполнители. Поликарбодиимиды получали нагреванием при $20–150^\circ C$ 4,4'-дифенилметандиизоцианата в растворе, например бензола, в присутствии 3-метил-1-фенил-2-фосфолен-1-оксида с последовательным добавлением моноизоцианатов. Уменьшение массы полученных полимеров на воздухе (ТГА, скорость подъема температуры 10 град/мин⁻¹) при 250 и $300^\circ C$ составляло 0.7 и 1.7% соответственно. Образцы полимера, полученные прессованием в предварительно нагретых формах при $180–200^\circ C$, имели прочность на разрыв 680 $кгс \cdot см^{-2}$, модуль упругости при растяжении 10100 $кгс \cdot см^{-2}$, удлинение 7% , температуру стеклования $208^\circ C$.

Полимерные кремнийорганические карбодиимиды типа $[-SiRR'N=C=N-]_n$, где $R, R' = Me, Ph, Vin$, получаемые взаимодействием полихлорсиланов или хлорсиланов с $Me_3SiN=C=NSiMe_3$, представляют собой бесцветные или светло-коричневые продукты, которые при нагревании выше $100^\circ C$ постепенно превращаются в вязкие масла. Их термостойкость определяется, по-видимому, наличием некоторого количества силоксановых звеньев в макромолекулярной цепи,⁸³ поскольку начало потерь массы этих продуктов наблюдается уже при $200^\circ C$. ИК-Спектры образцов практически не изменяются даже при нагревании до $350^\circ C$ в течение двух часов в вакууме, что указывает на высокую термостойкость кремнийкарбодиимидных групп.

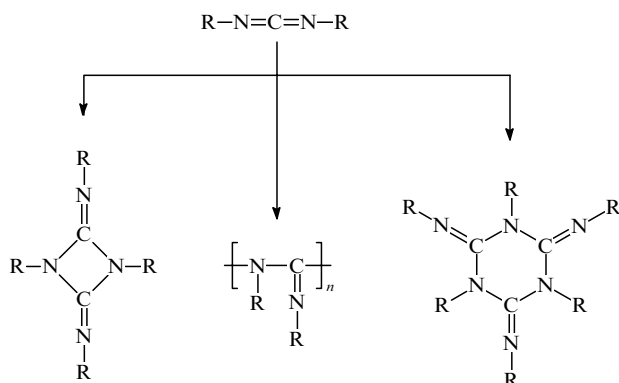
Элементоорганические карбодиимиды имеют значительно более устойчивые к полимеризации $N=C=N$ -группы, чем органические аналоги; Si-, Ge-, Sn- и Pb-содержащие монокарбодиимиды могут храниться практически без изменения в течение многих месяцев,¹⁰² при этом не наблюдается нарастания вязкости вследствие полимеризации, столь характерной для органических карбодиимидов. Кремнийорганические монокарбодиимиды, как правило, могут перегоняться в вакууме без разложения при $250–260^\circ C$.¹⁰² Это объясняется повышенной прочностью их связи $Si-N$ благодаря $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействию атомов кремния и азота.¹⁰³

Кремнийорганические поликарбодиимиды устойчивы к облучению, что позволяет использовать их в условиях интенсивного облучения. Например, для полилилкарбодиимида $[-Ph_2SiN=C=N-]_n$ с молекулярной массой 4285 не наблюдается потери массы при нагревании до $400^\circ C$ в атмосфере азота и сохраняется эластичность при облучении дозой 2000 МР.⁸⁶

IV. Химические свойства поликарбодиимидов

Химические свойства карбодиимидов определяются в первую очередь ненасыщенным характером этих соединений, следовательно, склонностью к реакциям полимеризации и к реакциям присоединения.

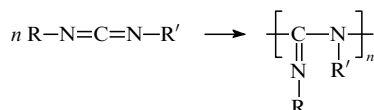
Карбодиимиды, аналогично изоцианатам, способны к полимеризации по азот-углеродной связи с образованием линейных полимеров, а также к циклодимеризации и циклотримеризации.^{1, 18–25}



К сожалению, такие интересные реакции недостаточно изучены, и в литературе имеется ограниченное число сообщений на эту тему.^{79–82, 104–110}

1. Линейная полимеризация карбодиимидов

Об анионной полимеризации карбодиимидов, аналогичной полимеризации изоцианатов,¹¹¹ впервые сообщалось в работе Робинсона¹¹².



R, R' = Et, Bu, Hex, All, Ph

Реакцию проводили в углеводородных растворителях в присутствии *n*-бутиллития при 0–25°C. В табл. 2 приведены некоторые данные о полимеризации карбодиимидов и свойствах полученных полимеров.

Таблица 2. Свойства полимеров, полученных анионной полимеризацией карбодиимидов¹¹²

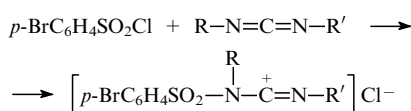
R	Растворитель	Мольное отношение мономер : катализатор	$\eta_{\text{пр.}}^a$ дл/г	Выход полимера, %
Et	Толуол	270	0.41	37 ^b
	»	33	0.20	62
	См. ^c	—	0.22	—
Ph	Толуол	17	0.11	60
CH ₂ —CH=CH ₂	»	37	0.13	92
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Гептан	15	0.15	96
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	»	15	0.12	90
Me	»	38	0.14	95

^a Приведенная вязкость в муравьиной кислоте при 30°C.

^b Начало полимеризации при 25°C, затем при 0°C.

^c Термическая полимеризация в отсутствие растворителя.

Полимеры представляют собой нерастворимые в органических растворителях порошки белого цвета. При нагревании они частично разлагались на исходные мономеры, причем наибольшей термической устойчивостью обладали полимеры на основе дифенилкарбодиимида. Обнаружено также,¹¹² что катионные катализаторы не полимеризуют карбодиимиды, а образуют с последними ионные соединения.



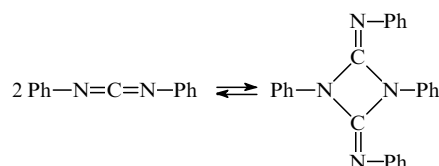
Данные об особенностях линейной полимеризации монокарбодиимидов позволяют предположить, что аналогичным образом могут реагировать и поликарбодиимиды, однако в литературе такие сведения отсутствуют.

2. Полимеризация моно- и поликарбодиимидов с образованием циклических структур

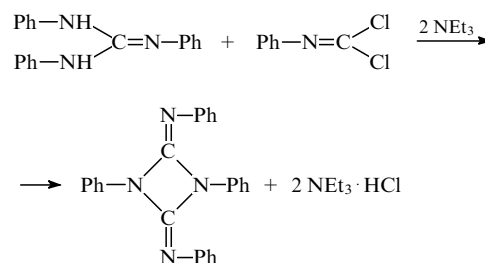
Поскольку изучение структур сетчатых полимеров, образующихся при полимеризации поликарбодиимидов, представляет значительные трудности, в начале этого раздела нами будут рассмотрены работы, посвященные процессам циклодимеризации и циклотримеризации монокарбодиимидов, а также изучению низкомолекулярных структур полученных индивидуальных продуктов. Изучение таких систем, моделирующих соответствующие процессы в полимерах, помогает в интерпретации более сложных структур сетчатых полимеров, получаемых из поликарбодиимидов.

а. Циклодимеризация и циклотримеризация монокарбодиимидов

Циклодимеризацию карбодиимидов на примере дифенилкарбодиимида изучал Рихтер.¹¹³ Было найдено, что при нагревании она происходила даже в отсутствие катализатора.

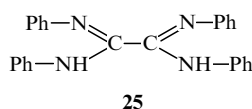
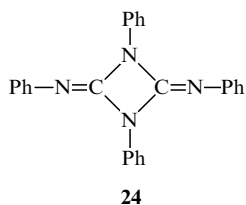


С ростом температуры реакции выход димера возрастал, достигая максимума при 165–175°C (43% за 16 ч). Дальнейшее повышение температуры снижало выход до 30% при 200°C и 13.5% при 230–235°C. На основании полученных данных Рихтер предположил, что термическая димеризация дифенилкарбодиимида является обратимой. Активными ее катализаторами оказались третичные фосфины. Добавлением, например, три-*n*-бутилфосфина, удалось достичь выхода димера 75% при температуре реакции всего 90°C. Для доказательства циклического строения димера дифенилкарбодиимида Рихтер осуществил¹¹³ его встречный синтез взаимодействием трифенилгуанидина и фенилизотионидхлорида.



Судзуки с соавт.¹¹⁴ исследовал реакции дифенилкарбодиимида в присутствии нафтената натрия в среде апротонного растворителя, приводящие к образованию как циклических, так и линейных структур. Были получены, выделены и идентифицированы циклический димер **24** с характерной полосой валентных колебаний C=N-связи цикла 1690 см⁻¹, а также линейный димер **25**, структуру которого характеризовали по полосе поглощения ИК-спектра в области 1637 см⁻¹.

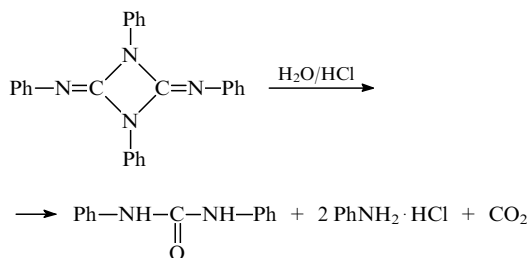
Авторы работы¹¹⁴ показали, что образование структуры **25** происходит в присутствии значительных количеств



натрийнафтената и наличия в реакционной смеси протонов. Образования тримера дифенилкарбодиимида в исследованных условиях не наблюдалось.

В качестве других примеров исследования димеризации карбодиимидов можно сослаться на работы^{115–117}.

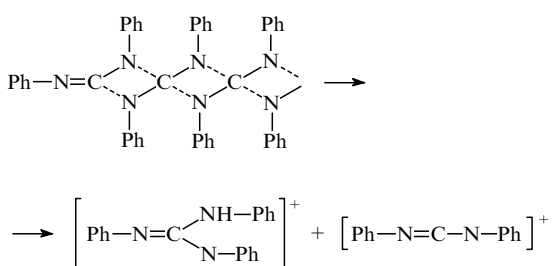
Панкратов с соавт.¹¹⁸ синтезировал димер дифенилкарбодиимида длительным нагреванием дифенилкарбодиимида при 160–170°C в отсутствие катализатора. Перекристаллизованный из смеси бензол–этанол (1 : 1 по объему) продукт представлял собой порошок белого цвета с температурой плавления 162.5–163°C, хорошо растворимый в бензоле, хлороформе и ацетоне. Димер дифенилкарбодиимида идентифицирован¹¹⁸ с помощью масс- и ИК-спектроскопии (полоса поглощения C=N-связи $1690 \pm 10 \text{ см}^{-1}$), а также по составу продуктов гидролиза.



Еще в прошлом веке было известно,¹¹⁹ что дифенилкарбодиимид медленно полимеризуется при комнатной температуре с образованием так называемого «β-дифенилкарбодиимида», которому приписывали тримерное строение.¹²⁰ Структура этого соединения не установлена вплоть до настоящего времени, по-видимому, из-за его плохой растворимости в органических растворителях и неустойчивости при нагревании. Рихтер¹¹³ получал «β-дифенилкарбодиимид» с высоким выходом нагреванием дифенилкарбодиимида в присутствии каталитических количеств трис(диэтиламинометил)фосфина.

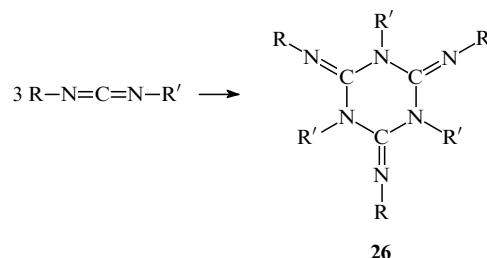
В работе¹¹⁸ предпринята попытка идентификации «β-дифенилкарбодиимида». Строение «β-дифенилкарбодиимида», по мнению авторов работы¹¹⁸, согласуется с данными ИК-спектроскопии, результатами гидролиза в присутствии соляной кислоты, объясняет причины плохой растворимости этого соединения в органических растворителях на холоду и его низкой устойчивости при нагревании.

В масс-спектре «β-дифенилкарбодиимида» наблюдались пики ионов с $m/e = 286$ (интенсивность ~1%) и с $m/e = 194$ (100%). С учетом предложенного выше строения этого соединения схему его распада под действием электронного удара авторы работы¹¹⁸ представили следующим образом:



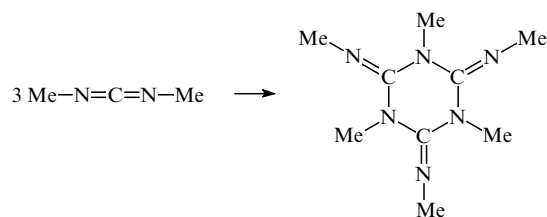
Однако приведенная выше структура «β-дифенилкарбодиимида» до сих пор является лишь предположительной.

