

УДК 541.6; 547.873

# СИНТЕЗ ПОЛИЦИАНАТОВ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ЦИАНОВЫХ ЭФИРОВ

*В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак*

Рассмотрены работы по синтезу и исследованию свойств нового класса тепло- и термостойких полимеров, полученных полициклотримеризацией ароматических и элементоорганических циановых эфиров. Основное внимание уделено работам, посвященным изучению данной реакции, влиянию структуры полицианатов на их свойства, а также специфике этих полимеров, обусловленной регулярностью их строения. Обсужден ряд закономерностей общего характера, касающихся полициклотримеризации—перспективного метода синтеза шшитых термостойких полимеров.

Библиография — 160 ссылок.

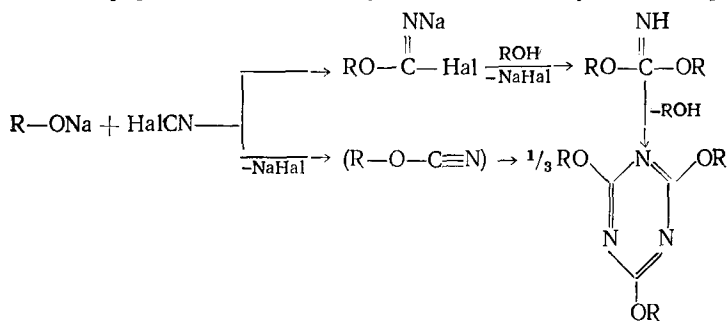
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	530
II. Закономерности реакции полициклотримеризации циановых эфиров . . . .	532
III. Отдельные представители полицианатов . . . . .	536
IV. Специфика свойств и структуры полицианатов . . . . .	549

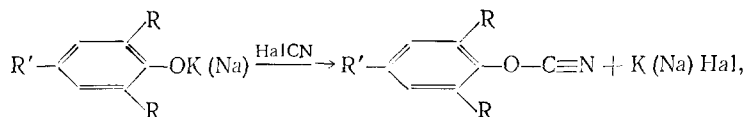
## I. ВВЕДЕНИЕ

Циановая кислота  $\text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$  находится в отношении триадной прототропной таутомерии с изоциановой кислотой  $\text{O}=\text{C}=\text{NH}$ . В связи с этим известны как эфиры циановой кислоты  $\text{R}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$  (цианаты), так и изомерные эфиры изоциановой кислоты  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  (изоцианаты). Но если изоцианаты были открыты в начальный период развития органической химии — в 1849 г. Вюрцем<sup>1</sup>, то первые представители цианатов синтезированы Штрохом и Гербером только в 1960 г.<sup>2</sup> Практическое значение изоцианаты приобрели лишь через 100 лет после их открытия. Судя по интенсивному развитию работ по химии цианатов, можно с уверенностью сказать, что для них этот период будет значительно короче.

Попытки синтеза циановых эфиров предпринимались начиная с 1857 г.<sup>3-13</sup> В основном пытались решить эту задачу путем взаимодействия фенолятов (или алкоголятов) с галогенцианами<sup>3-11</sup>, однако циановые эфиры выделены не были, а основными продуктами реакции являлись эфиры циануровой кислоты. При этом было показано, что в качестве промежуточного продукта образуется иминоэфир угольной кислоты<sup>9, 13</sup>, и схему реакции можно представить следующим образом:

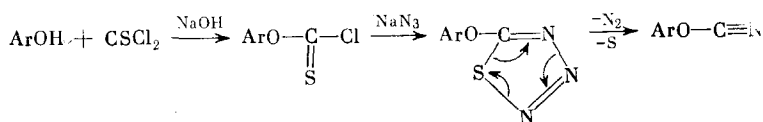


Все же Штроху и Герберу<sup>2</sup>, а позднее авторам работ<sup>14, 15</sup> удалось синтезировать этим путем циановые эфиры из стерически затрудненных фенолов:

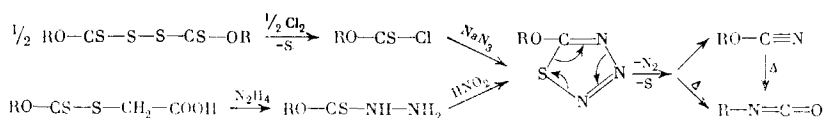


где  $R = \text{трет-С}_4\text{H}_9$ ,  $R' = \text{С}_6\text{H}_5$ .

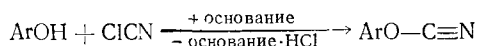
Лишь в 1964 г. было предложено несколько новых методов синтеза соединений этого класса<sup>16-22</sup>. Мартин с сотр.<sup>16-19</sup> получили ароматические, а затем и алифатические цианаты путем термоллиза 1,2,3,4-тиатриазолов по следующей схеме:



Йенсен и Хольм<sup>20, 21</sup> осуществили синтез алифатических цианатов по несколько иной схеме:



Перспективный, с точки зрения промышленного освоения, способ получения циановых эфиров из фенолов и кислых спиртов путем их взаимодействия с галогенцианом в присутствии акцептора галогенводорода был предложен Григатом и Пюттером<sup>22</sup>:



Реакция осуществляется при температурах  $-20 \div +20^\circ$  в органическом растворителе (например, ацетоне); выходы цианатов близки к количественным.

В литературе описан еще ряд других методов синтеза цианатов<sup>23-28</sup>, однако этим методам свойственны такие недостатки, как многостадийность, низкие выходы, вследствие чего они представляются менее перспективными для практической реализации.

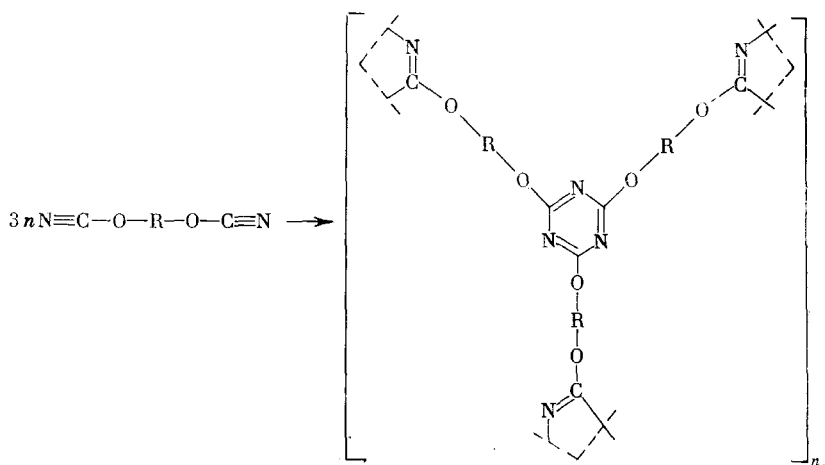
Учитывая, что уже опубликован ряд обзоров, посвященных синтезу и свойствам циановых эфиров<sup>29-34</sup>, мы в настоящем обзоре не будем касаться этой области и уделим основное внимание полимерам на основе цианатов и процессам, приводящим к их образованию.

Работы в области полимеров на основе циановых эфиров получили развитие лишь в последнее десятилетие. Однако уже сейчас имеется достаточное количество интересных как с теоретической, так и с практической точек зрения данных об этих полимерах, требующих обобщения. Особенно это относится к исследованиям полициклотримеризации цианатов, в результате которых был обнаружен ряд интересных закономерностей общего характера, касающихся этого нового перспективного метода синтеза сшитых термостойких полимеров.

Исследования по полициклотримеризации циановых эфиров проводились в основном в направлении изучения закономерностей этой реакции, синтеза новых структур и изучения различных свойств полицианатов. В такой последовательности и рассмотрены в настоящем обзоре литературные данные. Кроме того, мы вкратце остановимся также на имеющихся в литературе немногочисленных работах по синтезу других, менее изученных типов полимеров на основе циановых эфиров.

## II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ ЦИАНОВЫХ ЭФИРОВ

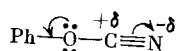
Реакция полициклотримеризации дициановых эфиров с образованием шитых полимеров — полицианатов протекает по следующей схеме:



где R — различные ароматические и элементоорганические радикалы.

Арилцианаты по сравнению с нитрилами обладают повышенной реакционной способностью, обусловленной более высокой электрофильностью углерода группы  $\text{N}\equiv\text{C}$  за счет электроноакцепторного действия арилоксигруппы<sup>35, 36</sup>.

Как установили Мартин и Браузе<sup>36</sup>, атом кислорода в соединениях  $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$  оказывает электронодонорное действие на ароматический радикал и в то же время вступает в мезомерное взаимодействие с углеродом нитрильной группы. Однако причастность свободной электронной пары кислорода к мезомерии ядра является большей, чем к мезомерии нитрильной группы арилцианатов,



что способствует повышению электрофильности углерода  $\text{N}\equiv\text{C}$ -группы.

В то же время арилцианаты, подобно нитрилам, проявляют нуклеофильные свойства, обусловленные наличием в группе  $\text{N}\equiv\text{C}$  неподеленной электронной пары атома азота и электронодонорных  $\pi$ -связей. Поэтому циклотримеризация цианатов ускоряется катализаторами как

анионного, так и катионного типа в зависимости от того, подвергается ли атаке нуклеофильный атом азота или электрофильный углерод.

В последние годы в работах Коршака<sup>37, 38</sup> выдвинута концепция о разнотипности полимеров, обусловленной протеканием, кроме основной реакции образования полимерной системы, ряда побочных процессов. Подобная «дефектность» структуры того или иного полимера в большинстве случаев приводит к снижению таких свойств, как тепло- и термостойкость, физико-механических показателей и т. д.

В ряде работ на примере полимеризации изоцианатов, этинильных производных, нитрилов и других соединений показано, что при полициклотримеризации этих соединений кроме основного процесса имеют место многочисленные побочные реакции (полимеризация в цепь, димеризация и т. п.). Пути синтеза, исключаящие эти побочные процессы, пока еще не найдены<sup>39-52</sup>. Поэтому создание полимеров с практически бездефектной структурой является актуальной проблемой, решение которой позволит значительно улучшить многие показатели полимеров и может привести к получению материалов с качественно новыми свойствами.

Для полициклотримеризации дицианатов с образованием шшитых полимеров характерна высокая селективность реакции циклотримеризации  $N\equiv C-O$ -групп. В этом заключается одна из основных особенностей полициклотримеризации этих групп, отличающая их от других функциональных групп, таких, как нитрильная, изоцианатная, этинильная и др.

Кроме того, исключительно важным является и то, что при проведении процесса в определенных условиях циклотримеризация  $N\equiv C-O$ -групп дицианатов протекает с практически количественной конверсией. Все это способствует осуществлению «чистой» малодефектной полициклотримеризации и образованию частосетчатых полимеров регулярной химической структуры<sup>53-65</sup>.

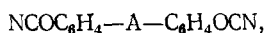
Действительно, при циклотримеризации монофункциональных циановых эфиров цианураты выделены с количественными выходами и каких-либо побочных продуктов (димеров, линейных полимеров и т. п.) обнаружить ни хроматографически, ни другими методами не удалось<sup>29, 30, 55, 57, 58</sup>. Сравнение спектральных и других характеристик полимеров, полученных полициклотримеризацией и встречным синтезом из хлористого цианура и бисфенолов, показало полную их идентичность<sup>54, 55</sup>. Отсутствие в спектрах ЭПР полицианатов сигнала, характерного для полисопряженных систем, не подтверждает возможности линейной полимеризации  $N\equiv C$ -групп цианатов<sup>55</sup>. Кроме того, при исследовании полимеризации дицианатов методом ИК-спектроскопии не удалось обнаружить димеризации или изомеризации  $N\equiv C-O$ -групп; в ИК-спектрах отсутствовали и полосы поглощения, характерные для линейных азометиновых структур. Ниже при обсуждении свойств полицианатов будут рассмотрены и другие прямые и косвенные доказательства, свидетельствующие о высокой селективности реакции циклотримеризации  $NCO$ -групп при синтезе этих полимеров.

Следует все же оговориться, что, конечно, нельзя полностью исключать возможность побочных реакций при полициклотримеризации ароматических циановых эфиров. Однако, учитывая всю совокупность имеющихся в литературе данных об этом процессе, можно полагать, что эти реакции проходят лишь в незначительной степени.

На примере 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана была исследована сравнительная каталитическая активность различных протонных и апротонных кислот и оснований, а также их смесей при полициклотримеризации арилдицианатов в массе<sup>56</sup>. Найдено, что на начальных стадиях

процесс полициклотримеризации  $N\equiv C-O$ -групп арилдицианатов подчиняется закономерностям квазимономолекулярной реакции. Рассчитаны константы скорости и энергии активации данного процесса, осуществляемого в присутствии различных типов катализаторов. Показано, что каталитическая активность третичных аминов и фенолов пропорциональна их  $pK_a$  и увеличивается с ростом основности аминов и кислотности фенолов. Выведены соответствующие корреляционные зависимости.