Циклотримеризация карбодиимидов с образованием производных 1,3,5-гексагидро-2,4,6-триазина (26) представляет собой одну из сравнительно мало изученных реакций.^{104, 105, 110, 117, 118, 121–124}

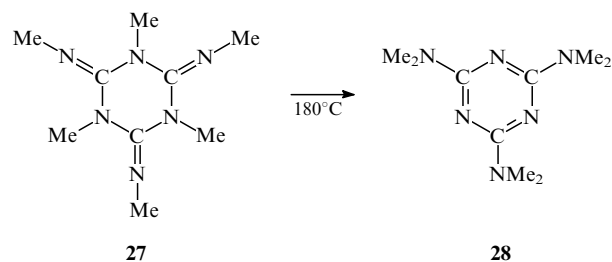


По данным Буша с соавт.,^{121, 122} циклотримеризация дифенилкарбодиимида с образованием циклического тримера (гексафенилизомеламина) происходит при пропускании сухого хлористого водорода в бензольный раствор дифенилкарбодиимида, содержащий небольшое количество фенола.

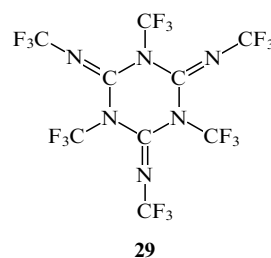
О циклотримеризации диметилкарбодиимида сообщено в работе¹⁰⁶.



При нагревании до 180°C изомеламина форма 27 тримера переходит в более устойчивую меламина форму 28.



Флауэрс с соавт.¹¹⁷ при получении фторированных карбодиимидов взаимодействием $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{CF}_2$ с эквимолекулярными количествами аминов RNH_2 выделил в качестве побочного продукта соединения 29.

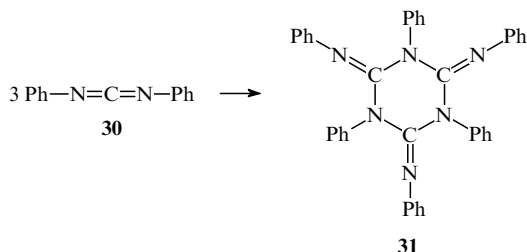


Гексафенилизомеламин был выделен также при нагревании фенилизотиоцианата с N-метилгексаметилдисилазаном.¹²⁵

В литературе имеется ряд работ, в которых описана социклотримеризация карбодиимидов с азометинами,^{126, 127}

изоцианатами,^{128–132} ацилизоцианатами,¹³³ хлорсульфонил-изоцианатами¹³⁴ и изотиоцианатами¹³⁵ с образованием производных *s*-триазина.

Панкратовым с соавт.¹¹⁸ циклотримеризацией дифенилкарбодиимида (**30**) был получен гексафенилизомеламин (**31**) с температурой плавления 196–196.5°C.

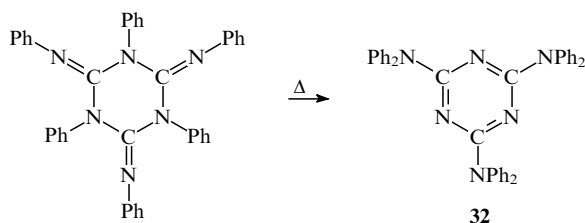


Сравнение термической устойчивости производных дифенилкарбодиимида позволило авторам работы¹¹⁸ расположить их по возрастанию термостойкости в следующий ряд: «β-дифенилкарбодиимид» < димер < гексафенилизомеламин.

«β-Дифенилкарбодиимид» разлагался при нагревании выше 100°C в присутствии высококипящих органических растворителей, например 1,1,2,2-тетрахлорэтана. Единственным продуктом его распада был дифенилкарбодиимид.¹¹⁸

Димер плавился без разложения при 162.5–163°C и интенсивно разлагался лишь при нагревании выше 200°C. Термическим разложением димера при 250°C был получен с 80%-ным выходом дифенилкарбодиимид.

Гексафенилизомеламин не подвергается каким-либо изменениям даже при длительном (40 ч) кипячении в высококипящих растворителях, например *N*-метил-2-пирролидоне, декалине и бензиловом спирте. В отличие от трифенилизомеламина¹³⁶ он не изомеризуется в меламиновое производное при кипячении в бензиловом спирте в присутствии алколюлятов щелочных металлов. При нагревании в отсутствие растворителей гексафенилизомеламин устойчив до 300–320°C. Однако при нагревании при более высокой температуре в течение 12 ч в инертной атмосфере с 80%-ным выходом все же был получен гексафенилмеламин.¹¹⁸



С целью выяснения причин, вызывающих термическую изомеризацию изоформы гексафенилзамещенного меламина в нормальную, и объяснения большей термической устойчивости последней строение изомерных гексафенилзамещенных меламинов было изучено с помощью рентгеноструктурного анализа.¹⁰⁴ Установлено, что центральный гетероцикл изоформы (рис. 1) неплоский и имеет конфигурацию скошенной уплощенной ванны. Подобная неплоская конфигурация в отличие от плоской конфигурации гетероциклов в аналогичных соединениях — циануровой кислоте^{139,140} и трифенилизотиоцианате¹⁴¹ — вероятно, является следствием внутримолекулярных стерических напряжений. На стерические взаимодействия фенил–фенил указывают искажения плоскости экзоциклических валентных углов, а также искажения плоскости экзоциклических двойных связей C=N, торсионные углы скручивания которых достигают 20°. Такое скручивание обычно при наличии при

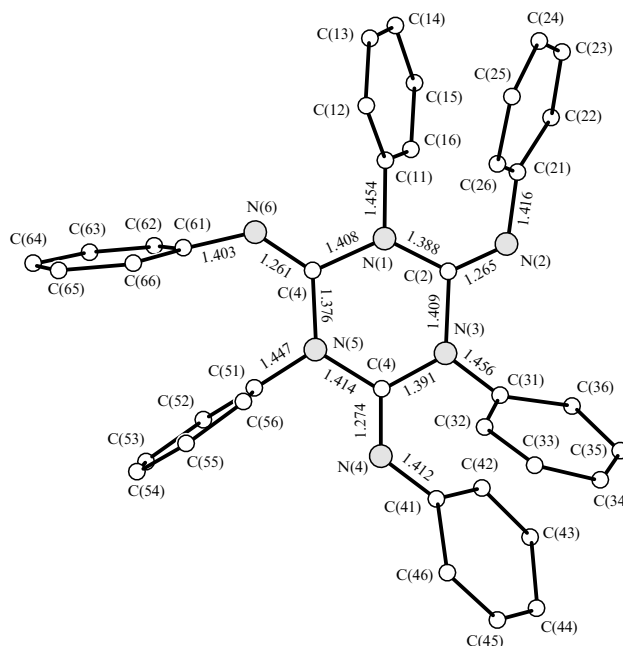
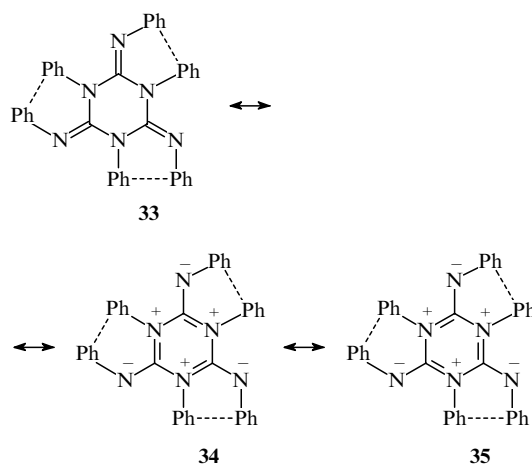


Рис. 1. Проекция молекулы гексафенилизомеламина на среднюю плоскость гетероцикла

двойной связи объемистых заместителей.¹⁴² Стерические отталкивания в парах фенильных заместителей оказались настолько велики, что атомы C(21), C(41), C(61) выходили из средней плоскости соседних атомов приблизительно на 0.06 Å, однако конфигурация атомов C(11), C(31), C(51) оставалась практически плоской.¹⁰⁴

Длины эндоциклических связей C–N в молекуле гексафенилизомеламина ($d_{\text{ср}} = 1.398$ Å) имеют промежуточные значения между длинами одинарной (1.47 Å) и двойной (1.23 Å) связей углерод–азот. По-видимому, этот факт обусловлен вкладом в структуру молекулы гексафенилизомеламина, помимо основной формы **33**, также резонансных форм **34** и **35** с чередованием двойных и одинарных связей в гетероцикле (пунктиром обозначены короткие внутримолекулярные контакты между фенильными заместителями).



С вкладом резонансных форм **34** и **35** связано также удлинение экзоциклических связей C–N в среднем до 1.267 Å.¹⁰⁴

В гексафенилмеламине (**31**) атомы гетероцикла, а также экзоциклические атомы азота находятся в одной плоскости (рис. 2). Строение этого соединения обычно для производных *n*-меламина. Большой разворот фенильных циклов

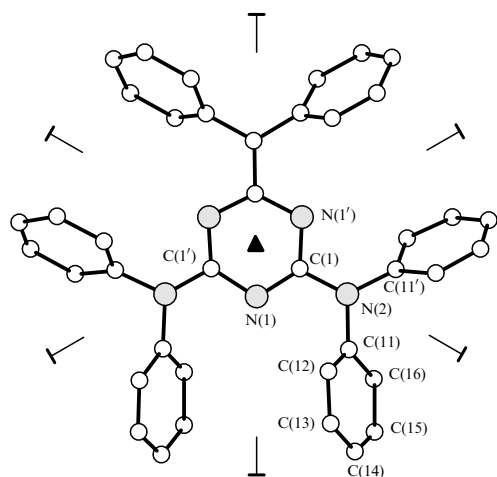


Рис. 2. Проекция молекулы гексафенилмеламин на плоскость, перпендикулярную вертикальной оси симметрии

относительно друг друга, чем относительно триазинового цикла, приводит к меньшему внутримолекулярному взаимодействию типа «фенил–фенил» по сравнению с взаимодействием «фенил–триазиновый цикл». Исходя из этого большая устойчивость нормальной формы гексафенилмеламин объяснялась авторами статьи¹⁰⁴ существенно меньшими стерическими напряжениями в ее молекуле.

Лебедевым с сотр.¹¹⁰ изучены термодинамические характеристики ряда реакций, моделирующих процессы, происходящие при синтезе и структурировании олигокарбодимидов.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости кристаллических гексафенилмеламин, гексафенилизомеламин, а также фенилизотианата и дифенилкарбодимид в кристаллическом, стеклообразном, переохлажденном жидком и в обычном жидком состояниях в области 13.8–330 К с точностью ~ 0.3%; в изотермическом калориметре с бомбой определены

Таблица 3. Термодинамические параметры реакции циклотримеризации дифенилкарбодимид в гексафенилизомеламин и гексафенилмеламин¹¹⁰

T, К	Физическое состояние	$-\Delta H^0$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta S^0$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G^0$, кДж·моль ⁻¹
Циклотримеризация 27 в 28				
0	к, к	168.4	0	168.4
100	к, к	170.5	38.85	166.6
200	к, к	174.2	64.80	161.3
298.15	ж, к	236.4	283.6	151.8
Циклотримеризация 27 в 29				
0	к, к	326.6	0	326.6
100	к, к	329.7	61.76	323.5
200	к, к	334.5	94.42	315.6
298.15	ж, к	397.4	316.3	303.1
Изомеризация 28 в 29				
0	к, к	158.3	0	158.3
100	к, к	159.4	22.91	157.1
200	к, к	160.3	29.63	154.4
298.15	к, к	161.1	32.73	151.3

Примечание. Приняты следующие обозначения состояний реагентов: ж — жидкое, к — кристаллическое.

энтальпии сгорания изученных веществ при температуре 298.15 К и давлении 101.325 кПа.

По полученным данным рассчитаны функции $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T) - S^0(0)$, $G^0(T) - G^0(0)$ для области 0–330 К; вычислена нулевая энтропия и разность нулевых энтальпий стеклообразного и кристаллического дифенилкарбодимид; рассчитаны термодинамические параметры образования: ΔH_f^0 , ΔS_f^0 , ΔG_f^0 изученных веществ при стандартных температурах и давлении.