Исследовано влияние химического строения исходных дицианатов типа:



где  $A=CH_2$ ;  $C(CH_3)_2$ ;  $C(CF_3)_2$ ;  $C(H)(C_6H_5)$ ;  $C(CH_3)(C_6H_5)$ ,

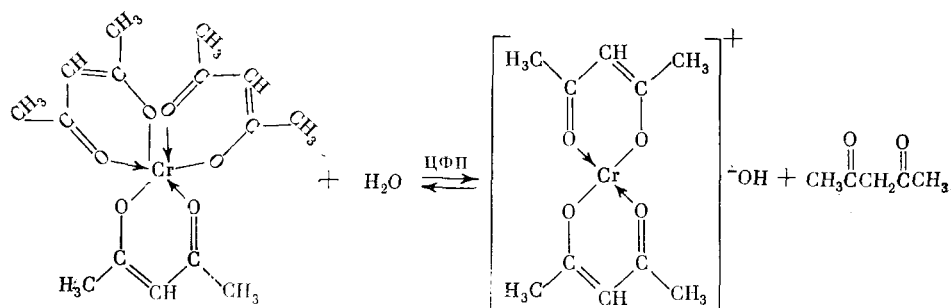
на их реакционную способность при полициклотримеризации в присутствии хлористого цинка. Показано, что скорость процесса на первом этапе определяется индукционным эффектом заместителей у центрального углеродного атома исходного дицианата и увеличивается с ростом их электроотрицательности. На более глубоких степенях превращения  $N\equiv C-O$ -групп дицианатов скорость реакции зависит и от стерических факторов заместителей у центрального атома углерода дицианатов<sup>56</sup>.

Цикл работ, выполненных Бонецкой и соавт.<sup>57, 59-62</sup>, посвящен детальному исследованию кинетики и тепловых эффектов циклотримеризации и полициклотримеризации арилдицианатов. Так, с помощью двойного калориметра исследована кинетика циклотримеризации фенилдицианата в трифенилдицианурат в растворе дитолилметана в присутствии ацетилацетоната  $Cr(III)$ <sup>57</sup>. Показано, что реакция является автокаталитической. Ее максимальная скорость пропорциональна концентрации катализатора и квадрату концентрации мономера. Определен тепловой эффект циклотримеризации фенилдицианата. Величина его найдена равной  $\Delta H = -28,1 \pm 1,0$  ккал/моль. Оценена также энергия стабилизации  $S$ -триазинового цикла и отмечено, что этот цикл стабилизируется как за счет делокализации электронов с образованием системы, подобной  $\pi$ -системе бензольного кольца, так и за счет частичной поляризации азот-углеродной связи в цикле. Для оценки величины энергии стабилизации  $S$ -триазинового цикла было проведено сопоставление экспериментально определенного теплового эффекта реакции циклотримеризации фенилдицианата (ФЦ) в трифенилдицианурат (ТФЦ) и теплоты этой реакции в газообразном состоянии ( $\Delta H = -58,2$  ккал/моль). Последняя величина рассчитывалась из аддитивно вычисленных по инкрементам соответствующих групп<sup>66</sup> теплот образования ФЦ и ТФЦ ( $\Delta H_f = 29,7$  и  $30,9$  ккал/моль). Разность  $\Delta H$  (экспериментально определенной и теоретически рассчитанной), равную  $26$  ккал/моль, авторы рассматривают как энергию стабилизации  $S$ -триазинового цикла (энергия стабилизации молекулы бензола  $\sim 36$  ккал/моль)<sup>57</sup>.

Методом прямого калориметрирования изучена кинетика и измерен тепловой эффект полициклотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана (ЦФП) в условиях, аналогичных условиям проведения модельной реакции<sup>59-61</sup>. При этом установлено, что при полициклотримеризации ЦФП наблюдаются в основном те же кинетические закономерности, что и при циклотримеризации фенилдицианата. Средняя величина теплового эффекта полициклотримеризации ЦФП составляет<sup>59, 60</sup>  $\Delta H = -56,8$  ккал/моль, т. е.  $28,4$  ккал/моль на одну  $N\equiv C-O$ -группу.

Близкое совпадение этой величины с тепловым эффектом циклотримеризации фенилцианата ( $\Delta H = -28,1$  ккал/моль), по мнению авторов, подтверждает высокую селективность полициклотримеризации арилдицианатов.

Реакция циклотримеризации арилцианатов в присутствии ацетилацетоната хрома носит автокаталитический характер (зависимость изменения скорости во времени проходит через максимум), хотя продукты реакции (трифенилцианурат в случае исходного фенилцианата и олигомеры при полициклотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана) не катализируют процесс<sup>57, 59-62</sup>. Одной из причин автокатализа, вероятно, является то, что в исходном состоянии ацетилацетонат хрома каталитически не активен. Было установлено<sup>59</sup>, что наличие следов воды в реакционной системе оказывает заметное влияние на скорость полициклотримеризации ЦФП, а с помощью газожидкостной хроматографии были обнаружены следы ацетилацетона в реакционной массе после ее термостатирования при 140°. Оказалось, что добавление воды в реакционную систему увеличивает, а ацетилацетона — уменьшает скорость реакции<sup>62</sup>. Полученные данные позволили предположить, что активная форма катализатора образуется при участии воды и находится в равновесии с основной формой катализатора:



Автокаталитический характер циклотримеризации арилцианатов в присутствии ацетилацетоната хрома связан с накоплением этой активной формы катализатора по мере протекания реакции.

ТАБЛИЦА 1

Термодинамические параметры полициклотримеризации  
2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана \*

$T, ^\circ\text{K}$	$-\Delta H_{\text{пол}}^0$ ккал/моль	$-\Delta S_{\text{пол}}^0$ ккал/моль·град	$-\Delta G_{\text{пол}}^0$ ккал/моль
<u>Мономер (к) <math>\rightleftharpoons</math> полимер (с)</u>			
100,00	44,5	7,88	43,7
200,00	45,2	12,7	42,7
298,15	45,9	15,5	41,3
355,83	46,2	16,4	40,3
<u>Мономер (ж) <math>\rightleftharpoons</math> полимер (с)</u>			
355,83	52,5	34,1	40,3
400,00	52,9	35,9	38,8
420,00	53,2	35,9	38,1

\* В скобках указано физическое состояние мономера и полимера;  
к — кристаллическое, с — стеклообразное, ж — жидкое.

В работе<sup>63</sup> рассчитаны энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса для процесса полициклотримеризации кристаллического и жидкого ЦФП в регулярно-сшитый аморфный полимер (табл. 1). Найденная при 420° К (147° С) энтальпия полимеризации ( $-\Delta H_{\text{пол}} = 53,2$  ккал/моль) в пределах экспериментальных ошибок совпадает с энтальпией полимеризации, определенной прямым калориметрированием ( $-\Delta H_{\text{пол}} = 56,8$  ккал/моль)<sup>60</sup>, что еще раз подтверждает однонаправленность реакции полициклотримеризации арилдицианатов. Впервые определенная в работе<sup>63</sup> убыль энтропии при полимеризации с образованием сшитых систем оказалась равной  $\sim 36$  э. е., что на  $\sim 30\%$  больше, чем при линейной полимеризации.

Как видно из табл. 1, в области температур 100—420° К  $\Delta H_{\text{пол}}^0 < 0$  и  $\Delta S_{\text{пол}}^0 < 0$ . Это означает, что ЦФП относится к мономерам с верхней предельной температурой полимеризации, равной 1480° К, что много выше температуры начала термического разложения мономера и полимера. (Ниже 1480° К нет термодинамических препятствий для превращения мономера в полимер, а выше этой температуры получение полимера невозможно.)

По абсолютному значению  $\Delta G_{\text{пол}}^0$  видно, что равновесие реакции полимеризации практически полностью смещено в сторону образования полимера<sup>63</sup>.

### III. ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПОЛИЦИАНАТОВ

#### 1. Гомополимеры ароматических и элементоорганических дициановых эфиров

В табл. 2 приведены структуры и температуры плавления описанных в литературе ди- и трифункциональных ароматических и элементоорганических циановых эфиров, а также некоторые термические характеристики полимеров на их основе.

В большинстве своем эти мономеры представляют собой кристаллические вещества с температурами плавления, значительно более низкими, чем у гидроксилсодержащих соединений, из которых они получены. Некоторые элементоорганические дицианаты (см. № 33, 34, табл. 2) являются жидкостями при комнатной температуре. В качестве термических характеристик, позволяющих дать сравнительную оценку полученным полимерам, в табл. 2 приведены температуры начала деформации (из термомеханических кривых) и температуры начала уменьшения в массе (из данных термогравиметрии на воздухе). К сожалению, для ряда полимеров, описанных в основном в патентах, данные о поведении полицианатов при повышенных температурах отсутствуют.

Приведенные в табл. 2 полицианаты представляют собой частосетчатые гетероцепные полимеры, узлами сетки которых являются S-приазинные циклы, а межузловыми фрагментами — остатки ароматических бисфенолов, полифенолов и элементоорганических гликолей и фенолов. Как видно из данных табл. 2, наличие этих термически устойчивых группировок в структуре полицианатов способствует высокой термостойкости полимеров. Кроме того, данные термомеханических исследований полицианатов показывают (см. табл. 2), что температуры начала их деформации в большинстве своем лежат в области, близкой к температурам начала уменьшения в весе, т. е. теплостойкость этих высокоструктурированных жестких систем ограничена их термостойкостью.

ТАБЛИЦА 2

Ди- и трифункциональные ароматические и элементоорганические  
цианаты и термические характеристики полимеров на их основе

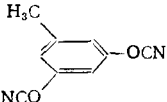
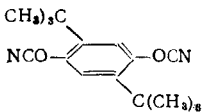
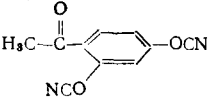
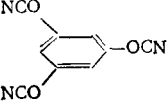
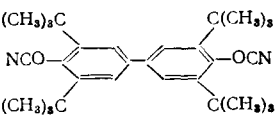
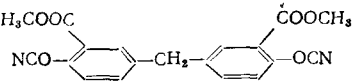
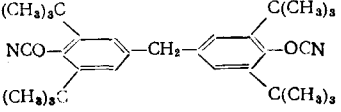
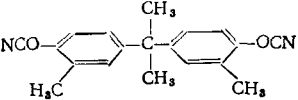
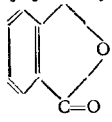

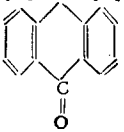
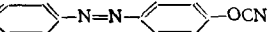
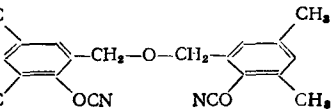
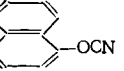
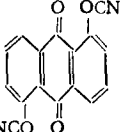
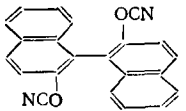

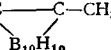
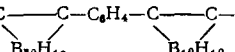
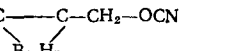
№ п.п.	Исходный цианат	Т. пл., °С	Т <sub>н.д.</sub> , °С*	Т <sub>у.м.</sub> , °С**	Ссылки на литературу
1	$m\text{-NCO-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	78—79,5	360	390	22,30,53,67—69
2	$n\text{-NCO-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	115—116	395	390	22,30,53,67—69
3		72—74	—	—	30
4		130	—	—	70,71
5		78—80	—	—	72
6		102	—	—	22,30
7	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	133—133,5	380	390	30,54
8		263	—	—	30
9	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	88—89	400	380	54
10	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	107,5—108	370	400	53,69
11		100—101	—	—	30
12		206	—	—	2,30
13	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	182—183	360	360	30,54
14	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	81,5—82	385	385	30,53,54,69
15		77—78	280	330	54
16	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-C(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	87,5—88	360	395	53,54,69
17	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-C(H)(C}_6\text{H}_5)\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	72,5—73	410	410	53,54,69
18	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_2\text{(C}_6\text{H}_5)\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	87—88	370	395	53,54,69
19	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-C(C}_6\text{H}_5)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	190,5—191,5	360	400	53,54,69
20	$\text{NCO-C}_6\text{H}_4\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$ 	134—135	385	405	53,54,69



ТАБЛИЦА 2 (окончание)

№ п.п.	Исходный цианат	Т. пл., °С	Т <sub>н.д.</sub> , °С*	Т <sub>у.м.</sub> , °С**	Ссылки на литературу
21	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$ 	162,5—163	375	400	53,54,69
22	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$ 	169—170	395	400	53,54,69
23	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$ 	163	—	—	71
24	$\text{H}_3\text{C}$  $\text{H}_3\text{C}$	107—108	—	—	30
25	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCN})_2$ 	Не плав.	—	—	30
26	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCN})_2$ 	Не плав.	—	—	30
27	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCN})_2$ 	149	—	—	30
28	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$ 	158—159,5	370	370	73
29	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$ 	152—153	370	370	74,75
30	$\text{NCO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCN}$ 	135—136	300	380	76,77
31	$\text{NCO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCN}$ 	127,5—128	280	360	78,79
32	$m\text{-NCO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OCN}$	63—64	290	370	78,79
33	$\text{NCO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2-\text{OCN}$	—	350	360	80,81
34	$\text{NCO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4-\text{CH}_2-\text{OCN}$	—	340	350	80,81

\* Здесь и далее температура начала деформации ( $T_{\text{н.д.}}$ ) определена из термомеханической кривой при нагрузке 0,8 кгс/см<sup>2</sup> и скорости подъема температуры 80 град/час.