Найдено, что энтальпия реакции декарбосилирования фенилизотианата представляет сравнительно небольшую величину $\Delta H_p = -(40.6 \pm 2.9)$ кДж·моль⁻¹.

Значения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса процессов прямого превращения дифенилкарбодимид в гексафенилизомеламин и гексафенилмеламин, а также изомеризация гексафенилизомеламин в нормальную форму приведены в табл. 3.

В области температур 0–298 К циклотримеризация имид **30** и изомеризация соединения **31** в **32** термодинамически разрешены ($\Delta G < 0$). Найденные экстраполяцией верхние предельные температуры протекания этих процессов имеют значения, значительно превышающие температуры начала термической деструкции реагентов. Значения свободных энергий образования **31** и **32**, равные соответственно 1232.9 ± 7.4 и 1081.1 ± 13.1 кДж·моль⁻¹, указывают на большую термодинамическую устойчивость последнего, что подтверждает вывод о возможности изомеризации **31** в **32** при наличии кинетических условий.¹¹⁰

В работе Панкратова с соавт.¹⁰⁵ в интервале температур 250–550°C исследована термическая, термоокислительная и термогидролитическая устойчивость дифенилкарбодимид (**30**), циклического димера дифенилкарбодимид (**24**), гексафенилизомеламин (**31**) и гексафенилмеламин (**32**) — соединений, моделирующих основные фрагменты сетчатых полимеров на основе олиго- и поликарбодимидов.

Показано, что при термолитизе в вакууме устойчивость этих соединений примерно одинакова (образование твердых и жидких продуктов деструкции наблюдается при температуре выше 400°C), однако термоокислительная стойкость продуктов циклотримеризации дифенилкарбодимид — гексафенилизомеламин и гексафенилмеламин — заметно выше, чем исходного мономера. В условиях же термогидролиза тример **32** начинает распадаться при температуре 400°C, что на 150°C выше, чем температура распада $N=C=N$ -группы в карбодимиде и изомеламиновом цикле.¹⁰⁵

С учетом всей совокупности данных о процессах химических превращений дифенилкарбодимид под действием температуры можно предполагать, что в процессе формирования сетчатых полимеров из олигокарбодимидов в зависимости от условий отверждения возможно образование трех типов узловых фрагментов: уретдинимидных, изомеламиновых и меламиновых, при этом увеличение количества меламиновых фрагментов в структуре сшитого полимера должно повышать его термическую устойчивость.

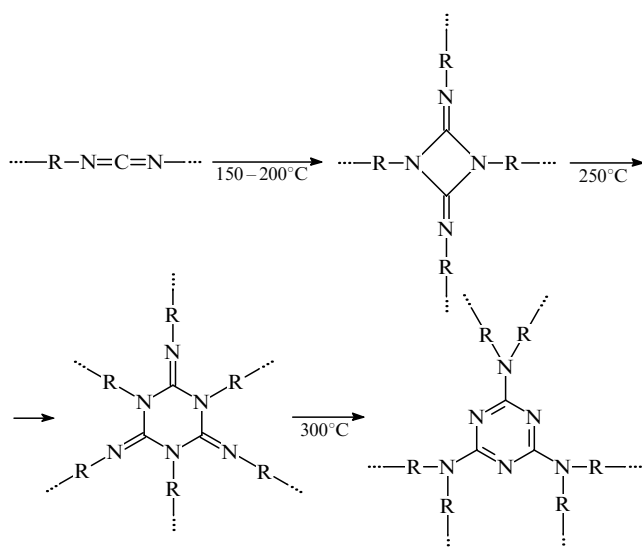
6. Полициклизация олиго- и поликарбодимидов

В литературе имеются данные о полициклизации поликарбодимидов. В ряде работ^{79, 80, 143, 144} указывается на возможность полициклизации групп $N=C=N$ линейных олиго- и поликарбодимидов при повышенных температурах, однако образующиеся структуры не анализируются.

В цикле работ^{12, 15, 81, 87, 104, 105, 107–110, 118, 136, 145–156} показано, что при нагревании ароматических олигокарбодимидов происходила полимеризация с участием реакционно-способных групп $N=C=N$, сопровождаемая потерей растворимости, увеличением твердости и механической прочности. Одновременно в ИК-спектрах наблюдалось ослабление полосы поглощения карбодимидных групп в области 2115–2145 см⁻¹ и появление полос поглощения в области

1500–1700 см⁻¹, относящихся к колебаниям циклических димерных (1690 см⁻¹), изомеламиновых (1640 см⁻¹) и *n*-меламиновых фрагментов (1530 см⁻¹).

С помощью ИК-спектроскопии было изучено влияние температуры и продолжительности процесса на степень завершенности и направленность полимеризации олигокарбодиимидов. Исследовалась зависимость конверсии карбодиимидных групп олигомеров на основе 4,4'-диизоцианатофенилметана и фенилизотиоцианата (*n* = 25) от времени изотермической полимеризации при температурах 150, 200, 250 и 300°C. Увеличение температуры от 150 до 300°C вызывало повышение степени конверсии с 25–30 до 70–80%. Температура полимеризации существенно влияла на строение образующихся сетчатых полимеров. Так, при 150–200°C основным направлением реакции была циклодимеризация, а при повышении температуры до 250°C преобладала циклотримеризация карбодиимидных групп. При температуре 300°C и выше отмечалось появление полосы поглощения в области 1530 см⁻¹, относимой к колебаниям *симм*-триазинных циклов. Таким образом, при полимеризации ароматических олигокарбодиимидов при различных температурах протекают, как представляется авторам^{81, 105, 107–109, 118}, следующие процессы:



С увеличением температуры полимеризации олигокарбодиимидов возрастает степень их структурирования. За счет преимущественного образования термически более устойчивых циклотримерных узлов сетки происходит повышение температур начала потерь массы и начала деформации продуктов полимеризации, повышается их твердость и механическая прочность (табл. 4).

Таблица 4. Физико-механические свойства сшитых полимеров, полученных прессованием олигокарбодиимида (*n* = 25) на основе 4,4'-диизоцианатофенилметана и фенилизотиоцианата (удельное давление 600 кгс/см², время выдержки при температуре 25°C 1–3 мин/мм)

Температура, °C	Степень структурирования, %	Прочность на изгиб, кгс/мм ²	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²
120	22–25	4.0–5.0	4–5	12.0–12.5
150	60–65	8.5–9.0	9–12	16.0–17.0
180	71–74	10.0–10.5	22–25	18.0–19.0
200	76–78	12.0–12.5	13–16	22.0–23.0
250	80–85	8.0–9.0	8–10	25.5–26.0
300	85–88	7.0–8.0	3–5	27.0–27.5

Анализ зависимости прочности на изгиб, удельной ударной вязкости и твердости по Бринеллю образцов полимеров, полученных компрессионным прессованием данного олигомера в различных условиях показывает, что увеличение температуры прессования от 150 до 300°C вызывает повышение твердости по Бринеллю с 12–12.5 до 27–27.5 кгс/мм², в то же время значения удельной ударной вязкости и прочности на изгиб достигают максимума для образцов, структурированных при 180–200°C, а затем вновь падают.

Показано,¹¹⁸ что добавление к олигокарбодиимидам 0.5 мас.% катализатора циклотримеризации вызывало не только увеличение на 5–10% степени конверсии карбодиимидных групп, но и способствовало образованию изомеламиновых циклов уже при 150°C. В присутствии катализатора при 220–250°C циклотримеризация становится доминирующим процессом. Дальнейшее повышение температуры полимеризации до 300°C приводило к образованию *симм*-триазинных циклов. Сравнение ИК-спектров продуктов чисто термической (при 300°C) и каталитической полимеризации (при 250°C) показало большое сходство их структур. В обоих случаях полимерные сетки были построены в основном из шестичленных азотсодержащих гетероциклов.

В работе¹⁰⁷ проведено систематическое исследование термической, термоокислительной и термогидролитической устойчивости структур поликарбодиимидов, содержащих изомеламиновые и меламиновые фрагменты. В сравнительном плане исследовались также линейные поликарбодиимиды на основе 1,3-фенилендиизоцианата, 2,4-толуиленидиизоцианата и 4,4'-диизоцианатофенилметана.

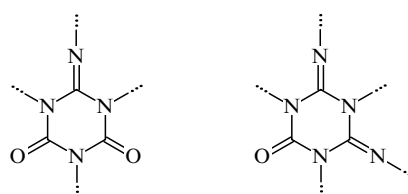
Изучены^{105, 107, 109} кинетические закономерности процесса деструкции этих полимеров. Показано, что разложение протекает как реакция первого порядка и подчиняется уравнению Аррениуса. Рассчитаны константы скорости и эффективные энергии активации образования газообразных продуктов деструкции, а также эффективных энергий активации процессов распада полимеров.

Сравнительное изучение процессов деструкции поликарбодиимидов в вакууме и в среде насыщенных паров воды показало,^{107, 109} что во влажной атмосфере скорость разложения поликарбодиимидов заметно возрастает. Показано, что предварительное структурирование карбодиимидных полимеров в вакууме повышает их устойчивость к термогидролизу.

Установлены основные направления процессов окисления поликарбодиимидов, складывающиеся из окисления алифатических и ароматических фрагментов макроцепи и термического структурирования групп N=C=N.

Наибольшей термоокислительной устойчивостью обладают соединения, содержащие меламиновые структуры.^{105, 107, 109} Определены температурные, временные условия структурирования, обеспечивающие заметное повышение термоокислительной устойчивости сетчатых полимеров по сравнению с линейными поликарбодиимидами.^{107, 109}

В литературе имеются данные^{144, 156} о совместной полимеризации диизоцианатов с карбодиимидами, в результате которой, возможно, происходит социклотримеризация изоцианатных и карбодиимидных групп с образованием кроме изоциануратных и меламиновых циклов также смешанных циклотримеров типа



3. Взаимодействие поликарбодиимидов с различными соединениями

Имеющиеся в литературе многочисленные сведения о взаимодействии поликарбодиимидов с различными соединениями можно условно разделить на два типа.

1. Полимераналогичные превращения поликарбодиимидов, когда основу составляет полимерная цепь поликарбодиимида, реакционноспособные карбодиимидные группы которого чаще всего вступают во взаимодействие с монофункциональными соединениями различной природы.

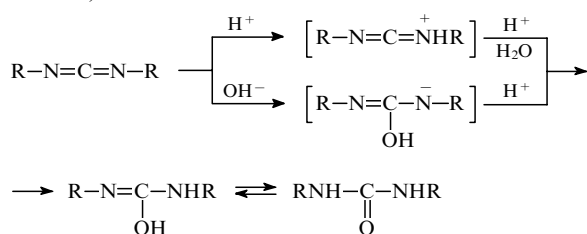
2. Модификация различных полимеров поликарбодиимидами и монокарбодиимидами. Здесь основой являются уже не поликарбодиимиды, а другие полимеры с иными функциональными группами. Во многих случаях небольшие добавки карбодиимидов играют роль сшивающих агентов, стабилизаторов, упрочняющих компонентов, гидрофобизаторов, т.е. веществ, придающих полимерам те или иные ценные свойства.

В такой последовательности в этой части обзора и будут рассмотрены химические превращения поликарбодиимидов с привлечением примеров реакций низкомолекулярных карбодиимидов для лучшего понимания хода реакции и структуры образующихся продуктов. Существуют и другие типы реакций карбодиимидов. Все они подробно рассмотрены в ряде обстоятельных обзоров по химии низкомолекулярных карбодиимидов.^{18–25} Однако пока они не нашли применения в химии поликарбодиимидов, поэтому здесь мы не будем останавливаться на их рассмотрении.

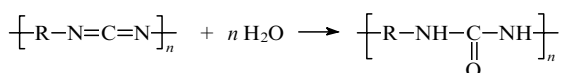
а. Полимераналогичные превращения поликарбодиимидов

В молекуле карбодиимида центральный атом углерода обладает ярко выраженными электрофильными свойствами, поэтому основным типом реакций, присущих карбодиимидам, являются реакции нуклеофильного присоединения.^{18–25}

Гидролиз карбодиимидов представляет сравнительно медленную реакцию, катализируемую ионами H^+ и OH^- (см.^{157, 158}).

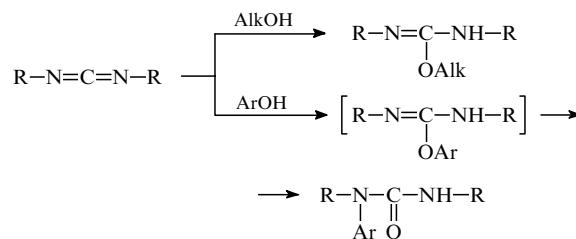


В работе⁶⁹ данная реакция использована для получения полимочевин.



В результате взаимодействия карбодиимидов со спиртами^{159–162} образуются О-алкилизомочевины, а с фенолами^{163–165} — N-фенилмочевины через стадию образования О-арилизомочевин.

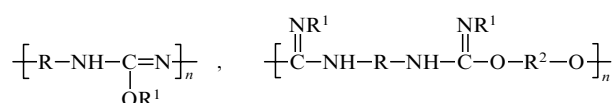
С некоторыми кислотными фенолами образуются производные О-фенилизомочевины.^{166–171} Их получали из пентахлор-



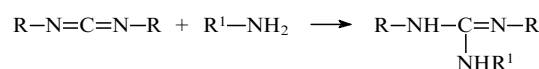
(см.^{168, 169}) и 2,6-дихлорнитрофенола.¹⁷² Было высказано предположение, что объемистые *o*-хлорзаместители блокируют обычный $O \rightarrow N$ -сдвиг в этих соединениях.¹⁷²

Однако пикриновая кислота дает с карбодиимидом N-арилмочевину, хотя механизм этой реакции, по-видимому, включает образование О-арилизомочевины в качестве промежуточного соединения.¹⁷³

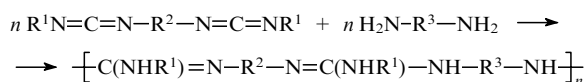
Использование данной реакции для полимеров^{69, 174} привело к получению полиизомочевин следующего строения:



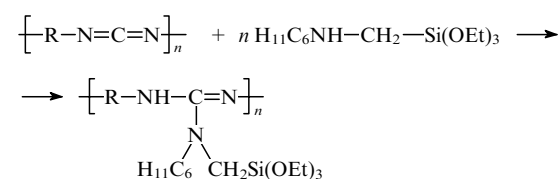
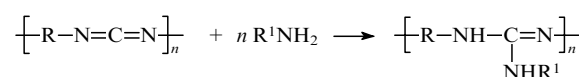
Исследование взаимодействия карбодиимидов с аминами показало, что продуктами этой реакции являются различные гуанидины.^{175–177}



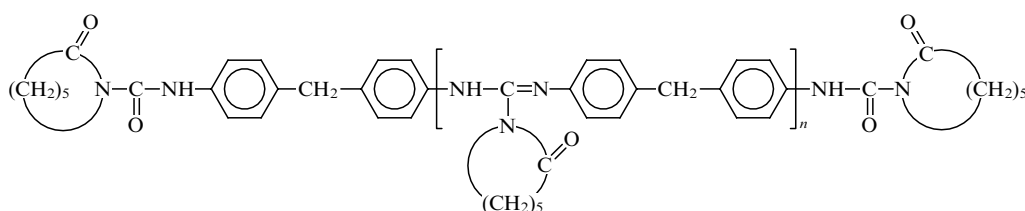
Полигуанидины были получены путем присоединения бискарбодиимидов к диаминам.^{178, 179}



В работах^{69, 179} описан также синтез полигуанидинов путем присоединения первичных и вторичных аминов к поликарбодиимидам.

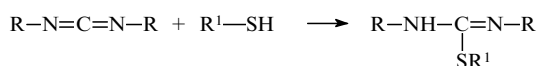


Интересные данные были получены при изучении взаимодействия ϵ -капролактама с поликарбодиимидами.²⁴ ϵ -Капролактam является не только прекрасным растворителем для труднорастворимых высокомолекулярных карбодиимидов, но он количественно присоединяется к поликарбодиимидам при нагревании до 120°C без раскрытия лактамного цикла.

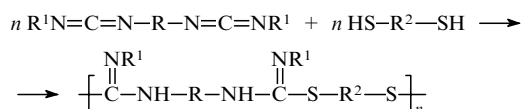
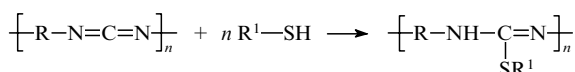


Продукт присоединения ($n = 30$) плавился при 210–214°C, т.е. при температуре на 70°C ниже температуры плавления исходного поликарбодиимида, растворялся в диметилформамиде и N-метилпирролидоне. Полимеры, обработанные ϵ -капролактамом, имели широкое молекулярно-массовое распределение со средней молекулярной массой 11000.

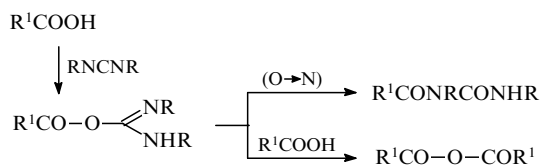
Меркаптаны и тиофенолы¹⁸⁰ взаимодействуют с карбодиимидами, образуя симметричные алкил(арил)изотиомочевины.



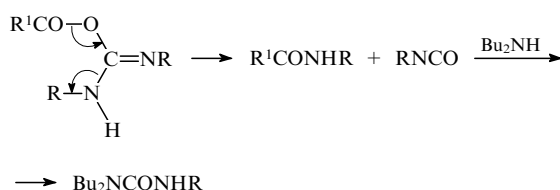
Подобная реакция с поликарбодиимидами^{174,179} приводит к образованию полиизотиомочевин.



Взаимодействие карбоновых кислот с карбодиимидами (включая кинетику этой реакции) изучено достаточно подробно.^{181–190} Реакционная способность кислот возрастает с их силой.¹⁸⁷ Схема реакции включает стадию образования ангидрида через O-ацилизомочевину и осложняется O→N-сдвигом.



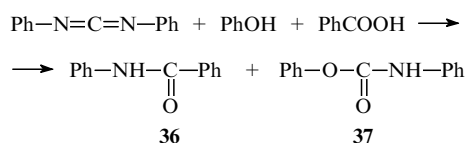
Другим осложнением является образование изоцианата ($R-NCO$) при разложении O-арилмочевины.¹⁹¹



В качестве «ловушки» для этого изоцианата использовали ди-*n*-бутиламин.¹⁹²

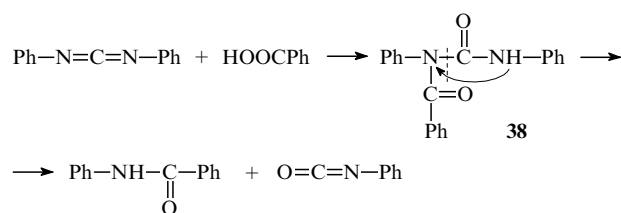
Образование изоцианата в реакции карбодиимидов с карбоновыми кислотами наблюдалось также при изучении реакции дифенилкарбодиимида со смесью бензойной кислоты и фенола.¹⁹³

В качестве продуктов данной реакции были получены с высокими выходами бензанилид (**36**) и фенилкарбонилат (**37**).

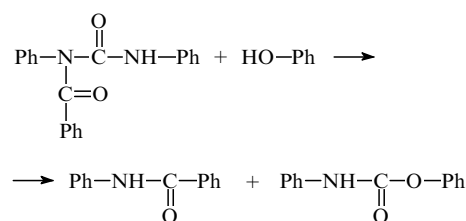


Было предположено, что анилид **36** является продуктом разложения N,N'-дифенил-N-бензоилмочевины (**38**), обра-

зующейся на первой стадии взаимодействия дифенилкарбодиимида с бензойной кислотой.

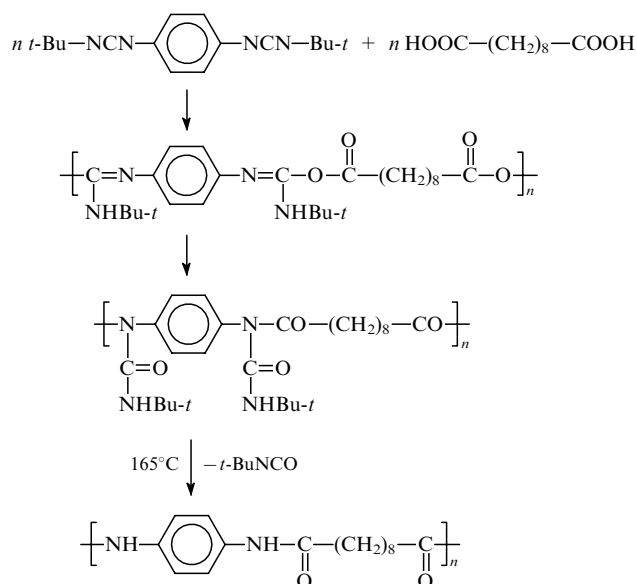


Для проверки этого предположения была проведена реакция соединения **38** с фенолом в тех же условиях. При этом был получен бензанилид **36** с хорошим (80%) выходом.

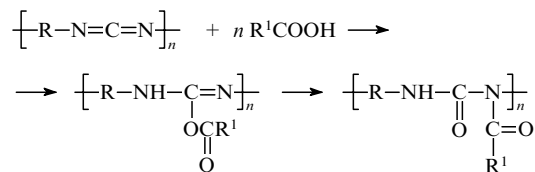


Кроме того, собственно из **38** при прогреве в условиях реакции был выделен с выходом 72% бензанилид (**36**) и фенилизотианат.

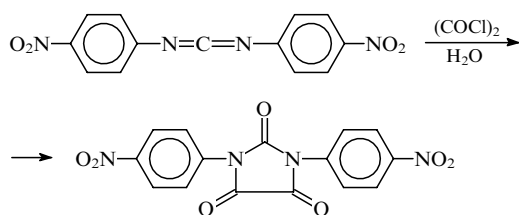
Интересный синтез полимера осуществлен путем взаимодействия бискарбодиимида с дикарбоновыми кислотами.¹⁹⁴ Этот синтез основан на использовании реакции O→N-сдвига ацильной группы.



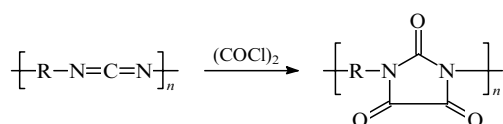
Взаимодействие монокрбоновых кислот с поликарбодиимидами приводит к получению поли-N-ацилмочевины, возможно, через стадию поли-O-ацилизомочевин.¹⁹⁵



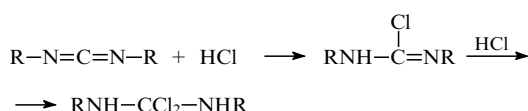
При взаимодействии арилкарбодиимидов с оксалилхлоридом в присутствии воды образуются производные парабановой кислоты.¹⁹⁶



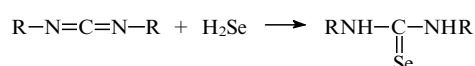
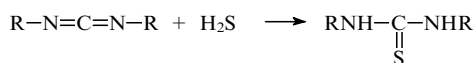
Эта реакция использована в работе¹⁹⁷ для получения высокотермостойкой полипарабановой пленки путем обработки пленки из поликарбодиимида оксалилхлоридом.



Сухой хлористый водород энергично реагирует с карбодиимидами с выделением тепла. В зависимости от соотношения реагентов происходит присоединение одной или двух молекул HCl.¹⁸



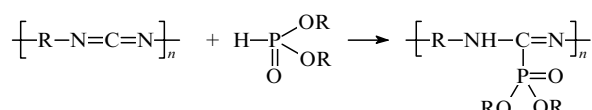
Со слабыми кислотами, такими как сероводород¹⁹⁸ и сelenистый водород,¹⁹⁹ карбодиимиды дают соответствующие тио- и селеномочевины, а при присоединении синильной кислоты²⁰⁰ образуются α -циано-N,N'-диалкил(арил)формамидины.



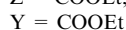
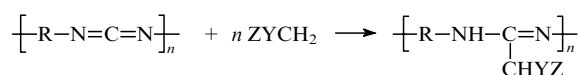
Применительно к поликарбодиимидам из описанных выше реакций использована реакция с синильной кислотой, в результате которой получены полицианоформамидины.²⁴



Проведено также полимераналогичное превращение поликарбодиимидов путем присоединения к ним диалкилфосфитов.²⁴

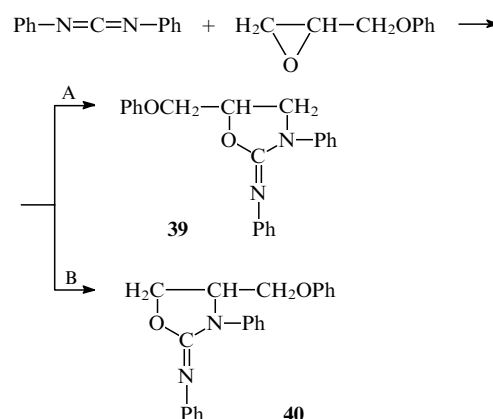


Реакцией полиприсоединения к поликарбодиимидам СН-кислот, например, малонового эфира, получены полимеры с формамидиновыми фрагментами в цепи.²⁴

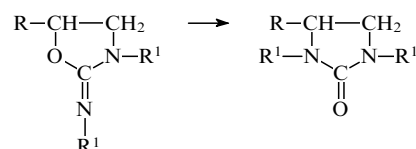


На модельных и полимерных системах детально изучено взаимодействие α -окисного цикла с группами $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ карбодиимидов.^{145–152} В качестве модельных соединений использовались фенилглицидиловый эфир и дифенилкарбодиимид.^{145–147, 150–152}

В зависимости от направления раскрытия эпиксидного цикла¹² возможно образование двух изомерных структур: 3-фенил-5-феноксиметил- (39) и 3-фенил-4-феноксиметилпроизводных (40) 2-N-фенилиминооксазолидина.