\*\* За температуру начала уменьшения массы ( $T_{\text{у.м.}}$ ) из ТГА (скорость подъема температуры 4,5 град/мин) принята температура, соответствующая точке пересечения касательных к кривой в области начала уменьшения массы.

Подробно термические, физико-механические и другие свойства наиболее интересных полицианатов будут рассмотрены ниже.

В литературе не имеется данных о полицианатах с незамещенными алифатическими межузловыми фрагментами. Можно полагать, что наличие гибких полиметиленовых цепей вместо жестких ароматических колец в структуре полицианатов должно было бы способствовать увеличению эластичности этих материалов, но, конечно, сопровождалось бы некоторой потерей полимерами термостойкости. Следует отметить, что исходные мономеры для таких полимеров — алифатические циановые эфиры — не могут быть получены из гликолей и галогенциана; они также при нагревании легко изомеризуются в изоцианаты<sup>29</sup>.

ТАБЛИЦА 3

Свойства карборансодержащих полицианатов

№ п.п.	Исходный дицианат	Свойства полицианатов				Ссылки на литературу
		содержание бора, %	$T_{н.д.}, ^\circ\text{C}$	$T_{у.м. на возду-хе}, ^\circ\text{C}$	коксовый остаток при 900°, %	
1	$\text{NCOCH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CH}_2\text{OCN}$	42,53	280	360	105	78,79
2	$m\text{-NCOCH}_2-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{CH}_2\text{OCN}$	42,53	290	370	110	78,79
3	$n\text{-NCOCH}_2-\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-\text{CH}_2\text{OCN}$	42,53	310	350	102	79
4	$\text{NCOC}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	28,58	370	370	98	73
5	$\text{NCOCH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CH}_2\text{OCN}$	45,71	370	370	92	76,77
6	$\text{NCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{B}_{10}\text{H}_{10} \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	26,67	370	380	92	74,75

Оказалось, что гипотетические структуры полицианатов с алифатическими межузловыми фрагментами могут быть реализованы путем введения в  $\alpha$ -положение к цианатной группе перфторированных радикалов. Впервые такие фторсодержащие моно- и дицианаты были получены в работе<sup>81</sup> реакцией соответствующих спиртов с хлорцианом в присутствии триэтиламина. Эти цианаты устойчивы к изомеризации и легко полимеризуются с образованием полимеров, не уступающих по термостойкости ароматическим полицианатам<sup>80</sup>. В зависимости от соотношения взятых в сополимеризацию моно- и дицианатов получены полимеры с температурами стеклования от  $-40$  до  $+350^\circ$ . Эти полимеры могут быть использованы в качестве термостойких пленок, клеев, эластомеров, обладающих повышенной огнестойкостью<sup>80</sup>.

Одним из наиболее интересных представителей элементоорганических полицианатов являются полимеры, содержащие в межузловых фрагментах карборановые радикалы. В 1971 г. было опубликовано сообщение о синтезе карборансодержащих алифатических цианатов на основе 1,2- и 1,7-диоксиметилкарборанов<sup>78</sup>. В отличие от обычных алифатических цианатов,  $\text{N}\equiv\text{CO}$ -группы этих соединений оказались устойчивыми к изомеризации в  $\text{O}=\text{C}=\text{N}$ -группы. Устойчивость к изомеризации в этих случаях, так же как и в случае фтор- и хлорсодержащих цианатов<sup>30, 81</sup>, объясняется сильным отрицательным индукционным эффектом карборанового ядра, передаваемого через метиленовые

мостики<sup>78</sup>. В дальнейшем были синтезированы дициановые эфиры других карборансодержащих гликолей и бисфенолов и описаны полимеры на их основе<sup>73-77</sup>.

В табл. 3 представлены структуры карборансодержащих дицианатов и некоторые свойства полимеров на их основе. Полимерам на основе изомерных дицианатометилкарборанов свойственна более низкая теплоустойчивость по сравнению с ароматическими полицианатами, но по температурам начала уменьшения в массе они близки к своим карбоциклическим аналогам<sup>79</sup>. Наиболее интересным свойством этих полимеров является высокий коксовый остаток при повышенных температурах (от 500 до 1000°) с сохранением зачастую определенной прочности.

Подобно ароматическим аналогам, для карборансодержащих полицианатов, характерны высокие значения физико-механических показателей (удельная ударная вязкость до 30 кгс·см/см<sup>2</sup>, прочность на изгиб до 1700 кгс/см<sup>2</sup>, твердость по Бринеллю до 1500 кгс/см<sup>2</sup> и др.); они легко перерабатываются в изделия обычными методами переработки термоактивных полимеров без выделения летучих<sup>73-79</sup>. Переработка их в изделия облегчается еще и тем, что исходные мономеры имеют относительно невысокие температуры плавления — от 63° (*m*-дицианатометилкарборан) до 158° (1,2-дицианатодифенилкарборан)<sup>73-79</sup>.

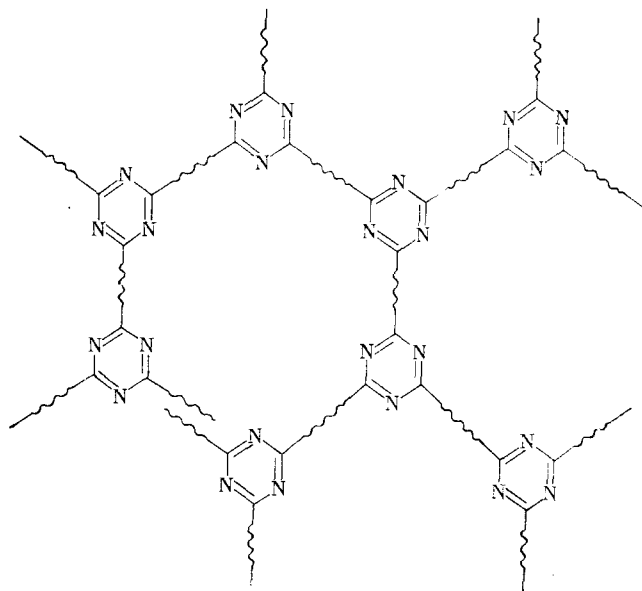
Благодаря высокой адгезии карборансодержащих цианатов к различным материалам и другим указанным выше практически ценным свойствам эти полимеры используют в качестве тепло- и термостойких пленок, покрытий, связующих для стеклопластиков, клеев и т. д., особенно там, где необходима повышенная абляционная стойкость<sup>73-79</sup>. Большие коксовые остатки при температурах до 1000° наблюдались у карборансодержащих полицианатов не только при их термостатировании на воздухе, но и в инертной атмосфере. Так, полицианат на основе 1,2-бис-(4-цианатофенил)карборана теряет в массе на воздухе 2% при 900° и 16% при той же температуре в атмосфере гелия.

Учитывая малую доступность в настоящее время карборансодержащих мономеров, большой интерес представляет тот факт, что незначительные добавки карборансодержащих цианатов заметно повышают термостойкость полицианатов при их сополимеризации с обычными ароматическими дицианатами<sup>82</sup>. Так, если полимер на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана без карборансодержащей добавки при прогреве на воздухе в течение одного часа при 350° уменьшается в массе на 58%, то уменьшение в этих же условиях массы полицианата с добавкой 0,25 мол.% 1,2-дицианатодифенилкарборана составляет 27%<sup>82</sup>.

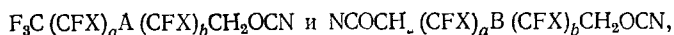
## 2. Полицианаты на основе олигомеров с концевыми цианатными группами

Кроме полимеров на основе низкомолекулярных мономерных дицианатов значительный интерес представляют полимеры, полученные полициклотримеризацией олигомерных дициановых эфиров, поскольку таким образом можно легко регулировать как длину, так и химическую структуру межузлового фрагмента, осуществляя тем самым направленный синтез полимеров с определенным комплексом свойств.

Как и в случае рассмотренных выше полицианатов, структура полимеров, полученных на основе олигомерных дициановых эфиров, представляет собой трехфункциональную сетку с *S*-триазиновыми циклами в ее узлах; межузловое расстояние определяется длиной исходного олигодицианата:



Имеются интересные данные о полицианатах на основе моно- и дицианатов, содержащих олигомерные фторалкиленовые и фторалкиленоксидные звенья, общей формулы<sup>83</sup>



где X—фтор или перфторалкил, А и В—С—С-связь или группа  $O(CFXCF_2O)_c$ . Эти полимеры отличаются устойчивостью к действию растворителей и используются для импрегнирования, как адгезивы, пены и связующие для ракетного топлива.

В патентах<sup>84, 85</sup> описан также ряд полимеров на основе олигоариленоксидов с концевыми цианатофенильными группами (табл. 4). Исходные бисфенолы были получены ступенчатой конденсацией по Ульману соответствующих дигалоидных ароматических соединений с метоксифенолятом калия, с последующим омылением метоксигрупп. Гомополимеризацию дицианатов олигоариленоксидов, а также их сополимеризацию с алифатическими перфторированными цианатами авторы<sup>84, 85</sup> осуществляли нагреванием реагентов при 50—200°. Отмечается, что температура полимеризации может быть снижена до 25—100° в присутствии катализаторов, в качестве которых использовались  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZnCl_2$ , протонсодержащие кислоты типа  $HCl$ , соли слабых кислот ( $NaOAc$ ,  $NaCN$ ,  $KCNS$ ,  $NaHCO_3$ ), а также соединения основного характера, например  $NaOMe$ ,  $KOH$ , пиридин, триэтиламин. Полученные полимеры отличаются повышенной прочностью и жесткостью и могут быть использованы в качестве клеев, покрытий и связующих. Пределы прочности при сдвиге клеевого шва алюминий—алюминий при склеивании этими дицианатами<sup>84</sup>, отвержденными в течение 1 часа при 177° и давлении 2 атм, приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 4

## Структура и температура плавления дицианатов олигоариленоксидов

№ п.п.	Дицианат	Т. пл., °С
1		133—135
2		110—115
3		98—100
4		120
5		100
6		100
7		139—140
8		70
9		120

ТАБЛИЦА 5

Пределы прочности клеевого шва Al—Al при склеивании дицианатами олигоариленоксидов<sup>84</sup>

№ исходного дицианата из табл. 4	Предел прочности, кгс/см <sup>2</sup>					
	—55°	24°	82°	121°	149°	177°
1	308	308	273	210	—	95
2	280	280	245	245	140	70
3	385	266	245	203	140	84
8	112	126	98	126	—	91

Недавно осуществлен синтез дицианатов олигоариленсульфоноксидов<sup>86</sup> и олигоарилатов<sup>87</sup> и полицианатов на их основе<sup>88</sup>. В отличие от патентов<sup>84, 85</sup>, в этом случае исходные олигоариленсульфоноксиды с концевыми гидроксильными группами были получены конденсацией дигалогидных производных дифенилсульфона с алкоголями 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана в диметилсульфоксиде<sup>86</sup>:

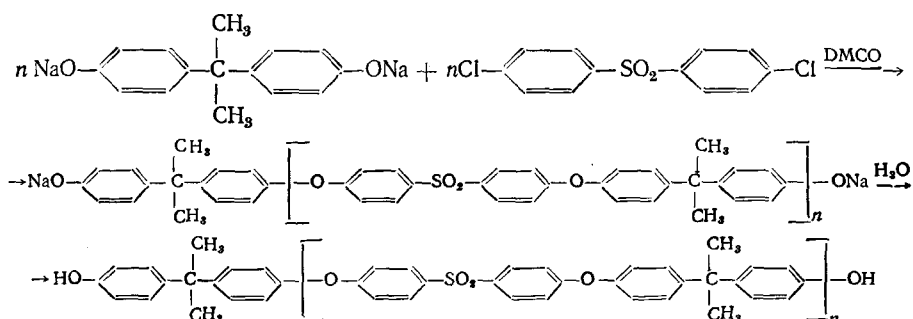


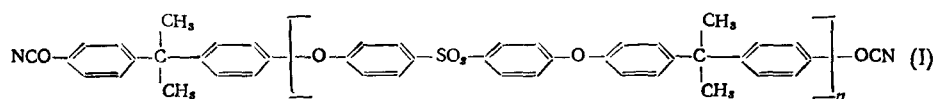
ТАБЛИЦА 6

Термические характеристики сетчатых полимеров на основе олигомерных дицианатов (I), (II), (III) и (IV)

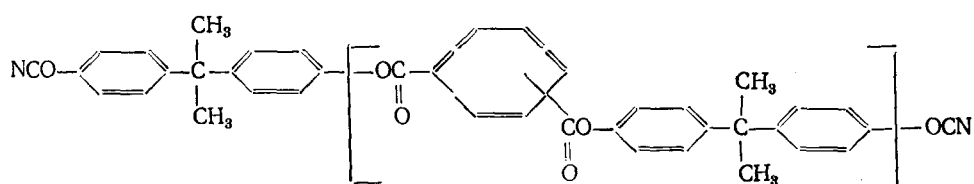
n	T <sub>у.м.</sub> , °C		T (5%), °C*		T (10%), °C*		T <sub>н. д.</sub> , °C
	на воздухе	в аргоне	на воздухе	в аргоне	на воздухе	в аргоне	
Полимеры на основе олигодицианатов (I)							
1	360	370	400	380	415	400	240
3	380	—	420	—	435	—	220
5	400	390	440	410	450	420	190
10	405	—	435	—	460	—	190
Полимеры на основе олигодицианатов (II)							
1	345	350	390	365	410	380	220
3	330	—	380	—	400	—	210
5	340	350	390	375	425	390	190
Полимер на основе олигодицианата (III)							
5	350	—	390	—	400	—	290
Полимер на основе олигодицианата (IV)							
7	300	—	345	—	380	—	10

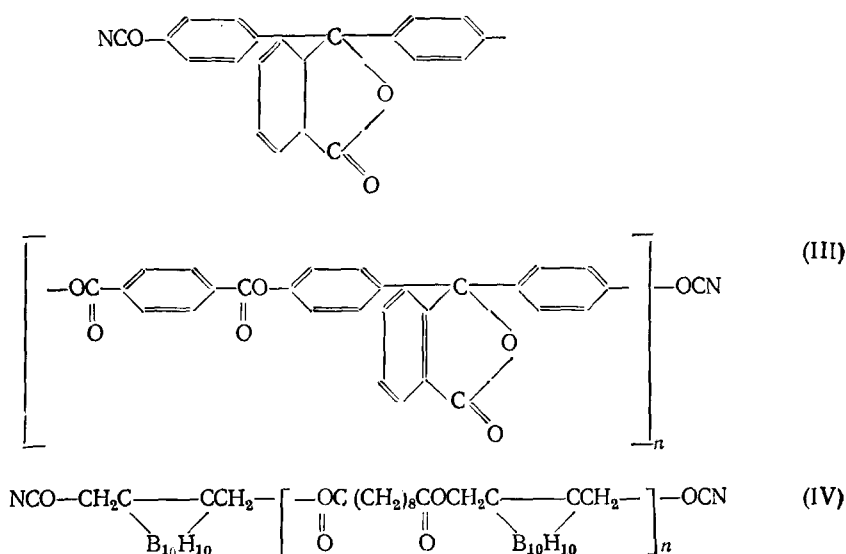
\* Температура, при которой полимер теряет в массе 5 и 10% соответственно.

В табл. 6 приведены некоторые термические характеристики ряда полицианатов на основе дициановых эфиров олигоариленсульфоновоксидов



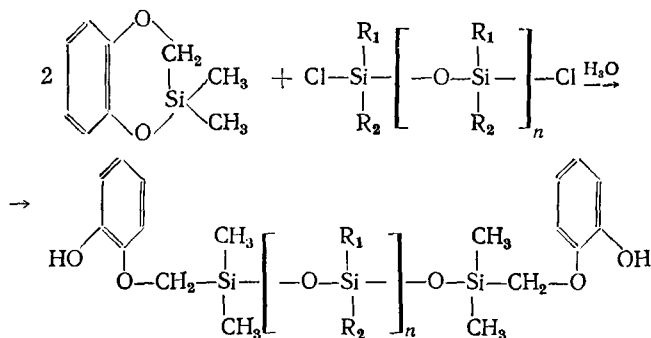
и олигоарилатов





Исследование влияния частоты сшивки на теплостойкость этих полимеров показало, что с увеличением частоты сшивки наблюдается рост температуры стеклования у данных полимеров по сравнению с линейными высокомолекулярными полимерами подобного строения. Кроме того, в отличие от высокомолекулярных линейных аналогов, на термомеханических кривых полицианатов появляется площадка высокоэластичности, верхняя температурная граница которой составляет 300—350° в зависимости от строения исходного олигомера<sup>88</sup>. В случае полимера на основе карборансодержащего олигоэфира область высокоэластического состояния лежит в широком интервале температур: от 10 до 350°, т. е. этот полимер представляет собой эластомер при комнатной температуре.

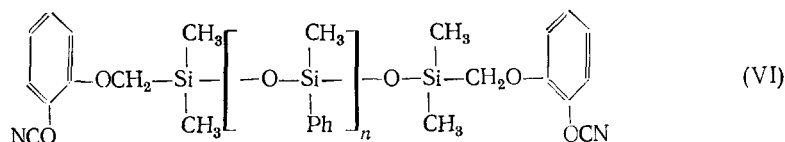
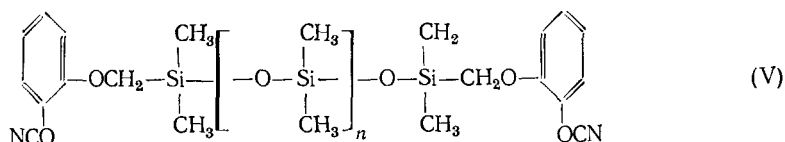
В качестве исходных соединений для синтеза полицианатов были использованы также олигомерные дицианаты олигодиметил- и метилфенилсилоксаны<sup>88-95</sup>. Исходные бисфенолы для синтеза этих дицианатов были получены<sup>88, 89, 93, 94</sup> согидролизом  $\alpha, \omega$ -дихлорсилоксанов с 2,2-диметилбензо-2-сила-1,4-диоксаном по следующей схеме:



где  $n=1-150$  при  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $n=1-20$  при  $R_1=CH_3$ ,  $R_2=C_6H_5$  и  $n=1-10$  при  $R_1=R_2=C_6H_5$ .

Дициановые эфиры на основе этих бисфенолов синтезированы путем ацилирования их галогенцианом в присутствии третичных аминов<sup>88, 90</sup>.

Получены два типа олигомерных кремнийорганических дицианатов:



Некоторые свойства полимеров на основе этих соединений приведены в табл. 7.

В зависимости от длины силоксановой цепочки между узлами сетки эти полимеры имеют температуру стеклования от  $-120$  до  $+180^\circ$ . Показано, что кремнийорганические полицианаты обладают высокой термостойкостью, а область высокоэластического состояния их лежит в широком интервале температур: от  $-120$  до  $+340^\circ$ , т. е. до температур начала их деградации<sup>88, 91, 95</sup>.

Имеются также патентные данные о сшитых пластиках, полученных полициклотримеризацией концевых  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}$ -групп форполимера, синтезированного на основе продукта реакции  $\epsilon$ -капролактона с различными бисфенолами<sup>96</sup>. Эти полимеры обладают высокой прочностью, твердостью, хорошей адгезией и могут использоваться в качестве покрытий, связующих, изоляторов и др. Описано получение фенолоформальдегидных смол, содержащих цианатные группы, путем обработки новолака хлорцианом в присутствии третичных аминов<sup>97, 98</sup>. Отвержденные при повышенных температурах, эти полимеры рекомендуются в качестве пластмасс, клеев и покрытий.

### 3. Полимеры с боковыми цианатными группами

Опубликованы работы, посвященные модификации известных полимеров путем введения в их структуру реакционноспособных боковых цианатных групп<sup>99-102</sup>. Путем последующей циклотримеризации этих групп или взаимодействием их с различными соединениями получают сшитые системы, что позволяет придать известным полимерам ряд новых ценных качеств.

Так, Хегенротером<sup>99</sup> получены высокомолекулярные полифенилен-ассим-триазины общей формулы (VII), где  $\text{Ar} = m$ - или  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $n$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OCN}$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$  и полифениленхиноксалины общей формулы (VIII), где  $\text{Ar}$  и  $\text{X}$  те же самые ( $\text{X}$ , кроме того,  $\text{CH}_3$ ),  $\text{Ar}' =$

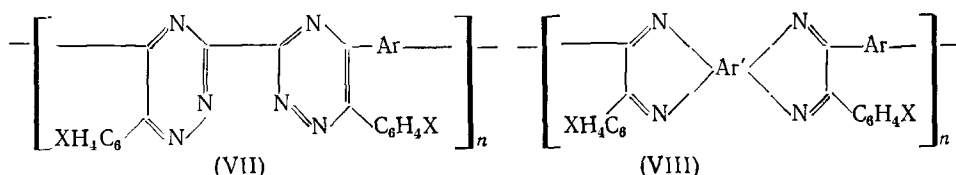
ТАБЛИЦА 7

Свойства кремнийорганических полицианатов<sup>88-89</sup> на основе олигомерных дицианатов (V) и (VI)

n	Температура стеклования, °C	T <sub>y</sub> , м, °C	
		на воздухе	в аргоне
Полимеры на основе олигодицианатов (V)			
0	180	250	260
1	14	260	—
5	—70	290	300
10	—75	300	—
25	—80	315	325
50	—100	330	—
70	—100	340	—
100	—120	360	300
Полимеры на основе олигодицианатов (VI)			
3	—10	285	—
5	—20	300	—
10	—25	300	—

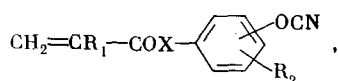


$=C_6H_3C_6H_3$  и  $C_6H_3COC_6H_3$ .



Показано, что при термической обработке полимеров с цианатными группами происходит их сшивка за счет циклотримеризации этих групп, что приводит к повышению температур стеклования образующихся полимеров по сравнению с исходными.

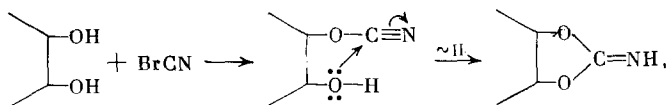
Описан способ получения полимеров<sup>100</sup> из дианатов, содержащих винильные группы, общей формулы



где  $R_1=H$ ,  $CH_3$  или  $Cl$ ;  $R_2=H$ ,  $Alk(C_{1-4})$ ,  $Cl$ ;  $X=O$  или  $H$ . Проведена гомополимеризация или сополимеризация указанных дианатов по винильной группе с бутадиеном, изопреном, различными акрилатами, стиролом,  $\alpha$ -метилстиролом и другими соединениями. Получены линейные полимеры с различным содержанием боковых цианатных групп. Эти полимеры, подвергнутые затем термической обработке при  $70-200^\circ$ , превращались в сшитые системы за счет циклотримеризации  $N\equiv C-O$ -групп<sup>100</sup>.

Запатентован способ получения полимеров с цианатными группами, с последующим их использованием для связывания органических соединений, содержащих первичную или вторичную аминогруппу или  $OH$ -группу<sup>101</sup>. Для этого полимер, содержащий первичные или вторичные  $OH$ -группы (например, целлюлозу, агар и др.), обрабатывают циановыми эфирами общей формулы  $R(OCN)_x$  ( $R$  — галогензамещенный алкил, замещенные или незамещенные ароматические или гетероциклические группы,  $x=1$  или  $2$ ). Такой активированный цианатами полимер способен связывать аминокислоты и другие соединения.

В работе<sup>102</sup> проведено исследование механизма взаимодействия целлюлозы с бромцианом после ее мерсеризации и установлено, что при этом образуется иминокарбонат целлюлозы по схеме:



который способен взаимодействовать с белком. Такая обработанная  $BrCN$  целлюлоза успешно использована в качестве матрицы для связывания биологически активных белков и перевода их в нерастворимое состояние.