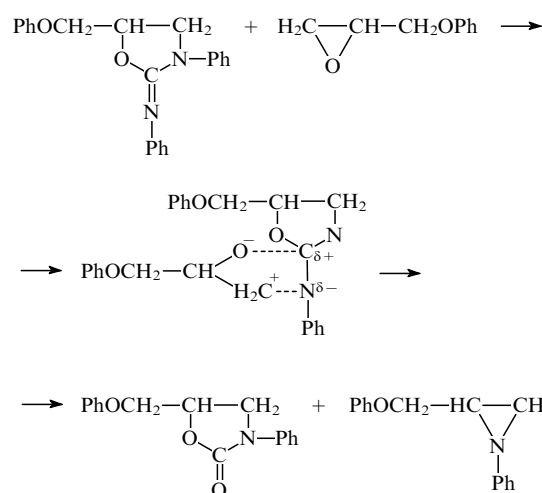


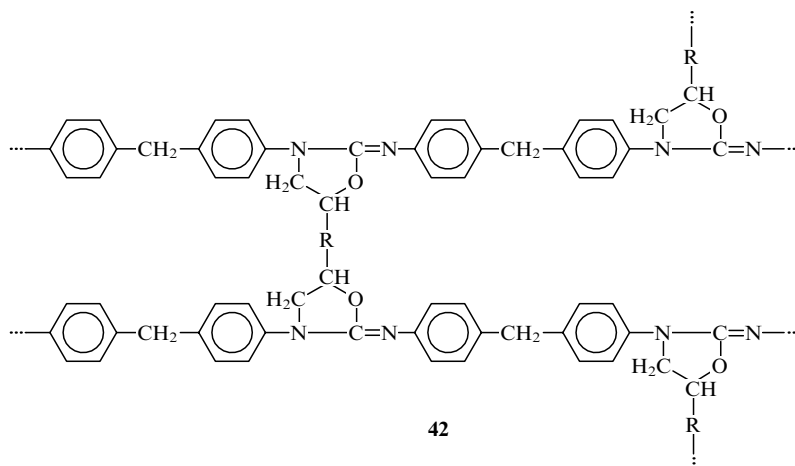
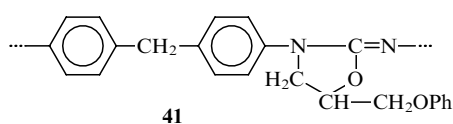
Анализ продуктов гидролиза, а также рентгеноструктурный метод показали,^{145,147} что в результате этой реакции образуется структура 39. Данные рентгеноструктурного исследования¹⁴⁷ позволили объяснить причину отсутствия изомеризации 39 в соответствующий имидазолидон, характерной для иминооксазолидинов с иными заместителями.^{201,202}



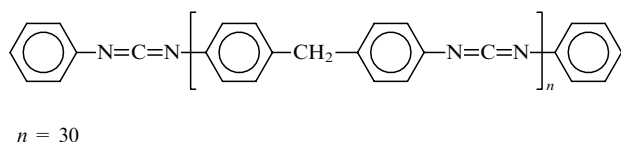
Это, по-видимому связано с тем, что феноксиметильный заместитель в структуре 39 экранирует атом кислорода в цикле, создавая стерические препятствия для изомеризации.¹⁴⁷

В работе¹⁵⁰ показано, что 39 взаимодействует с избытком фенилглицидилового эфира с образованием оксазолидинона.



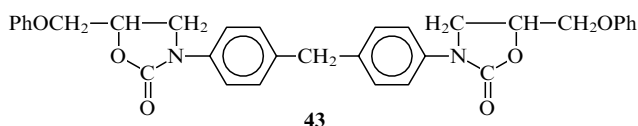


Исследовано взаимодействие олигокарбодиимидов, синтезированных на основе 4,4'-диизоцианатодифенилметана и фенилизотиоцианата

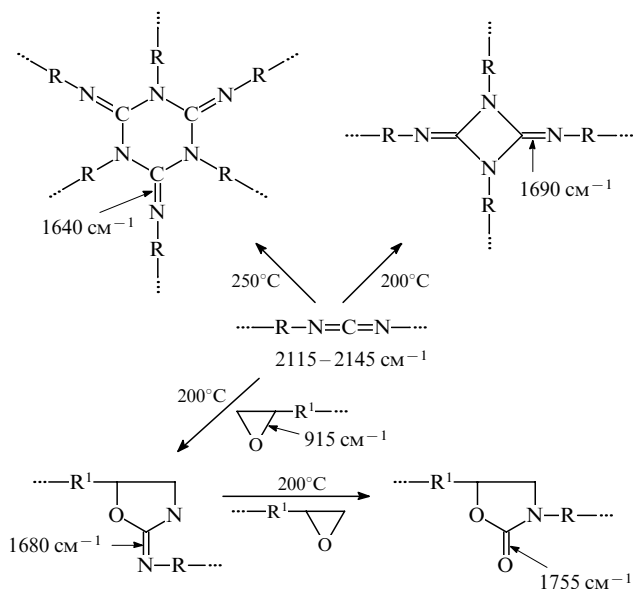


с фенилглицидиловым эфиром и диглицидиловым эфиром дифенилолпропана. Основу полученных структур полимеров^{146, 149} составляли фрагменты **41** и **42**.

При использовании избытка фенилглицидилового эфира в реакции с олигокарбодиимидом^{146, 149} был выделен бис-оксазолидинон **43**, так как иминооксазолидины разлагаются в избытке α -оксида, что было показано на модельных реакциях.¹⁵⁰



Исследование^{12, 146, 149} структуры сетчатых полимеров, полученных на основе олигокарбодиимидов и олигоэпоксидов различного строения, показало наличие наряду с иминооксазолидиноновыми и других гетероциклических фрагментов, получающихся в результате побочных реакций.

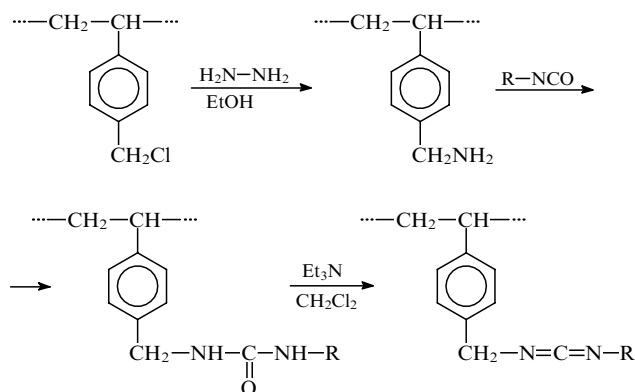


Изменяя соотношение карбодиимидных и эпоксидных групп в исходной смеси олигомеров, авторы работ^{12, 146, 149} регулировали содержание гетероциклических фрагментов в конечном продукте. При избытке олигокарбодиимида в структуре полимера преобладают уретидиновые циклы, а при более высоких температурах отверждения (250°C) — изомеламиновые; при избытке эпоксидного компонента преимущественно идут реакции образования иминооксазолидинового и оксазолидиноновых циклов.^{12, 146, 149}

6. Модификация различных полимеров моно- и поликарбодиимидами

Разработка новых каталитических методов получения карбодиимидов из доступных промышленных изоцианатов способствовала широкому использованию моно- и поликарбодиимидов для модификации разнообразных полимеров.

Так, были получены полистиролы с боковыми карбодиимидными группами, которые впоследствии были использованы в качестве дегидратирующих агентов.^{203, 204}

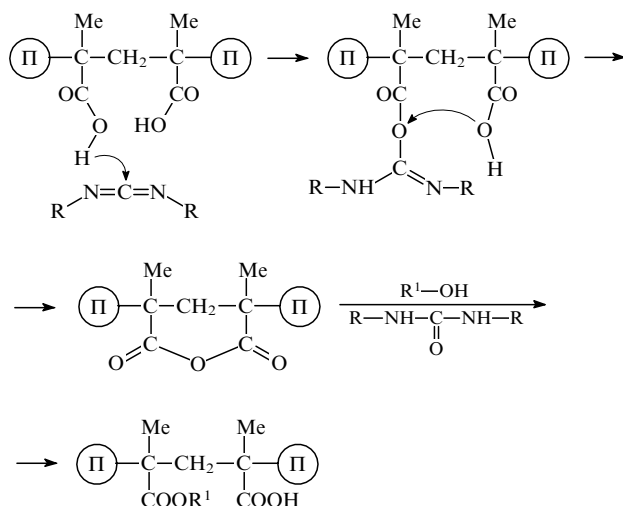


Авторами работы²⁰⁵ осуществлена сшивка сополимеров бутадиена и акрилонитрила, содержащих 0.09% карбоксильных групп. Сшивающими агентами были бифункциональные карбодиимины $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$.

В патенте²⁰⁶ показано, что гидроксиэтилцеллюлоза может быть модифицирована путем использования дициклогексилкарбодиимида в присутствии тетрафторборной кислоты с образованием гидрофобного полимера, содержащего O-алкилизомочевинные звенья. При таком модифицировании можно также ввести в полимер гуанидиновые группы.²⁰⁷

При действии на полиакриловые кислоты и полистиролы с боковыми карбоксильными группами карбодиимидов образуются полимеры, содержащие ангидридные группы.^{208, 209}

Синдиотактическую полимерную метакриловую кислоту этерифицировали спиртами в присутствии карбодиимидов и получали соединение с эфирными связями.^{210–212} Авторы статьи²¹⁰ предполагают, что промежуточной стадией реакции является образование ангидридных групп по следующей схеме:



Растворимые в воде карбодиимиды использовали для связывания этилового эфира глицина с полиакриловой кислотой. Полагают, что эта реакция протекает через промежуточное образование ангидрида карбоновой кислоты.²⁰⁸

Авторы работы²⁰⁹ с помощью ИК-спектроскопии исследовали взаимодействие между карбоксильными группами в сшитом полистироле в присутствии дициклогексилкарбодиимида. Было высказано предположение, что вначале образуются N-ацилмочевинные группы (полосы поглощения в области 1660 см⁻¹), а затем появляются ангидридные фрагменты, о чем свидетельствует наличие полос поглощения при 1785 см⁻¹.

С помощью дитоллилкарбодиимида проведено²¹³ отверждение полимеров, содержащих amino- и карбоксильные группы. Полученные таким методом пленки полимеров отличаются повышенными физико-механическими показателями.

Дициклогексилкарбодиимид вызывает образование липкого огнестойкого полифосфорамиды из диаминов и неорганического фосфата.²¹⁴

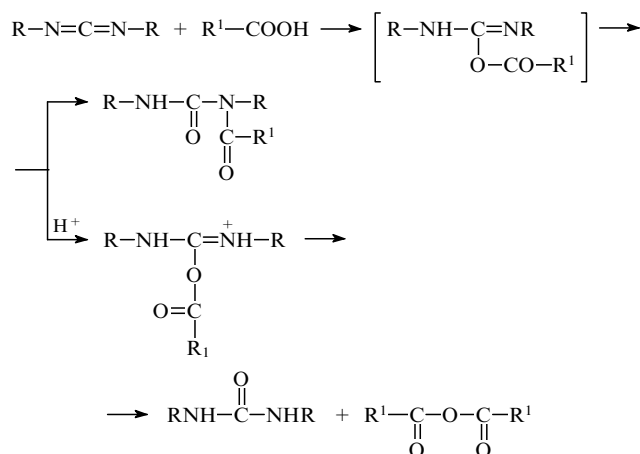
Карбодиимиды нашли широкое применение в качестве отвердителей желатина.^{215–227} Действие карбодиимида состоит в связывании карбоксильных и аминогрупп в цепях желатина, что фактически приводит к сшивке полимера.²²⁷

Поликарбодиимиды были использованы в качестве дегидратирующих агентов при связывании пептидов. При этом применялись как линейные поликарбодиимиды, так и полимеры, содержащие карбодиимидные группы в боковой цепи.^{228–231}

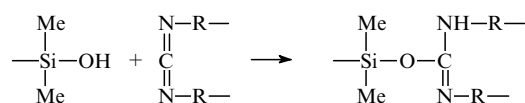
Благодаря добавке карбодиимидов, которые, по-видимому, удаляют воду, увеличивается срок хранения жидких полиизоцианатов.^{232–237}

Моно- и поликарбодиимиды широко используют для предотвращения гидролиза сложноэфирных связей в полиэфирах,^{81, 190, 193, 238–254} а также в качестве стабилизирующих добавок к полисилоксанам.^{255, 256}

Авторы работы²³⁸ считают, что стабилизирующее действие карбодиимидов обусловлено взаимодействием их с карбоксильными группами полимеров.