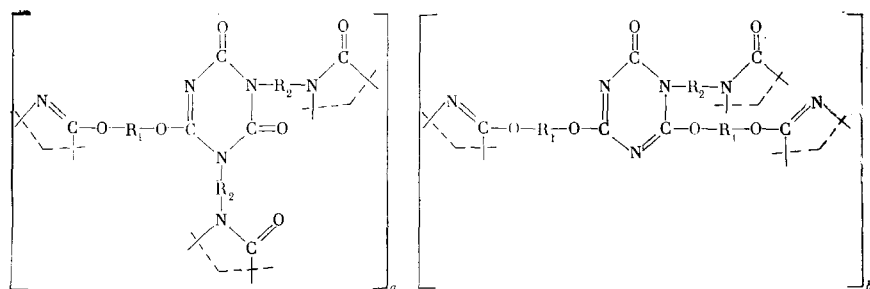
#### 4. Соплимеры циановых эфиров

Модификация свойств полидианатов в желаемом направлении может быть осуществлена сополимеризацией дианатов друг с другом, с моноцианатами и с различными соединениями с образованием сетчатых структур, а также несшитых, растворимых полимеров.

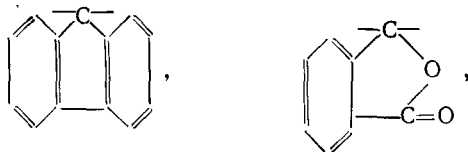
Преимуществом сополимеризации дицианатов друг с другом является то, что смеси мономеров переходят в расплав при более низких температурах, чем исходные дицианаты при их гомополимеризации, и не выкристаллизовываются из расплава при охлаждении, что значительно упрощает технологию переработки таких полимеров<sup>103</sup>. Кроме того, варьируя структуру и соотношение исходных дицианатов, можно направленно изменять такие свойства полицианатов, как тепло- и термостойкость, физико-механические показатели<sup>82, 103, 104</sup>.

При сополимеризации арилдицианатов с моноцианатом, в зависимости от соотношения исходных мономеров, могут быть получены полицианаты с различной частотой сшивки, а также плавкие и растворимые полимеры<sup>82, 104</sup>. Однако физико-механические свойства таких сополимеров значительно уступают гомополимерам дицианатов и резко ухудшаются с уменьшением частоты сшивки. Это, по-видимому, связано с нарушением регулярности сшивки, реализуемой при гомополимеризации дицианатов, и поэтому по физико-механическим свойствам сшитые сополимеры арилдицианатов с моноцианатом становятся аналогичными хаотически сшитым жесткоцепным полимерам (эпоксидным, фенольно-формальдегидным, полимерам полифениленового типа и т. п.)<sup>103</sup>. Кроме того, нарушение регулярности сшивки введением моноцианата в полимеры приводит к снижению их тепло- и термостойкости по сравнению с гомополимерами<sup>103</sup>.

Описано также получение сополимеров<sup>105</sup> изоцианатов с цианатами общей формулы:



где  $R_1$  и  $R_2$  — ароматические моно-, ди- или полиядерные радикалы, содержащие в качестве заместителей в ядре группы  $H$ —,  $N\equiv C-O$ —,  $CH_3$ —,  $F$ —,  $Cl$ —,  $Br$ —,  $-N=C=O$ ,  $NH_2$ —,  $HO$ —. Двухъядерные радикалы могут быть разделены мостиковыми группами:  $-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-SO_2-$ ,

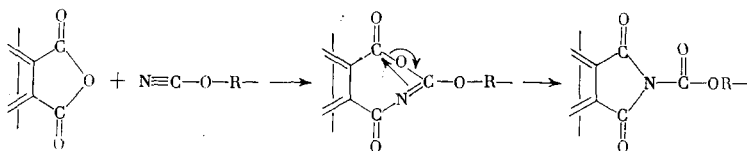


силоксановыми фрагментами, а также алифатическими, циклоалифатическими, аралкильными, фтор- или борсодержащими радикалами.

Полученные сополимеры изоцианатов с цианатами имеют высокие температурные характеристики и хорошие физико-механические показатели. Они могут быть использованы в качестве термостойких компа-

ундов, покрытий, лаков, связующих для стеклопластиков и т. п.<sup>105</sup>. Так, сополимер 9,9-*бис*-(4-цианатофенил)флуорена и 9,9-*бис*-(4-изоцианатофенил)флуорена имеет температуру начала разложения (по данным ТГА) на воздухе 440° и температуру начала деформации 480°.

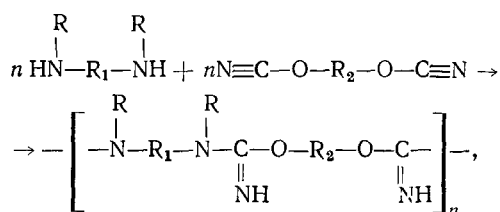
В 1970 г. было описано<sup>106</sup> взаимодействие ангидридов кислот с циановыми эфирами, приводящее к образованию имидокарбаматов:



Эта интересная реакция циановых эфиров была использована для синтеза нового типа полимеров — полиимидокарбаматов<sup>107–109</sup>. Эти полимеры были получены миграционной сополимеризацией различных диангидридов тетракарбоновых кислот и арилдицианатов в расплаве или в растворе высококипящего органического растворителя. Полученные полимеры в зависимости от структуры исходных соединений имели температуру размягчения в области 230–260°, температуру начала разложения на воздухе 300–350° и  $\eta_{\text{вр}}$  в ДМФА до 0,5 *дл/г*. Для идентификации строения полученных полимеров авторами<sup>108, 109</sup> были синтезированы соединения, моделирующие основную цепь полиимидокарбаматов, а именно N-(феноксикарбонил)фталимид, *бис*-N,N'-(феноксикарбонил)-пиромеллитимид и 4,4'-*бис*-(N-фталимидокарбаматофенил)-2,2-пропан.

На примере взаимодействия 2,2-*бис*-(4-цианатофенил)пропана и диангирида пиромеллитовой кислоты изучены некоторые закономерности образования полиимидокарбаматов<sup>109</sup>. Найдено, что при эквимолекулярном соотношении реагентов образуется линейный, плавкий и растворимый полиимидокарбамат. При увеличении содержания цианатных групп в исходной смеси, а также в случае применения полифункциональных эфиров или ангидридов кислот с функциональностью  $>2$  образуются сшитые неплавкие и нерастворимые полимеры<sup>107</sup>. Описано получение ряда линейных полимеров на основе бифункциональных цианатов<sup>72, 110, 111</sup>.

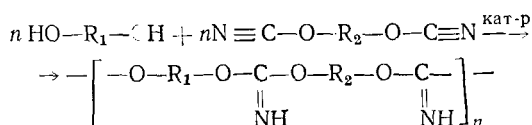
Известно также, что циановые эфиры легко взаимодействуют с первичными и вторичными аминами с образованием эфиров изомочевины<sup>25, 29, 30</sup>. При миграционной сополимеризации первичных и вторичных диаминных с дицианатами получены полимерные эфиры изомочевины или полиизомочевины<sup>110, 111</sup> по схеме:



где  $\text{R}_1$ — алифатический, алициклический, аралкильный, арильный или гетероциклический радикал;  $\text{R}$ —H, алкил, арил;  $\text{R}_2$ — арил, алкил или гетероцикл. В случае использования цианатов или аминов с функциональностью  $>2$  образуются сшитые полимеры<sup>110, 111</sup>.

Аналогичным образом протекает сополимеризация цианатов с гликолями и бисфенолами с образованием полимерных иминоэфиров уголь-

ной кислоты или полииминокарбонатов <sup>72</sup>:



Однако в отличие от синтеза полиизомочевин реакция образования полииминокарбонатов протекает в присутствии оснований, таких, как алкоголяты щелочных металлов, гидроокиси, карбонаты, гидриды металлов, третичные амины и др. <sup>72</sup>

Отклонение от эквимолекулярных соотношений в случае бифункциональных исходных приводит к получению полимеров с концевыми цианатными или гидроксильными группами <sup>72</sup>.

#### IV. СПЕЦИФИКА СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОЛИЦИАНАТОВ

Полицианаты представляют собой новый класс полимеров с регулярной сетчатой структурой. Полимеры подобного строения с частосетчатой ароматической структурой ранее не были известны. Переход от известных ранее хаотически сшитых структур к структурам с регулярно построенной сеткой, как в случае полицианатов, должен был бы привести к качественному изменению ряда свойств полимеров. Действительно, уже в первых исследованиях по полицианатам обращалось внимание на ряд их необычных свойств. В дальнейшем эти полимеры были исследованы более подробно и найдены новые необычные для сшитых полимерных систем свойства.

Ниже будут рассмотрены результаты работ, посвященных детальному исследованию термических, физико-механических и других свойств полицианатов, а также структурных параметров этих полимеров. Особое внимание при этом будет уделено специфике полицианатов, обусловленной регулярно сшитой структурой этих полимеров.

Известно, что большинство политриазинов, к классу которых относятся полицианаты, обладают повышенной термостойкостью <sup>45, 47, 55, 112-115</sup>, обусловленной ароматическим характером триазинового цикла, который близок по термостойкости к бензольному кольцу <sup>55, 115-118</sup>. В литературе имеется ряд работ, в которых исследовано влияние химического строения исходных мономеров на термостойкость полицианатов <sup>55, 115, 119, 120</sup>. Кроме того, в большинстве работ, посвященных синтезу и изучению свойств этих полимеров, приводятся и некоторые характеристики их термостойкости. Определенный интерес представляют также исследования термостойкости полимеров подобной структуры, но полученных поликонденсацией или полимеризацией мономеров, содержащих готовый S-триазиновый цикл <sup>47, 121, 122</sup>.

Проведено сравнительное исследование термической и термоокислительной деструкции в динамических и изотермических условиях полицианатов, полученных полициклотримеризацией арилдицианатов общего

строения  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{R})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ , отличающихся замести-

телями у центрального углеродного атома <sup>119</sup>. Полученные авторами данные приведены в табл. 8—10.

Оказалось, что процесс разложения на воздухе полицианатов различного строения однотипен; он происходит в несколько стадий и сопровождается выделением тепла. Об этом свидетельствуют экзотермические

ТАБЛИЦА 8

Результаты ТГА полицианатов при нагревании на воздухе (со скоростью 4,5 град/мин) \*

Полицианат *	Исходный арилдицианат	Уменьшение массы полимеров. %						
		300°	350°	400°	450°	500°	550°	600°
ПЦ-19	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$	—	1	3	19	27	56	73
ПЦ-1	$\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$	—	2	9	42	51	65	93
ПЦ-15	$\text{NCOC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	1	2	5	17	27	58	82
ПЦ-17	$\text{NCOC}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{H})(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	—	—	2	20	31	46	78
ПЦ-34	$\text{NCOC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	1	4	16	41	52	75	95
ПЦ-23	$\text{NCOC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	—	—	6	26	32	45	70
ПЦ-2	3,3-Бис-(4-Цианатофенил)фталид	—	1—2	2	20	33	50	80
ПЦ-9	9,9-Бис-(4-Цианатофенил)флуорен	—	—	—	17	22	38	72
ПЦ-10	9,9-Бис-(4-Цианатофенил)антрон-10	—	2	6	19	28	50	79
ПЦ-1В	1,2-Бис-(4-Цианатофенил)карборан	—	—	—	10	4	0	4,5**
ПЦ-Р	$m\text{-NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$	—	1	11	23	31	46	71
ПЦ-Г	$n\text{-NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$	—	5	17	36	45	58	92
ПЦ-4	$n, n'\text{-NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCN}$	—	5	18	27	37	67	96

\* Обозначения полицианатов здесь и в табл. 9 и 10 сохранены такими же, как они были приведены в оригинальных работах<sup>54, 64, 115, 119, 120</sup>.

\*\* При 600° на воздухе у карборансодержащего полицианата в отличие от других полимеров наблюдается увеличение массы на 4,5%.

ТАБЛИЦА 9

Результаты ТГА полицианатов при нагревании в атмосфере гелия

Полицианат	Уменьшение массы полимеров, %							
	350°	400°	450°	500°	550°	600°	700°	900°
ПЦ-19	2	7	25	31	38	46	40	55
ПЦ-1	4	9	25	37	53	57	60	65
ПЦ-15	3	8	25	31	54	61	65	68
ПЦ-17	4	12	17	29	40	50	54	57
ПЦ-34	—	1	12	21	31	37	40	43
ПЦ-23	—	1	7	13	20	28	32	33
ПЦ-2	1	3	12	22	33	39	43	46
ПЦ-9	—	1	6	13	17	24	28	31
ПЦ-10	1	5	17	23	31	35	39	42
ПЦ-1В	2	7	12	14	14	14	15	16
ПЦ-Р	4	10	28	34	38	42	48	57
ПЦ-Г	1	5	22	36	41	45	51	59
ПЦ-4	3	9	22	27	31	34	40	47

эффекты, наблюдаемые в интервалах температур 380—420 и 490—580°. На первой стадии разложения уменьшение массы составляет 20—40%, а на второй — до 90%. Исключением является термоокислительная деструкция полицианата на основе дицианатодифенилкарборана. Начало уменьшения массы этого полимера наблюдается при 390°, а при 450° уменьшение массы составляет 10%. При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение массы полимера; при 650° оно составляет 107% от первоначального. Затем вновь масса медленно уменьшается и при 850° составляет ~96% от исходной (табл. 8). Подобным образом ведут себя и другие карборансодержащие полицианаты<sup>73, 75, 77, 79</sup>.