В статье²⁵⁵ показано, что силоксановые связи в полидиметилсилоксане при температуре выше 200–220°C в присутствии воды, а также спиртов и фенолов расщепляются с образованием силанолов. Такая деструкция приводит к падению молекулярной массы полидиметилсилоксана и, как следствие, к потере физико-механических показателей изделий на его основе. Пиотровский с соавт.²⁵⁵ указывает, что в процессе гидролиза полидиметилсилоксанов присутствие поликарбодиимидов может способствовать замедлению падения молекулярной массы полидиметилсилоксанов за счет реакции взаимодействия концевых силанольных групп с поликарбодиимидом.



V. Практическое использование поликарбодиимидов

На основании приведенных выше данных можно заключить, что поликарбодиимиды являются перспективными полифункциональными термореактивными соединениями, которые находят практическое применение в различных областях техники, в том числе для создания высокотеплостойких и термостойких материалов.

Поликарбодиимиды синтезируют из доступного сырья по простой в технологическом оформлении схеме. Высокая реакционная способность карбодиимидных групп позволяет проводить как термическое отверждение данных полимеров, так и различную химическую модификацию. Указанные положительные качества поликарбодиимидов способствовали их разнообразному практическому использованию.

Важным аспектом практического использования поликарбодиимидов является получение на их основе термостойких пен, промышленное производство которых освоено в последние годы. Они не требуют введения пенообразователей (роль которых выполняет выделяющийся в ходе карбодиимидизации ди- и полиизоцианатов диоксид углерода), обладают высокой термостойкостью и хорошими физико-механическими свойствами.^{257–278}

В работе²⁵⁹ показано, что модифицирование поликарбодиимидной композиции полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями позволяет экономить катализатор карбодиимидообразования, исключает различия в технологии получения пенополикарбодиимида и пенополиуретана, увеличивает кажущуюся плотность материала. При этом 50% исходных изоцианатных групп полиизоцианата могут расходоваться на образование уретановых фрагментов. Прочностные показатели полученного пенопласта сох-

раняются в широком интервале температур. Например, при повышении температуры до 127°C относительное удлинение при разрыве изменяется лишь на 50%.

Установлено,²⁵⁹ что пенополикарбодиимиды, модифицированные уретаном, обладают высокой огнестойкостью, имеют хорошие теплофизические показатели и низкое водопоглощение. Такой комплекс свойств позволяет рекомендовать их в качестве изоляционных и конструкционных материалов, работающих при температурах до 200–250°C.

Другой возможностью модифицирования поликарбодиимидной структуры является реализация одновременного протекания реакции циклотримеризации изоцианатных групп с образованием наряду с поликарбодиимидом изоциануратных фрагментов.^{259, 269} Они обладают высокой огнестойкостью: при испытаниях по методу «огневой трубы» потери массы не превышают 15–20%, кислородный индекс равен 29–32 (см.²⁵⁹).

Обзор²⁷⁹ посвящен огнестойким карбодиимидным пенопластам на основе полиолов из оксидов трихлорбутена или эписхлоргидрина.

Органические^{238, 239, 245–253, 255, 280–299} и элементоорганические^{240, 300–302} низкомолекулярные поликарбодиимиды широко используются в качестве гидро- и термостабилизаторов полиэфиров,^{238–254, 280–284, 290, 291, 295–298, 300, 301} полиуретанов,^{299, 300, 301} полиамидов,^{280, 292, 298} полисилоксанов,^{255, 293} поливинилхлорида^{298, 302} и других полимеров.^{46, 53, 59, 70, 72, 215–237, 285–288, 294}

Фторалифатические карбодиимиды были использованы для придания масло- и водоотталкивающих свойств изделиям из нейлона и полиэфира,⁷⁷ а также для сообщения этих свойств коже.^{77, 303}

Добавка карбодиимидов позволила улучшить адгезию гелеобразного фотографического материала к носителям из полиэтилентерефталата. Механизм действия карбодиимидов, по-видимому, заключается в образовании эфирных связей.³⁰⁴

Моно- и поликарбодиимиды широко используются также при микрокапсулировании для получения чувствительной к давлению копировальной бумаги.^{305–307}

Кремнийорганические поликарбодиимиды устойчивы к облучению, что позволяет использовать их в разного рода уплотнениях, работающих в условиях интенсивного облучения.^{25, 86} Оловоорганические карбодиимиды являются эффективными катализаторами процесса уретанообразования.^{308, 309} Так, $\text{Bu}_3\text{N}=\text{C}=\text{NBu}_3$ использован в качестве катализатора для приготовления пленкообразующих полиуретановых покрытий на основе кремнийорганических полиолов и алифатических изоцианатов биуретановой структуры.³⁰⁸

Поликарбодиимиды были использованы в качестве усилителей волокон и пленок из нейлона и полиэфиров.^{310, 311}

Применение поликарбодиимидов в качестве связующих композиционных материалов: клеев,^{312–314} армированных пластиков,^{15, 82, 197, 315–317} компаундов,^{12, 79, 146, 149, 156, 232–237} электроизоляционных^{153, 155, 318, 319} и других^{77, 320} материалов позволило получить полимеры с повышенными термическими и физико-механическими характеристиками.

Несомненно, дальнейшее изучение этого перспективного класса полимеров — органических и элементоорганических поликарбодиимидов — приведет к расширению масштабов и областей их практического использования.†

Литература

1. Г.М.Погосян, В.А.Панкратов, В.Н.Заплишный, С.Г.Матнишян. *Политриазины*. Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1987
2. В.А.Панкратов, С.В.Виноградова. *Успехи химии*, **41**, 117 (1972)
3. F.W.Harris, S.M.Padaki, S.Varaprath. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **21**, 3 (1980)
4. В.А.Панкратов, А.Е.Чеснокова. *Успехи химии*, **58**, 1528 (1989)
5. J.P.Droske, J.K.Stille. *Macromolecules*, **17**, 1 (1984)
6. В.А.Панкратов, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Успехи химии*, **46**, 530 (1977)
7. K.S.J.Lau, W.J.Kellghan, R.H.Boshan, N.Bilou. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3009 (1983)
8. Н.А.Сергеев, В.К.Шитиков, В.А.Панкратов. *Успехи химии*, **48**, 148 (1979)
9. R.B.Seymour. *Rev. Plast. Mod.*, **36**, 565 (1985)
10. В.А.Сергеев, Ю.А.Черномордик, А.С.Курапов. *Успехи химии*, **53**, 518 (1984)
11. J.K.Stille. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **23**, 1 (1982)
12. В.А.Панкратов, Ц.М.Френкель, А.М.Файнлейб. *Успехи химии*, **52**, 1018 (1983)
13. P.M.Hergenrother. *Polym. J.*, **19**, 73 (1987)
14. А.К.Житинкина, Н.А.Шибанова, О.Г.Тараканов. *Успехи химии*, **54**, 1500 (1985)
15. В.А.Панкратов, Д.Ф.Кутепов, Г.И.Шукуров. *Пласт. массы*, **2**, 12 (1983)
16. Д.Мартин, М.Бауэр, В.А.Панкратов. *Успехи химии*, **47**, 1814 (1978)
17. Я.С.Выгодский, В.А.Панкратов. *Успехи химии*, **61**, 1864 (1992)
18. H.G.Khorana. *Chem. Rev.*, **53**, 145 (1953)
19. Б.В.Бочаров. *Успехи химии*, **34**, 488 (1965)
20. F.Kurzer, K.Douraghi-Zadeh. *Chem. Rev.*, **67**, 107 (1967)
21. Y.Wolman. *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*. Interscience, New York, 1980
22. A.Williams, I.T.Ibrahim. *Chem. Rev.*, **81**, 989 (1981)
23. M.Mikolajczyk, P.Kielbasinski. *Tetrahedron*, **37**, 233 (1981)
24. K.Wagner, K.Findeisen, W.Schäfer, D.Werner. *Angew. Chem.*, **93**, 855 (1981)
25. А.С.Гордцев, В.П.Козюков, И.А.Востоков. *Успехи химии*, **51**, 848 (1982)
26. R.Stolle. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1125 (1908)
27. W.Neuman, P.Fischer. *Angew. Chem.*, **74**, 801 (1962)
28. K.Wagner. *Angew. Chem.*, **74**, 799 (1962)
29. Пат. 2663736 США; *Chem. Abstr.*, **49**, 7602 (1955)
30. Пат. 2663737 США; *Chem. Abstr.*, **49**, 7601 (1955)
31. Пат. 2663738 США; *Chem. Abstr.*, **49**, 7602 (1955)
32. Пат. 2663739 США; *Chem. Abstr.*, **49**, 7602 (1955)
33. T.Campbell, J.Monagle, V.Foldi. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3673 (1962)
34. T.Campbell. *Angew. Chem.*, **74**, 127 (1962)
35. T.Campbell, J.Monagle, V.Foldi. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1493 (1962)
36. J.Monagle, J.Mengenhauzer, V.Foldi. *J. Org. Chem.*, **31**, 2321 (1966)
37. K.Hunger. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 5929 (1966)
38. Пат. 2614323 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **86**, 30284 (1977)
39. Б.А.Арбузов, А.О.Визель, К.М.Ивановская. *Докл. АН СССР*, **170**, 585 (1966)
40. Б.А.Арбузов, К.М.Ивановская, А.О.Визель. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2079 (1973)
41. Ф.С.Губерман, М.И.Бахитов, Е.В.Кузнецов. *Журн. общ. химии*, **44**, 754 (1974)
42. Б.А.Арбузов, А.К.Житинкина, А.О.Визель. *Высокомолекулярное соединение*, **17A**, 2748 (1975)
43. Пат. 2504334 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 178460 (1976)
44. Пат. 2504400 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 161253 (1976)
45. Пат. 2552340 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 58978 (1977)
46. Пат. 2552350 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 40290 (1977)
47. Пат. 4068055 США; *Chem. Abstr.*, **88**, 121930 (1978)
48. Пат. 4105642 США; *РЖХим.*, 11С248П (1979)
49. Пат. 4068065 США; *Chem. Abstr.*, **88**, 137181 (1978)
50. Пат. 2504331 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 42115 (1976)

† Настоящий обзор написан в процессе научных работ, выполняющихся при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (код 93–03–5259).

51. J.Monagle. *J. Org. Chem.*, **27**, 3851 (1962)
52. T.Campbell, J.Monagle. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4288 (1962)
53. Пат. 4177205 США; *Chem. Abstr.*, **92**, 111654 (1980)
54. Пат. 2543704 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 6785 (1976)
55. Пат. 1510424 Англия; *Chem. Abstr.*, **89**, 198554 (1978)
56. Пат. 4066629 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 88061 (1979)
57. Пат. 3960950 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 125737 (1976)
58. Пат. 2802521 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **89**, 147380 (1978)
59. Пат. 2802525 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **89**, 130334 (1978)
60. Пат. 4143065 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 169549 (1979)
61. Пат. 3922238 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 90954 (1976)
62. Пат. 2754011 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **89**, 111249 (1978)
63. Пат. 2247500 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **79**, 19897 (1973)
64. Пат. 4029611 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 69190 (1977)
65. Пат. 3933699 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 151437 (1976)
66. Пат. 2545312 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 47668 (1976)
67. Пат. 121461 ГДР; *Chem. Abstr.*, **86**, 172424 (1977)
68. T.W.Campbell, K.C.Smeltz. *J. Org. Chem.*, **28**, 2069 (1963)
69. D.J.Lyman, N.Sadri. *Macromol. Chem.*, **67**, 1 (1963)
70. Пат. 2606419 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 168843 (1977)
71. Пат. 2714293 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **90**, 7042 (1979)
72. Пат. 2837770 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **92**, 199247 (1980)
73. Пат. 1115260 Англия; *Chem. Abstr.*, **69**, 28119 (1968)
74. Пат. 2239645 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **78**, 148446 (1973)
75. Пат. 3755242 США; *Chem. Abstr.*, **79**, 147012 (1973)
76. Пат. 4986929 США; *РЖХим.*, 15Т129П (1992)
77. Пат. 4024178 США; *Chem. Abstr.*, **87**, 6969 (1977)
78. Пат. 120305 Европ.; *Chem. Abstr.*, **102**, 167712 (1985)
79. L.M.Alberino, W.J.Farrissey, A.A.R.Sayigh. *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **15**, 77 (1974)
80. L.M.Alberino, W.J.Farrissey, A.A.R.Sayigh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1999 (1977)
81. V.A.Pankratov, I.P.Antonova-Antipova, A.E.Shvorak, A.Sh.Feofanova. *Int. Polym. Sci. and Techn.*, **15**, 27 (1988)
82. В.А.Панкратов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **34**, 459 (1989)
83. J.Pump, E.G.Rochow. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **330**, 101 (1964)
84. H.Köhler, U.Lange. *Z. Chem.*, **12**, 146 (1972)
85. И.А.Востоков, Ю.И.Дергунов. *Химия элементоорганических соединений*, **7**, 53 (1979)
86. Пат. 3352799 США; *Chem. Abstr.*, **68**, 14164 (1968)
87. В.А.Панкратов, Ю.В.Васильев. В кн. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Химия и физикохимия олигомеров»*. Филиал ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1986. С.222
88. А.А.Аскадский, Г.В.Суров, В.А.Панкратов. *Высокомол. соединения*, **32А**, 1528 (1990)
89. A.T.Vincent, P.J.Wheatley. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 687 (1972)
90. A.T.Vincent, P.J.Wheatley. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1567 (1972)
91. H.Irtinger, H.U.Jeager. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **34**, 3262 (1978)
92. Nguen Minh-Tho, Ma Tac-Kyn. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1297 (1983)
93. С.Т.Малиновский, Ю.А.Симонов, Н.Г.Лукияненко. *Докл. АН СССР*, **288**, 887 (1986)
94. W.H.Hocking, M.C.L.Gerry. *J. Mol. Spectrosc.*, **42**, 547 (1972)
95. D.Poppinger, L.Rangom. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3674 (1978)
96. T.Sakaizumi, O.Yamada, K.Ushida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2908 (1976)
97. С.П.Бондаренко, Р.П.Тигер, А.А.Багатурьянц. *Журн. физ. химии*, **54**, 1370 (1980)
98. J.D.Murdoch, D.W.H.Rankin, B.Beagley. *J. Mol. Struct.*, **31**, 291 (1976)
99. G.M.Sheldrick, R.Taylor. *J. Organomet. Chem.*, **101**, 19 (1975)
100. C.Glidewell, A.G.Robiette. *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 290 (1974)
101. Пат. 3929733 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 90999 (1976)
102. J.Pump, E.G.Rochow, U.Wannagat. *Monatsch. Chem.*, **94**, 588 (1976)
103. J.E.Drake, R.T.Hemmings, H.E.Henderson. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **3**, 366 (1976)
104. С.В.Линдеман, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков. *Кристаллография*, **27**, 65 (1982)
105. В.А.Панкратов, В.М.Лактионов, А.И.Ахмедов. *Высокомол. соединения*, **26А**, 79 (1984)
106. Ю.И.Дергунов, И.А.Востоков, А.С.Гордецов. *Журн. общ. химии*, **46**, 1573 (1976)
107. В.А.Панкратов, П.Н.Грибкова, В.М.Лактионов. *Высокомол. соединения*, **26А**, 129 (1984)
108. Л.З.Роговина, А.Ш.Феофанова, В.А.Панкратов. *Высокомол. соединения*, **30А**, 528 (1988)
109. V.A.Pankratov, V.M.Laktionov, A.I.Akhmedov. *Acta Polymer.*, **37**, 39 (1986)
110. Б.В.Лебедев, Т.А.Быкова, В.А.Панкратов. *Журн. общ. химии*, **54**, 417 (1984)
111. V.E.Shashova, W.Sweeny, R.F.Tietz. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 866 (1960)
112. G.Robinson. *J. Polym. Sci.*, **9**, 3901 (1964)
113. R.Richter. *Chem. Ber.*, **101**, 174 (1968)
114. R.Tsuzuki, Y.Iwakura. *J. Org. Chem.*, **30**, 2665 (1965)
115. F.Zetsche, A.Fredrich. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **73**, 1114 (1940)
116. H.Jakubke, C.Klesson. *J. Prakt. Chem.*, **319**, 159 (1977)
117. W.Flowers, R.Franklin, R.N.Haszeldin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **14**, 567 (1976)
118. В.А.Панкратов, С.В.Виноградова, В.В.Коршак. *Исследование циклотримеризации дифенилкарбодиимидов*. Москва, 1981. Деп. в ВИНТИ №5844-81
119. W.Weith. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **7**, 10 (1874)
120. W.Miller. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **28**, 1004 (1895)
121. M.Busch, G.Blume, E.Pungs. *J. Prakt. Chem.*, **79**, 519 (1909)
122. M.Busch. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **35**, 172 (1902)
123. J.H.Sbunders, R.J.Slocombe. *Chem. Rev.*, **43**, 203 (1948)
124. D.Rapi, G.Sbrana. *J. Chem. Soc.*, 3827 (1971)
125. Пат. 7115501 Япония; *Chem. Abstr.*, **75**, 152313 (1971)
126. J.Bödeker, K.Courault. *Tetrahedron*, **34**, 101 (1978)
127. H.Hoberg, J.Korff. *Liebigs Ann. Chem.*, 1111 (1978)
128. H.Ulrich, B.Tucker, A.A.R.Sayigh. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 528 (1968)
129. H.Ulrich, B.Tucker, F.A.Stuber. *J. Org. Chem.*, **34**, 2250 (1969)
130. Ю.И.Дергунов, А.С.Гордецов, И.А.Востоков. *Журн. общ. химии*, **44**, 2166 (1974)
131. Ю.И.Дергунов, А.С.Гордецов, И.А.Востоков. *Журн. общ. химии*, **45**, 2234 (1975)
132. Ю.И.Дергунов, А.С.Гордецов, И.А.Востоков. *Журн. общ. химии*, **44**, 1523 (1974)
133. В.И.Горбатенко, Л.И.Герчук, Л.И.Самарай. *Журн. орг. химии*, **13**, 899 (1977)
134. H.Suschnitzky, W.E.Walrond, R.Hull. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 47 (1977)
135. E.Schaumann, E.Kausch, W.Walter. *Chem. Ber.*, **110**, 820 (1977)
136. В.В.Коршак, В.А.Панкратов, Д.Ф.Кутепов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1408 (1973)
137. M.Rosens. *Bull. Chem. Soc. Belg.*, **66**, 109 (1957)
138. A.Hoffman. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **18**, 3217 (1885)
139. G.C.Verschoor, E.Keulen. *Acta Cryst.*, **27**, 134 (1971)
140. P.Coppens, A.Vos. *Acta Cryst.*, **27**, 146 (1971)
141. A.Usanmaz. *Acta Cryst.*, **35**, 1117 (1979)
142. D.Lenoir, H.Dauner, R.M.Frank. *Chem. Ber.*, **113**, 2636 (1980)
143. J.Penfold, P.Carter. *Poliplasti e Plast. Rinforz.*, **26**, 51 (1978)
144. D.Joel, G.Behrendt. *Plaste und Kautschuk*, **23**, 162 (1976)
145. В.А.Панкратов, Ц.М.Френкель, А.М.Файнлейб. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 474 (1983)
146. V.A.Pankratov, Ts.M.Frenkel, A.M.Fainleib. *Acta Polym.*, **36**, 550 (1985)
147. Г.В.Гридунова, В.Е.Шкловер, Ю.Т.Стручков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1026 (1984)
148. Ц.М.Френкель, В.А.Панкратов, Л.И.Комарова. *Высокомол. соединения*, **28А**, 176 (1985)
149. V.A.Pankratov, Ts.M.Frenkel, A.M.Fainleib, V.V.Korshak. In *Cross-linked Epoxides*. (Eds B.Sedlacek, J.Kohovec). Berlin; New York, 1986. P.41
150. В.А.Панкратов, Ц.М.Френкель, А.М.Файнлейб. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2152 (1983)
151. Т.А.Быкова, Е.Г.Кипарисова, Е.Н.Тарасов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1252 (1987)
152. Б.В.Лебедев, Т.А.Быкова, Е.Г.Кипарисова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1232 (1988)