В инертной атмосфере разложение полицианатов протекает также в две стадии. В этих условиях температуры начала уменьшения массы и температурные интервалы интенсивного разложения полицианатов несколько сдвинуты в область более высоких температур по сравнению

ТАБЛИЦА 10

## Результаты ТГА полицианатов в изотермических условиях

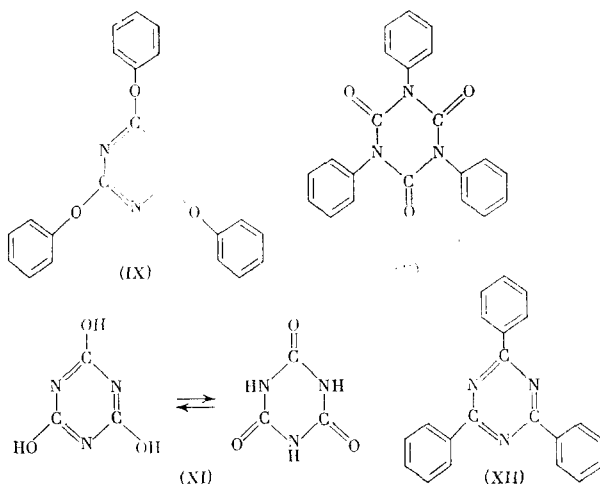
Полицианат	Уменьшение массы полимеров, %*					
	5 мин.	10 мин.	20 мин.	30 мин.	40 мин.	60 мин.
ПЦ-19	1/5	2/8	3/12	4/15	4/17	4/20
ПЦ-1	2/23	4/31	7/42	8/49	9/54	10/58
ПЦ-15	4/7	4/8	5/12	5/13	5/13	5/14
ПЦ-17	11/63	15/69	18/73	19/75	20/75	20/77
ПЦ-34	2/3	2/6	2/10	2/12	2/15	2/18
ПЦ-23	3/7	4/9	4/10	5/11	5/12	5/14
ПЦ-2	2/4	2/6	2/8	2/8	2/8	2/9
ПЦ-9	2/3	2/4	2/5	2/6	2/6	2/6
ПЦ-10	2/3	3/4	3/5	3/5	3/5	3/6
ПЦ-1В	0/0	0/0	0/1	0/1	0/1	0/1
ПЦ-Р	3/7	5/10	7/13	9/16	8/17	8/18
ПЦ-Г	2/—	4/—	5/—	5/—	5/—	5/—
ПЦ-4	1/3	2/6	3/8	4/9	4/10	4/10

\* Слева — при 300°, справа — при 350°.

с деструкцией на воздухе<sup>55, 119</sup>. Для деструкции полицианатов в инертной атмосфере характерны высокие коксовые остатки вплоть до температуры 900°<sup>55, 119</sup>.

В ряду полицианатов на основе арилдицианатов с различными заместителями у центрального атома углерода большей термической устойчивостью обладают полимеры с циклической группировкой кардового типа (фталидной, флуореновой или антроновой) у центрального углеродного атома исходного дицианата<sup>55, 119</sup>.

С целью углубленного исследования процессов, происходящих при воздействии повышенных температур на полицианаты, были изучены кинетические закономерности разложения полицианатов на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана (ПЦ-1), 4,4'-дицианатодифенила (ПЦ-4) и 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорена (ПЦ-9), а также деструкция модельных соединений: трифенилцианурата (IX), трифенилизоцианурата (X), циануровой кислоты (XI) и трифенил-S-триазина (XII)



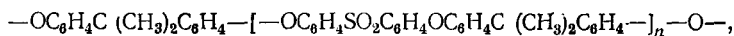
Исследование процесса деструкции на воздухе и в вакууме показало, что разложение полицианатов протекает как реакция первого порядка и подчиняется уравнению Аррениуса. При сравнительном изучении кинетики процесса разложения полимеров ПЦ-1, ПЦ-4 и ПЦ-9 в вакууме и на воздухе было найдено, что полицианат на основе 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорена, содержащий объемистые боковые группировки, более устойчив к действию высоких температур, чем два других полимера. Установлено, что присутствие влаги в полимерах оказывает существенное влияние на характер и глубину их разложения.

При исследовании продуктов деструкции полицианатов было обнаружено, что они состоят главным образом из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , из соединений, содержащих триазиновый цикл (циануровая кислота, ее фениловые эфиры), фенола и бисфенолов. Кроме того, в продуктах деструкции были обнаружены бензол, дифенил (при деструкции полицианата ПЦ-4) и флуорен (при деструкции полицианата ПЦ-9).

Поскольку исследованные полицианаты являются высокоструктурированными сложными системами, детальное исследование деструкции которых представляет определенные трудности, для выяснения механизма разложения была исследована также деструкция трифенилцианурата — соединения, моделирующего основные связи трехмерной структуры полимера<sup>55, 115</sup>. Результаты исследования деструкции этого соединения хроматографическим и масс-спектрометрическим методами показали, что так же, как и при деструкции полимеров ПЦ-1, ПЦ-4 и ПЦ-9, основными продуктами разложения являются окислы углерода, фенол и циануровая кислота. Сопоставление данных по термической устойчивости приведенных выше модельных соединений — производных триазина — позволило сделать заключение, что наиболее термически устойчивым соединением является трифенил-S-триазин (до  $500^\circ$  не обнаружено  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в летучих продуктах деструкции)<sup>115</sup>. Присутствие воды при высоких температурах не оказывает практически никакого влияния на температурные пределы устойчивости трифенилизоцианурата и трифенилтриазина. В то же время циануровая кислота оказалась весьма неустойчивой к реакциям высокотемпературного гидролиза.

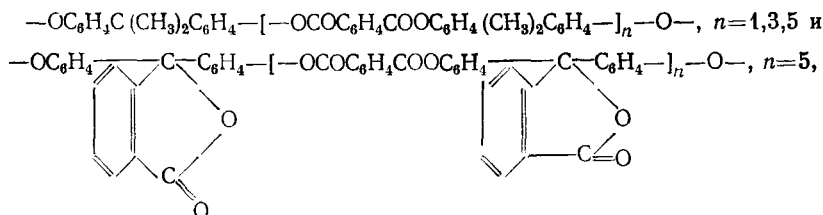
На основании исследования состава продуктов разложения полицианатов и их модельных соединений предложен механизм деструкции, включающий в себя гетеролитические и гомолитические реакции распада<sup>115</sup>. Высказано предположение, что деструкция полицианатов начинается с гидролитического расщепления эфирной связи и сопровождается последующим распадом триазинового цикла как по гетеролитическому, так и по гомолитическому механизмам. Отмечается, что эффект гидролиза эфирной связи на ранних стадиях может быть несколько подавлен введением в цепь полицианатов объемистых боковых группировок<sup>115</sup>.

Исследовано также влияние величины молекулярной массы ( $M_c$ ) и химической природы межузловых фрагментов полицианатов на их термическую и термоокислительную деструкцию<sup>88</sup>. В качестве объектов исследования были выбраны полимеры, межузловыми фрагментами которых служили олигоариленсульфоксиды:

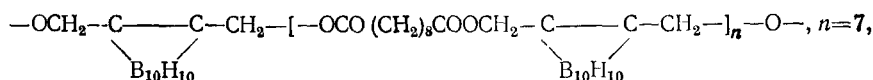


$$n=1, 3, 5, 10,$$

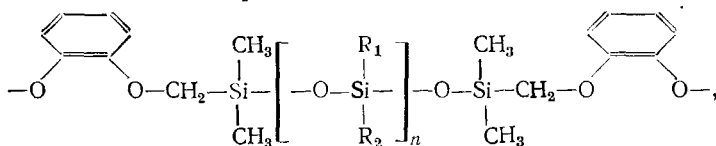
олигоарилаты:



карборансодержащий олигоэфир строения:



а также олигосилоксаны строения:



где  $n=3, 5, 10$  при  $R_1=\text{CH}_3$ ,  $R_2=\text{C}_6\text{H}_5$  и  $n=0, 1, 5, 10, 25, 50, 70, 100$  при  $R_1=R_2=\text{CH}_3$ .

Оказалось, что наибольшей термической и термоокислительной устойчивостью обладают полицианаты на основе олигоарилсульфоноксидов (см. табл. 6). Для этих полимеров при увеличении  $M_c$  наблюдается некоторый рост термостойкости. При использовании олигоарилатов в качестве межузловых фрагментов величина  $M_c$  практически не сказывается на температуре начала уменьшения их массы на воздухе и в инертной атмосфере<sup>88</sup>. В газобразных продуктах разложения полицианатов с олигоарилсульфоноксидными межузловыми фрагментами обнаружены  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ , а с олигоарилатными — еще и  $\text{CO}$ .

Карборансодержащий полимер имеет более низкую, по сравнению с полицианатами с олигоарилсульфоноксидными и олигоарилатными межузловыми фрагментами, температуру начала разложения на воздухе, но, как и в случае других карборансодержащих полицианатов<sup>73, 75, 77, 79</sup>, для него характерно высокое содержание кокса при температуре  $900^\circ$ , в то время как ароматические полимеры при  $900^\circ$  на воздухе сгорают практически нацело.

При исследовании деструкции полицианатов, содержащих олигосилоксановые фрагменты различной длины между узлами сетки, показано, что с ростом  $M_c$  наблюдается некоторое увеличение термической и термоокислительной устойчивости данных полимеров, но, начиная с определенной величины  $M_c$ , термостойкость остается постоянной или даже несколько уменьшается.

Характер деструкции кремнийсодержащих полицианатов, особенно при повышенных температурах, противоположен ароматическим полицианатам, сгорающим практически нацело на воздухе и имеющим значительные коксовые остатки в инертной атмосфере при температурах  $700\text{--}900^\circ$ . При термоокислительной деструкции кремнийорганических полимеров при высоких (до  $900^\circ$ ) температурах наблюдаются значительные коксовые остатки, увеличивающиеся с ростом  $M_c$ . При деструкции же в аргоне силоксансодержащие полицианаты разлагаются практически нацело и при больших  $M_c$  коксовые остатки незначительны. Эти факты объясняются<sup>88</sup> тем, что в присутствии кислорода происходит



ТАБЛИЦА 11

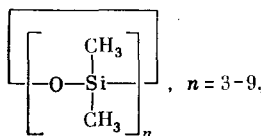
Состав продуктов деструкции \* полицианатов с олигодиметилсилоксановыми  
межузловыми фрагментами

n **	Температу- ра деструк- ции, °С	Количество выделяющихся продуктов, моль/моль структ. ед.					
		ДМБД	пирокате- хин	Д <sub>3</sub>	Д <sub>4</sub>	Д <sub>5</sub>	Д <sub>7÷9</sub>
0	300	1,680	0,430	0,220	0,070	0,020	0,005
0	350	2,035	0,520	0,220	0,110	0,015	0,010
0	450	0,895	0,128	0,270	0,130	0,020	0,015
0	550	0,437	0,028	0,320	0,130	0,015	0,020
5	300	2,450	0,270	0,240	0,090	0,030	0,010
5	350	1,930	0,215	0,270	0,140	0,030	0,015
5	450	0,650	—	0,770	0,290	0,050	0,040
5	550	0,535	—	1,550	0,710	0,130	0,110
100	300	—	—	16,200	12,400	1,290	0,290
100	450	—	—	26,500	20,000	2,670	0,540
100	550	—	—	20,000	35,500	6,420	0,960

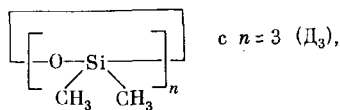
\* Образцы выдерживались при определенной температуре в течение 15 мин.

\*\* n — количество повторяющихся групп  $\text{—O—Si—}$  в межузловом фрагменте.

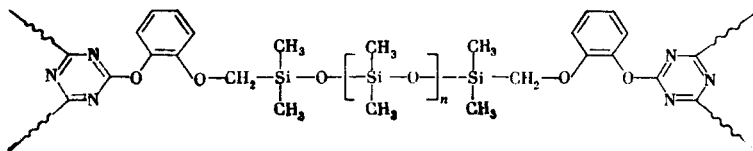
структурирование силоксановых цепей по органическим радикалам, присоединенным к кремнию, а в инертной атмосфере протекает их деполимеризация с выделением низкомолекулярных циклических продуктов структуры



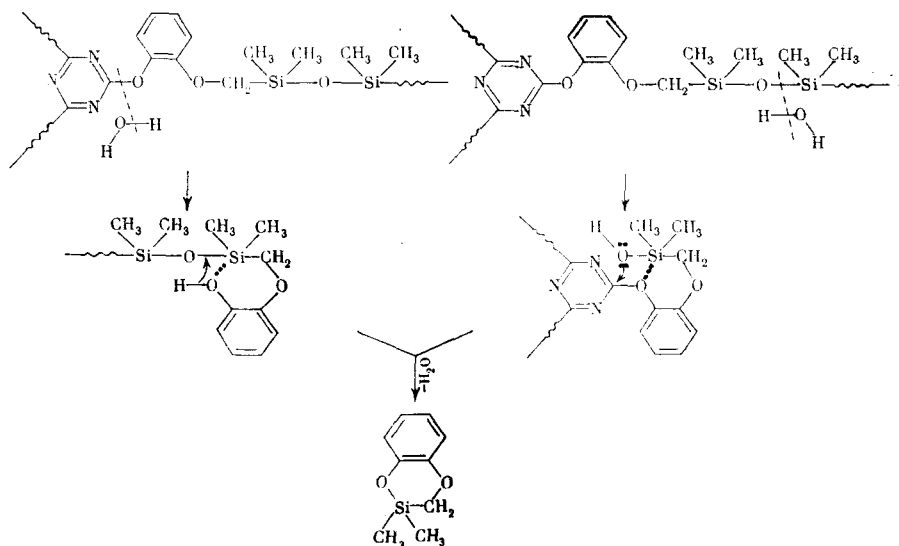
В газообразных продуктах деструкции кремнийсодержащих полицианатов были обнаружены  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , а из низкомолекулярных веществ — 2,2-диметилбензо-2-сила-1,4-диоксан (ДМБД), пирокатехин и циклические силоксаны



$n=4$  (Д<sub>4</sub>) и другие соединения<sup>88</sup>. В табл. 11 приведены полученные методом пиролитической газовой хроматографии данные по составу низкомолекулярных продуктов деструкции кремнийорганических полицианатов со следующей структурой межузловых фрагментов:



На основании данных, полученных при изучении деструкции кремнийорганических полицианатов, предложена возможная схема деструкции таких полимеров<sup>88</sup>. Так, образование 2,2-диметилбензо-2-сила-1,4-диоксана (см. табл. 11), обнаруженного в продуктах деструкции в значительных количествах, может протекать по следующей схеме:



Интересные данные были получены в работе<sup>123</sup> при изучении влияния строения исходных дициановых эфиров, в частности характера заместителей у центрального углеродного атома арилдицианатов, на физические характеристики полимеров на их основе. Полученные в этой и ряде других работ<sup>54, 55, 73-77, 80, 124-126</sup> данные приведены в табл. 12.

При рассмотрении систематического ряда исследованных полицианатов<sup>54, 55, 123</sup> на основе двухъядерных ароматических дицианатов (см. № 7—29, табл. 12), отличающихся природой мостиковой группы между фенильными радикалами, прежде всего обращает на себя внимание то, что полимеры дицианатов, имеющих гибкую мостиковую группу и небольшие заместители у центрального атома углерода (полимеры № 9—16, табл. 12), в отличие от всех известных сшитых ароматических полимеров<sup>127</sup> имеют аномально высокие показатели удельной ударной вязкости (до 30 кгс·см/см<sup>2</sup>). Наличие же у центрального углеродного атома одинаковых и ароматических заместителей (полимеры № 17—19), а также группировок кардогового типа (полимеры № 20—28) приводит к заметному понижению этого показателя у литых образцов полицианатов. Однако в последних случаях у полицианатов несколько повышается прочность на изгиб<sup>54, 55, 103, 123</sup>. Подобное влияние строения заместителей у центрального углеродного атома бифункциональных производных наблюдалось также ранее для ряда гетероцепных линейных полимеров<sup>128-131</sup>.

Уменьшение расстояния между узлами сетки до одного фениленового радикала (полицианаты 1,3- и 1,4-дицианатобензола) приводит к значительно повышению удельной ударной вязкости и прочности на изгиб литых образцов полимеров<sup>123</sup>. Кроме того, блочные образцы ароматических и ряда элементоорганических полицианатов обладают высокими значениями прочности на изгиб, твердостью по Бринеллю ~1000—1700 кгс/см<sup>2</sup>, прочностью на растяжение более 1000 кгс/см<sup>2</sup>, модулем

ТАБЛИЦА 12

## Физические свойства полицианатов

№ п.п.	Ударная вязкость, кгс·см/см <sup>2</sup>	Предел прочности на изгиб·10 <sup>-3</sup> , кгс/см <sup>2</sup>	Твердость по Бринеллю·10 <sup>-3</sup> , кгс/см <sup>2</sup>	Плотность при 20°, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент упаковки	Данные рентгеноструктурного анализа **	Ссылки на литературу
1	18	1,92	1,40	1,414	0,688	а. (кр.)	54,55,123
2	12	1,73	1,50	1,431	0,697	кр. (м. уп.)	54,55,123
7	6	1,47	1,60	1,319	0,689	кр. (ср. уп.)	54,123
9	20	1,60	1,35	—	—	а.	54
10	23	1,22	1,10	1,307	0,688	кр. (ср. уп.)	54,55,123
13	18	1,80	1,25	—	—	а.	54
14	30	1,40	1,20	1,235	0,686	а. (кр.)	54,55,123
16	24	1,46	1,25	1,528	0,682	а.	54,55,123
17	10	1,59	1,35	1,255	0,689	»	54,55,123
18	17	1,85	1,46	1,229	0,684	»	54,55,123
19	5	1,62	1,63	1,220	0,681	»	54,55,123
20	6	2,02	1,65	1,322	0,673	»	54,55,123
21	5	1,54	1,70	1,269	0,688	»	54,55,123
22	6	1,69	1,60	1,288	0,685	кр. (м. уп.)	54,55,123
28	8	1,85	1,70	—	—	а.	73
29	30	1,30	1,60	—	—	»	74,75
30	17	1,50	1,40	—	—	»	77
31	15	1,40	1,30	—	—	»	79
32	14	1,20	1,40	—	—	»	79
33	20	—	—	—	—	»	80
34	30	—	—	—	—	»	80

\* Номера полимеров соответствуют номерам в табл. 2.

\*\* Здесь а. — аморфный, а. (кр.) — аморфный с признаками кристалличности, кр. (м. уп.) — кристаллический малоупорядоченный, кр. (ср. уп.) — кристаллический средней степени упорядоченности.

ТАБЛИЦА 13

## Физико-механические свойства полицианата на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана при различных температурах

Температура испытания, °С	Прочность при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, кгс/см <sup>2</sup>
20	1100	4,5	32 000
200	650	5,6	22 000
250	500	6,1	17 000

упругости  $\sim 30\,000$ — $50\,000$  кгс/см<sup>2</sup> и относительным удлинением при разрыве 3—6%<sup>54, 55, 73—77, 80, 123, 126</sup>. Эти полимеры сохраняют хорошие физико-механические свойства и при повышенных температурах, как это видно из табл. 13 на примере полицианата на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана.

Для выяснения причин необычных механических свойств полицианатов был исследован процесс формирования надмолекулярной структуры этих полимеров на разных стадиях синтеза, начиная от исходного мономера [2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана] и кончая регулярной сетчатой системой с практически количественной конверсией функциональных групп<sup>64</sup>. Оказалось, что в процессе полициклотримеризации вначале на фоне характерной мелкокристаллической структуры мономера наблюдается образование материала с глобулярной структурой<sup>64</sup>. Размер глобул в процессе полимеризации не оставался постоянным, а постепенно уменьшался от  $\sim 500$  до  $100$ — $200$  Å. В дальнейшем наблюдалась агрегация глобул, приводящая на конечной стадии полимеризации (при конверсии  $N\equiv C-O$ -групп  $\sim 98\%$ ) к фибриллоподобным образованиям.

Параллельно с исследованием надмолекулярной структуры полицианатов были изучены также релаксационные свойства образующихся твердых сеток на разных стадиях превращения  $N\equiv C-O$ -групп исходного мономера<sup>64</sup>. По мере увеличения степени превращения релаксационные кривые сначала смещаются в область более высоких напряжений, а затем после достижения  $\sim 90\%$ -ного превращения мономера начинают смещаться в область меньших напряжений. Рассчитаны параметры уравнения Колярауша для различных стадий процесса. Полученные данные свидетельствуют о том, что по мере углубления процесса полициклотримеризации арилдицианатов и с увеличением вследствие

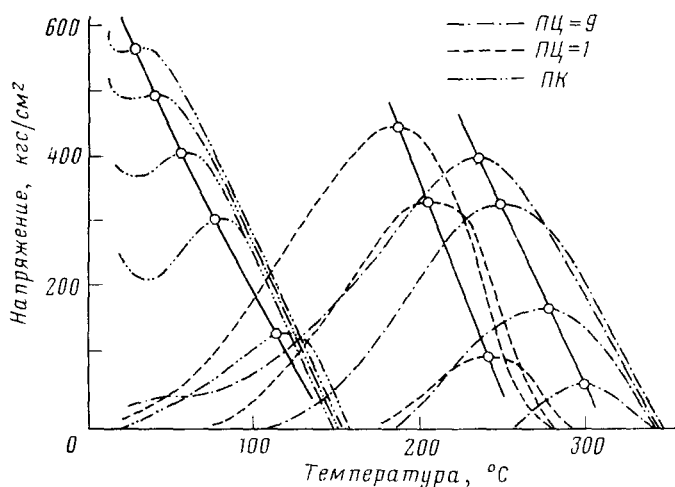


Рисунок. Области работоспособности поликарбоната на основе 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана (ПК) и полицианатов на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана (ПЦ-1) и 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорена (ПЦ-9)

этого регулярности образующейся сетки происходит изменение характера надмолекулярной структуры полимера, что в свою очередь приводит к закономерному изменению механических свойств сетчатых систем — повышению эластичности<sup>64</sup>.

Возможно, что и в случае обычных термореактивных систем получение регулярной бездефектной сетки может также привести к получению полимерных тел с повышенной сопротивляемостью ударным воздействиям и эластичностью.

Исследование термомеханических свойств<sup>53</sup> полицианатов показало, что температуры начала их деформации лежат в сравнительно узком интервале ( $360-410^\circ$ ). Однако из характера термомеханических кривых полицианатов можно предположить, что температура деформации связана с деструктивными процессами, происходящими в этих полимерах. Это подтверждается тем, что температуры начала разложения полицианатов на воздухе (из данных ТГА) лежат в той же области.

Для более детального сравнения теплостойкости частосетчатых полицианатов, синтезированных на основе дициановых эфиров бисфенолов различного строения, были определены области работоспособности этих полимеров в широком интервале температур и механических напряжений (см. рисунок)<sup>123</sup>. Обращает на себя внимание сходство кривых не-изотермической релаксации напряжения и кривых, ограничивающих об-

ласти работоспособности, полученных для частосетчатых систем (полицианатов) и для детально изученных ранее линейных гетероцепных полимеров<sup>128-132</sup>, в качестве примера которых на рисунке представлен поликарбонат. Замена изопропиленовой группы на флуореновую приводит к увеличению теплостойкости полицианатов во всей области исследованных температур и напряжений.

Исследовано также влияние ряда других особенностей строения исходных дициановых эфиров на параметры области работоспособности полицианатов на их основе<sup>123</sup>. На примере полицианатов на основе олигомерных диметилсилоксановых дицианатов V было показано, что величина  $M_c$  оказывает существенное влияние на ряд физико-механических показателей этих полимеров<sup>88, 91, 95</sup>. С уменьшением  $M_c$  наблюдается увеличение прочности на разрыв ( $\sigma_p$ ), модуля упругости ( $E_p$ ) и уменьшение относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ ) (табл. 14).

ТАБЛИЦА 14

Влияние величины  $M_c$  на физико-механические свойства кремнийорганических полицианатов на основе олигодицианатов V

Количество диметилсилоксановых групп в межузловом фрагменте	$\sigma_p$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\epsilon_p$ , %	$E_p$ , кгс/см <sup>2</sup>
1	25	12	208
5	4	40	10
25	2	50	3
50	1	90	1
70	1	120	1

Коэффициенты упаковки для монолитных образцов большого числа аморфных и слабо закристаллизованных линейных полимеров самого разнообразного строения, полученных как полимеризацией, так и поликонденсацией, меняются в очень узких пределах<sup>133</sup>, и плотность их упаковки примерно одинакова ( $k_{cp}=0,681$ ). Недавно были рассчитаны коэффициенты упаковки и для пространственно структурированных систем<sup>123</sup>; эти показатели для ряда полицианатов приведены в табл. 12.