153. Г.И.Шукуров, В.А.Панкратов, Д.Ф.Кутепов. *Электротехн. пром-сть. Сер. Электротехн. материалы*, **6**, 6 (1984)
154. В.В.Коршак, В.А.Панкратов, А.К.Бонецкая. *Пласт. массы*, **1**, 4 (1987)
155. Г.И.Шукуров, В.А.Панкратов, Д.Ф.Кутепова. *Пласт. массы*, **7**, 5 (1984)
156. Пат. 121460 ГДР; *РЖХим.*, 22С358П (1977)
157. Д.Г.Кнорре, В.А.Курбанов, Г.С.Мушинская. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, **3**, 137 (1967)
158. И.К.Коробейничева, Е.Д.Кривоносова, О.А.Миргородская. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, **1**, 115 (1969)
159. R.T.Markiw, E.S.Canellakis. *J. Org. Chem.*, **34**, 3707 (1969)
160. H.Tsutsumi, Y.Kawai, Y.Ishido. *Chem. Lett.*, **6**, 629 (1978)
161. Пат. 74108070 Япония; *Chem. Abstr.*, **82**, 112066 (1975)
162. Пат. 2423482 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **82**, 162978 (1975)
163. Пат. 3793297 США; *Chem. Abstr.*, **81**, 24532 (1974)
164. A.D.Hawtrey. *Tetrahedron Lett.*, 6103 (1966)
165. P.H.Batelaan, W.Heerma, G.Tadema. In *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch., Ser. B*, **72**, 132 (1969)
166. F.H.C.Stewart, *Aust. J. Chem.*, **21**, 477 (1968)
167. E.Vowinkel, C.Wolff. *Chem. Ber.*, **107**, 907 (1974)
168. K.L.Carraway, D.E.Koshland. *Biochim. Biophys. Acta*, **160**, 272 (1968)
169. J.Knovacs, L.Kisfaludy, M.Q.Capriani. *Tetrahedron*, **25**, 2555 (1969)
170. J.Knovacs, L.Kisfaludy, M.Q.Capriani. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 183 (1967)
171. M.Allan, R.Y.Moir. *Can. J. Chem.*, **41**, 252 (1963)
172. P.A.Colombo, M.Moreno-Manas. *Chem. Commun.*, 229 (1967)
173. M.Moreno-Manas. *An. Quim.*, **56**, 175 (1969)
174. Y.Iwakura, R.Tsuzuki, K.Noguchi. *Makromol. Chem.*, **98**, 21 (1966)
175. M.Komatsu, J.Ohshiro, H.Hotta. *J. Org. Chem.*, **39**, 948 (1974)
176. Пат. 2551499 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 103307 (1977)
177. Пат. 2545648 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 68158 (1977)
178. Y.Iwakura, K.Noguchi. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **5**, 821 (1967)
179. Y.Iwakura, K.Noguchi. *J. Polym. Sci. Part. A*, **7**, 801 (1969)
180. E.Vowinkel, G.Claussen. *Chem. Ber.*, **107**, 898 (1974)
181. I.T.Ibrahim, A.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7420 (1978)
182. Д.Ф.Миронова, Г.Ф.Дворко. *Укр. хим. журн.*, **33**, 602 (1967)
183. Д.Ф.Миронова, Г.Ф.Дворко, Т.Н.Скуратовская. *Укр. хим. журн.*, **35**, 726 (1969)
184. Д.Ф.Миронова, Г.Ф.Дворко, Т.Н.Скуратовская. *Укр. хим. журн.*, **36**, 190 (1970)
185. Д.Г.Кнорре, О.А.Миргородская. *Докл. АН СССР*, **186**, 340 (1969)
186. Т.А.Будашанова, Д.Г.Кнорре, О.А.Миргородская. *Изв. СО АН СССР*, **5**, 73 (1967)
187. Д.Ф.Миронова, Г.Ф.Дворко. *Укр. хим. журн.*, **41**, 840 (1975)
188. В.О.Bohannon. *Diss. Abstr.*, **32B**, 2062 (1971)
189. I.T.Ibrahim, A.Williams. *Chem. Commun.*, 25 (1980)
190. В.А.Панкратов. В кн. *Производство и применение изоцианатов*. (Под ред. С.С.Даранова). ВХО им. Д.И.Менделеева, Дзержинск, 1989. С.23
191. C.Alexandre, F.Rouessae. *Tetrahedron Lett.*, 1011 (1970)
192. D.B.Guldener, D.J.Sikkema. *Chem. Ind. (London)*, 628 (1980)
193. В.В.Коршак, В.А.Панкратов, Л.И.Комарова. *О реакциях, протекающих при взаимодействии сложных ароматических полиэфиров с полифункциональными карбодилимидами*. Москва, 1986. Деп. в ВИНТИ №673-В86
194. Y.Iwakura, K.Noguchi, T.Utsunomija. *J. Polym. Sci., Part B*, **6**, 517 (1968)
195. Пат. 205518 Япония; *Chem. Abstr.*, **99**, 72034 (1963)
196. C.Bennett, W.Heitz. *Makromol. Chem.*, **188**, 475 (1987)
197. Y.Imaki. *Polym. Appl.*, **40**, 198 (1991)
198. A.Huhn. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **19**, 2404 (1886)
199. F.Zetzsche, H.Pinske. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **74**, 1022 (1941)
200. S.Hunig, H.Lehmann, G.Grimmer. *Liebigs Ann. Chem.*, **579**, 77 (1953)
201. K.Gulbiks, K.Hamann. *Chem. Ber.*, **94**, 3287 (1961)
202. E.Vowinkel, P.Gleichenhagen. *Tetrahedron Lett.*, 143 (1974)
203. N.M.Weinshenker, C.M.Shen. *Tetrahedron Lett.*, 3281 (1972)
204. K.Kondo, Y.Ohbe, Y.Inaki. *Technol. Rep. Osaka Univ.*, **25**, 487 (1975)
205. Пат. 1056202 Англия; *Chem. Abstr.*, **66**, 76542 (1967)
206. Пат. 174425 Чехословакия; *Chem. Abstr.*, **90**, 123404 (1979)
207. Пат. 2714292 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **90**, 7043 (1979)
208. Д.Г.Кнорре, Л.П.Наумова, Л.С.Сандакшиев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, **2**, 119 (1966)
209. L.T.Scott, J.Rebek, L.Ovsyanko. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 625 (1977)
210. E.Klesper, D.Strasilla. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **15**, 23 (1977)
211. E.Klesper, D.Strasilla, M.C.Berg. *Eur. Polym. J.*, **15**, 587 (1979)
212. E.Klesper, D.Strasilla, M.C.Berg. *Eur. Polym. J.*, **15**, 593 (1979)
213. Пат. 7918896 Япония; *Chem. Abstr.*, **91**, 6346 (1979)
214. В.Г.Шестаков, Е.М.Киселева. *Тр. Урал. лесотехн. ин-та*, **28**, 63 (1972)
215. I.D.Robinson. *J. Photogr.*, **16**, 41 (1968)
216. Пат. 2032350 Франция; *Chem. Abstr.*, **75**, 28259 (1971)
217. Пат. 878013 США; *Chem. Abstr.*, **73**, 125716 (1970)
218. Пат. 7138715 Япония; *Chem. Abstr.*, **77**, 82172 (1972)
219. Пат. 2439553 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 12299 (1976)
220. Пат. 75109251 Япония; *Chem. Abstr.*, **84**, 114163 (1976)
221. Пат. 2417779 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **84**, 67815 (1976)
222. Пат. 2505746 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **84**, 67802 (1976)
223. Пат. 2602150 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **85**, 151772 (1976)
224. Пат. 2625026 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **88**, 129015 (1978)
225. Пат. 2545755 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 31930 (1977)
226. Пат. 4087283 США; *Chem. Abstr.*, **89**, 120841 (1978)
227. A.Gardi, H.Nitschamann. *Helv. Chim. Acta*, **55**, 2468 (1972)
228. Y.Wolman, S.Kivity, M.Frankel. *Chem. Commun.*, 629 (1967)
229. H.Kamogawa, M.Nanosawa, S.Uehara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 533 (1979)
230. H.Ito, N.Takematsu, I.Ichinizaki. *Chem. Lett.*, 577 (1975)
231. Пат. 4102877 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 39283 (1979)
232. Пат. 4199524 США; *Chem. Abstr.*, **93**, 47805 (1980)
233. Пат. 4284730 США; *Chem. Abstr.*, **95**, 188349 (1981)
234. Пат. 57862 Европ.; *Chem. Abstr.*, **98**, 17483 (1983)
235. Пат. 4105643 США; *РЖХим.*, 11С280П (1979)
236. Пат. 3771502 США; *РЖХим.*, 17С474П (1974)
237. Пат. 851491 Бельгия; *Chem. Abstr.*, **88**, 153284 (1978)
238. Пат. 3527800 США; *Chem. Abstr.*, **73**, 98995 (1970)
239. Пат. 1137869 Англия; *Chem. Abstr.*, **70**, 48278 (1969)
240. Пат. 4857603 США; *РЖХим.*, 3С614П (1991)
241. В.А.Панкратов, И.П.Антипова-Антонова, А.Е.Шворак. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **31**, 96 (1988)
242. В.В.Коршак, В.А.Панкратов, Т.П.Залукаева. В кн. *Тез. докл. научн.-техн. конф. «Структурная модификация полимерных материалов»*. Филиал ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1985. С.29
243. Пат. 4113676 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 88892 (1979)
244. Пат. 132969 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **91**, 58110 (1979)
245. Пат. 3450669 США; *Chem. Abstr.*, **71**, 62001 (1969)
246. Пат. 2528589 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **84**, 165673 (1976)
247. Пат. 2334828 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **81**, 106674 (1974)
248. Пат. 7500044 Япония; *Chem. Abstr.*, **82**, 172327 (1975)
249. Пат. 3852101 США; *Chem. Abstr.*, **82**, 126393 (1975)
250. Пат. 2020330 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **76**, 114172 (1972)
251. R.M.Lum, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3017 (1979)
252. Пат. 1285747 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **70**, 116100 (1969)
253. Пат. 2545647 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 24205 (1977)
254. С.Параспрудес, А.В.Бирли. *Polymer*, **19**, 1474 (1978)
255. К.В.Пиотровский, И.А.Меткин. *Журн. прикл. химии*, **51**, 1673 (1978)
256. Пат. 2730747 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **90**, 138867 (1979)
257. Пат. 2754579 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **89**, 75939 (1978)
258. Пат. 1356851 Англия; *РЖХим.*, 24С348П (1976)
259. А.К.Житинкина, Т.В.Артамонова, Л.В.Турецкий. *Пласт. массы*, **4**, 32 (1984)
260. Пат. 4051082 США; *Chem. Abstr.*, **88**, 7895 (1978)
261. Пат. 4151334 США; *Chem. Abstr.*, **91**, 21447 (1979)
262. Пат. 848330 Бельгия; *Chem. Abstr.*, **88**, 38673 (1978)
263. Пат. 1524359 Англия; *Chem. Abstr.*, **90**, 152999 (1979)
264. Пат. 2008594 Англия; *Chem. Abstr.*, **92**, 23781 (1980)
265. Пат. 2742275 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **88**, 171058 (1978)
266. В.М.Колобова, А.А.Гуров, С.А.Горяченков. *Пласт. массы*, **10**, 34 (1991)
267. Пат. 2161475 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **105**, 61070 (1986)
268. Пат. 2114976 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **100**, 23211 (1984)
269. А.с. 1134572 СССР; *Chem. Abstr.*, **102**, 186136 (1985)

270. К. Morimoto, Y. Imashiro. *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **41**, 798 (1992)
271. Н.И. Мысин, Н.А. Базин, Ю.И. Дергунов. *Хим. пром-сть*, **6**, 331 (1991)
272. Н.И. Мысин, В.Т. Шарафанов, Ю.И. Дергунов. В кн. *Тез. докл. I Междунар. конф. по полимерным материалам пониженной горючести.*, Алма-Ата, 1990. С.120
273. H. Ulrich. In *UTECH'90: Int. Polyurethane Exlib. and Conf.* London, 1990. P.274
274. A.K. Zhitinkina, V.D. Alpern, M.Y. Tsarfin. In *UTECH'90: Int. Polyurethane Exlib. and Conf.* London, 1990. P.212
275. Пат. 219030 ГДР; *РЖХим.*, 20С559П (1985)
276. Пат. 4283500 США; *РЖХим.*, 9С482П (1982)
277. Ю.И. Яманов, А.А. Житинкин, П.А. Зингер. В кн. *Тез. докл. науч.-техн. конф. «Структурная модификация полимерных материалов».* Филиал ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1985. С.101
278. Пат. 4424288 США; *РЖХим.*, 3С662П (1985)
279. V. Hurd. *Dev. Polyurethane*, **1**, 175 (1975)
280. Пат. 4128599 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 125505 (1979)
281. Пат. 4113676 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 88892 (1979)
282. Пат. 57205518 Япония; *Chem. Abstr.*, **99**, 72034 (1983)
283. Пат. 81161452 Япония; *Chem. Abstr.*, **96**, 123992 (1982)
284. Пат. 74337 Франция; *Chem. Abstr.*, **99**, 6538 (1983)
285. Пат. 132969 ГДР; *Chem. Abstr.*, **91**, 58110 (1979)
286. Пат. 274402 Европ.; *Chem. Abstr.*, **110**, 115951 (1989)
287. Пат. 2941253 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **95**, 42712 (1981)
288. Пат. 3512918 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **106**, 20061 (1987)
289. Пат. 4612054 США; *Chem. Abstr.*, **106**, 6507 (1987)
290. Пат. 357193 Европ.; *Chem. Abstr.*, **113**, 99182 (1990)
291. Пат. 294179 Европ.; *Chem. Abstr.*, **110**, 136772 (1989)
292. С.М. Андреев, Н.А. Самойлова, Ю.А. Давидович. *Успехи химии*, **56**, 629 (1987)
293. Пат. 2730743 ФРГ; *РЖХим.*, 23С442П (1979)
294. Y.K. Noren, C.E. Lin, E. Ecaridge. *J. Coat. Technol.*, **57**, 61 (1985)
295. O. Panaiotov, V. Belcheva. *Macromol. Chem.*, **188**, 2821 (1987)
296. Пат. 6160723 Япония; *РЖХим.*, 9С550П (1987)
297. Пат. 4018184 ФРГ; *РЖХим.*, 17Т65П (1992)
298. Пат. 2175757 Япония; *РЖХим.*, 21Т43П (1991)
299. И.М. Кочнов. *Пласт. массы*, **2**, 19 (1977)
300. Ю.И. Дергунов. *Дисс. ... д-ра хим. наук*, ИНЭОС АН СССР, Москва, 1979
301. Пат. 1190176 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **63**, 753 (1965)
302. А.С. Гордцев, И.А. Востоков, В.И. Зюзина. В кн. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров*, Горький, 1980. С.71
303. Пат. 3922143 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 137245 (1976)
304. Пат. 2024138 Франция; *Chem. Abstr.*, **74**, 133010 (1971)
305. Пат. 2617747 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **88**, 30404 (1978)
306. Пат. 2619524 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **88**, 51675 (1978)
307. Пат. 2523586 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **86**, 44538 (1977)
308. В.Н. Кузнецова, К.В. Запунная, С.И. Омельченко. В кн. *Синтез и физикохимия полимеров. Вып. 18*. Киев, 1976. С.3
309. Н.М. Носков, А.С. Гордцев, Н.К. Гаврилова. *Журн. прикл. химии*, **52**, 2083 (1979)
310. Пат. 4110302 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 125505 (1979)
311. G.L. Berestneva, E.A. Goncharova, V.A. Pankratov. In *25th Europhysics Conf. on Macromol. Physics, Orientational Phenomena in Polymers.* St. Petersburg, 1992. P.77
312. Пат. 2655836 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 69352 (1977)
313. Пат. 4118536 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 24918 (1979)
314. Пат. 2745228 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **89**, 25427 (1978)
315. Пат. 2422795 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **82**, 87173 (1975)
316. Пат. 2642577 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **86**, 172547 (1977)
317. Пат. 4487964 США; *РЖХим.*, 20С538П (1985)
318. Пат. 3247350 США; *РЖХим.*, 3С569П (1985)
319. Пат. 78144938 Япония; *Chem. Abstr.*, **90**, 153177 (1979)
320. А.с. 1694594 СССР; *РЖХим.*, 5Т49П (1993)

POLYCARBODIIMIDES

V.A. Pankratov

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28 Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

Literature data on synthesis, structure and properties of the perspective class of polyfunctional polymers, polycarbodiimides, are summarised. Polymerisation reactions of carbodiimide groups of these polymers and the reactions of polyaddition to various functional groups to form linear and network polymers are described. Some aspects of practical application of polycarbodiimides are considered.
Bibliography — 320 references.

Received 30th March 1993