Оказалось, что значения коэффициентов упаковки частосетчатых полимеров самого разнообразного строения лежат в узких пределах (0,673—0,697), а средняя величина этого показателя для полицианатов (0,686) близка к среднему значению для линейных полимеров (0,681). То, что коэффициенты упаковки линейных и сшитых полимеров практически одинаковы, показывает, что аморфные и слабо закристаллизованные пространственно структурированные, неплавкие и нерастворимые полимеры упакованы настолько же плотно, как и линейные, плавкие и растворимые полимеры.

На основе данных об упаковке ароматических полицианатов было высказано предположение, что основное влияние на физические свойства ряда этих полимеров, отличающихся природой заместителей у центрального атома углерода, оказывает подвижность связи  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$  между центральным углеродным атомом и фенильными радикалами межузловых фрагментов сетки<sup>123</sup>.

Были рассчитаны коэффициенты упаковки<sup>88</sup> также для сшитых полимеров на основе дицианатов олигоарилатов, олигосульфонов и олигомерных метилфенил- и диметилсилоксанов с различной величиной  $M_c$  (см. табл. 6 и 7). Для большинства исследованных полимеров, так же как и для полицианатов на основе арилдицианатов, коэффициенты упа-

ковки оказались близки к  $k_{ср} = 0,681$ . Исключение составляют полимеры, содержащие диметилсилоксановые фрагменты различной длины между узлами сетки. Эти полимеры характеризуются аномально низкими значениями коэффициента упаковки, уменьшающимися с ростом  $M_c$  от 0,651 (для  $n=0$ ) до 0,587 (для  $n=100$ ). То обстоятельство, что пористость у этих систем равна нулю<sup>88</sup>, позволяет отнести эти аномально низкие величины за счет рыхлой упаковки макромолекул кремнийорганических полицианатов.

На примере полицианатов на основе олигомерных дицианатов (II) и (V) методом, основанным на статистической теории высокоэластичности, были исследованы основные параметры сетчатой структуры этих полимеров<sup>88</sup>. Исследование проводили путем измерения релаксации напряжения при постоянной деформации и одноосном растяжении пленочных образцов полицианатов с олигосилоксановыми ( $n=5, 25, 50, 70$ ) и олигоарилатными ( $n=1, 3$ ) межузловыми фрагментами. Найденные и рассчитанные параметры структуры этих полимеров представлены в табл. 15. Как видно из этих данных, экспериментальные значения среднего (численного) молекулярного веса ( $M_{ср}$ ) и концентраций активных цепей  $(V_c/V)_э$  в единице объема сшитых полимеров близки по своей величине к теоретически рассчитанным  $M_{ст}$  и  $(V_c/V)_т$ , что свидетельствует о регулярности сетки у данных полимеров.

ТАБЛИЦА 15

Параметры сетчатой структуры полимеров на основе олигомерных дицианатов (V) и (II)

$n$	$M_{ср}$ , г/моль	$M_{ст}$ , г/моль	$(V_c/V)_э \times 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$(V_c/V)_т \times 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>	$\frac{(V_c/V)_э}{(V_c/V)_т}$
Полимеры на основе олигодицианатов (V)					
5	500	800	21,00	13,86	1,50
25	3300	2280	3,00	4,39	0,70
50	4400	4133	2,24	2,36	0,98
70	7300	5614	1,30	1,23	0,74
Полимеры на основе олигодицианатов (II)					
1	700	686	16,34	17,35	0,94
3	1100	1352	11,09	8,87	1,25

Весьма интересной особенностью ряда полицианатов является их способность к кристаллизации. Кристаллические сшитые полимеры известны. Однако межузловыми сегментами таких полимеров служили гибкие алифатические и силоксановые фрагменты с  $M_c$  не ниже 2100, причем кристаллическая структура сшитых полимеров была полностью аналогична структуре исходных кристаллических олигомеров и по существу ими обуславливалась<sup>134–139</sup>.

На примере полицианатов Коршаком, Панкратовым и др.<sup>140</sup> впервые получены сшитые жесткоцепные частосетчатые полимеры совершенно иной кристаллической структуры, чем исходный кристаллический мономер: образование кристаллической структуры сетчатого полимера происходит в ходе его синтеза. При изучении полицианата на основе 1,4-дицианатобензола рентгенографическим методом авторы<sup>140</sup> показали, что, изменяя условия синтеза, можно получать полимеры одинакового химического строения, но различной структуры. Так, если образец, полученный в растворителе, обладает полностью аморфной структурой, то на дифрактограмме образца, синтезированного в массе, появляются дополнительные четкие рефлексы, свидетельствующие об

образовании кристаллической структуры; для такого полимера  $M_0 = 108$ . Авторы предположили, что при полициклотримеризации в массе макромолекулы полицианатов накладываются друг на друга в виде параллельных рифленых слоев.

Склонность к кристаллизации<sup>53-55, 123</sup> была обнаружена также у полицианатов на основе ряда других дицианатов (см. табл. 12)\*. По-видимому, при соответствующем подборе исходного мономера и условий полициклотримеризации подобные структуры могут быть получены в высококристаллическом состоянии.

Способность к кристаллизации полицианатов, как и многие другие необычные свойства этих полимеров, является следствием их регулярного строения, реализующегося в результате высокоселективного процесса циклотримеризации  $N \equiv C-O$ -групп исходных мономеров и практически количественной завершенности реакции полициклотримеризации.

В заключение отметим следующие основные достоинства как полициклотримеризации — нового метода синтеза полимеров, — так и полицианатов, получаемых этим методом из ароматических и элементоорганических циановых эфиров.

Исходные мономеры — цианаты получают простым для технологического оформления способом из промышленно доступного сырья. Эти мономеры в большинстве своем представляют собой относительно низкоплавкие вещества, стабильные при хранении даже с нанесенными на них катализаторами.

Полициклотримеризация цианатов осуществляется как в присутствии катализаторов, так и без них и может быть прервана на стадии олигомеров, имеющих консистенцию от вязкой жидкости до твердых продуктов, хорошо растворимых во многих органических растворителях (ацетон, толуол, спирт, хлороформ и др.). Переработка цианатов в виде мономеров или олигомеров в изделия осуществляется традиционными методами переработки терморепактивных полимеров без выделения летучих.

Для полициклотримеризации цианатов характерна высокая селективность реакции и протекание процесса с практически количественной конверсией функциональных групп, что дает возможность получать регулярно-сшитые полимеры со строго заданными расстояниями между узлами сетки —  $S$ -триазиновыми циклами. Полицианаты поэтому являются первыми представителями из ряда полимеров, получаемых полициклотримеризацией, для которых удастся практически реализовать гипотетические возможности этой перспективной реакции для синтеза полимеров, особенно для получения тепло- и термостойких материалов.

На примере ароматических полицианатов показано, что в отличие от хаотически сшитых систем эти полимеры благодаря регулярности своей химической структуры имеют аномально высокие для подобных частосетчатых жесткоцепных полимеров физико-механические показатели и в ряде случаев обладают способностью к кристаллизации.

Все эти положительные качества полицианатов, а также их хорошая адгезия к различным материалам позволяют использовать эти полимеры во многих областях современной техники. Полицианаты находят применение в качестве пластмасс<sup>53-55, 64, 73-77, 80, 88, 97, 98, 105, 145</sup>, клеев<sup>73-77, 80, 84, 85, 88, 96-99, 105, 146, 147</sup>, связующих для стеклопластиков<sup>55, 73-77, 80, 96, 148-151</sup>

\* Здесь следует отметить, что это интересное явление наблюдалось также у жестких частосетчатых полимеров, полученных полициклотримеризацией арил-бис(цианамидов)<sup>141-144</sup>.

и твердого ракетного топлива<sup>152</sup>, а также других материалов<sup>153, 154</sup>, обладающих в большинстве своем повышенными тепло- и термостойкостью.

\* \*

\*

За время подготовки рукописи к печати опубликован ряд работ, посвященных синтезу<sup>155-158</sup> и исследованию свойств полицианатов<sup>159</sup>, а также изучению кинетики и тепловых эффектов полициклотримеризации арилцианатов<sup>160</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wurtz, Ann., 71, 326 (1849).
2. R. Stroh, H. Gerber, Angew. Chem., 72, 1000 (1960).
3. S. Cloez, C. R. Acad. Sci., 44, 482 (1857).
4. H. Gal, Bull. Soc. chim. France, 6, 439 (1866).
5. A. W. Hofmann, O. Olshausen, Ber., 3, 269 (1870).
6. E. Mulder, Там же, 15, 69 (1882).
7. J. Ponomareff, Там же, 15, 515 (1882).
8. J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem., 287, 265 (1895).
9. A. Hantzsch, L. Mai, Ber., 28, 2466 (1895).
10. J. Houben, E. Pfankuch, Там же, 59, 2392 (1926).
11. J. Houben, R. Zivadinovitch, Там же, 69, 2352 (1936).
12. T. Sandmeyer, Там же, 19, 862 (1886).
13. J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem., 287, 274, 298 (1895).
14. M. Hedayatullah, L. Denivelle, C. R. Acad. Sci., 256, 4029 (1963).
15. M. Hedayatullah, L. Denivelle, Там же, 258, 606 (1964).
16. D. Martin, Angew. Chem., 76, 303 (1964); Angew. Chem. internat. Edit., 3, 311 (1964).
17. D. Martin, Chem. Ber., 97, 2689 (1964).
18. D. Martin, Tetrahedron Letters, 1964, 2829.
19. D. Martin, W. Mucke, Chem. Ber., 98, 2059 (1965).
20. K. A. Jensen, A. Holm, Acta Chem. Scand., 18, 826 (1964).
21. K. A. Jensen, M. Due, A. Holm, Там же, 19, 438 (1965).
22. E. Grigat, R. Pütter, Chem. Ber., 97, 3012 (1964).
23. J. C. Kauer, W. W. Henderson, J. Am. Chem. Soc., 86, 4732 (1964).
24. K. A. Jensen, A. Holm, Acta Chem. Scand., 18, 2417 (1964).
25. M. Hedayatullah, L. Denivelle, C. R. Acad. Sci., 260, 2839 (1965).
26. N. Groving, A. Holm, Acta Chem. Scand., 19, 1768 (1965).
27. A. Holm, C. Wentrup, Там же, 20, 2123 (1966).
28. C. Wentrup, Там же, 20, 2128 (1966).
29. D. Martin, Z. Chem., 7, 123 (1967).
30. E. Grigat, R. Pütter, Angew. Chem., 79, 219 (1967); Angew. chem. internat. Edit., 6, 206 (1967).
31. K. A. Jensen, M. Due, A. Holm, C. Wentrup, Acta Chem. Scand., 20, 2091 (1966).
32. M. Hedayatullah, Bull. soc. chim. France, 1968, 1572.
33. J. Prejzner, Wiadomoszi Chem., 22, 187 (1968).
34. E. Grigat, Angew. Chem., 84, 1008 (1972).
35. D. Martin, K.-H. Schwarz, S. Rackow, P. Reich, E. Grundemann, Chem. Ber., 99, 2302 (1966).
36. D. Martin, W. Brause, Там же, 102, 2508 (1969).
37. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695 (1973).
38. В. В. Коршак, Разнозвенность полимеров. «Наука», М., 1977.
39. В. В. Коршак, Высокомолекулярные соединения, А16, 926 (1974).
40. V. V. Korshak, Pure and Appl. Chem., 39, 65 (1974).
41. H. Ulrich, R. Richter, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. Acad. Press, N. Y., 1967.
42. Дж. Саундерс, К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», М., 1968.
43. Г. Оллок, Гетероциклические соединения и полимеры на их основе, «Мир», М., 1970.
44. K. C. Frisch, L. P. Ruma, J. Macromol. Sci., C5, 103 (1970).
45. Z. Wirpsza, Polimery, 15, 57, 109 (1970).
46. Х. Китано, Ф. Танимото, Караку-но Ренки, 25, 58, 135, 232 (1971); РЖХим., 1971, 17Ж353, 17Ж354, 18Ж364.
47. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Успехи химии, 41, 117 (1972).
48. Р. П. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелс, Там же, 41, 1672 (1972).
49. W. Wöhrle, Adv. Polym. Sci., 10, 36 (1972).



50. Л. И. Вдовина, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1972.
51. В. Г. Данилов, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1972.
52. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Тезисы докл. научн. конф. по химии и физике полимеров, Нальчик, 1973, стр. 10.
53. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, ДАН СССР, 202, 347 (1972).
54. W. A. Pankratow, W. W. Korschak, S. W. Winogradowa, A. G. Putschin, Plaste und Kautschuk, 20, 481 (1973).
55. А. Г. Пучин, Канд. дисс., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1973.
56. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Деп. ВИНТИ № 6457—73 (1973); РЖХим., 1974, 1С157.
57. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, ДАН СССР, 212, 1353 (1973).
58. В. А. Панкратов, Ц. М. Френкель, С. В. Виноградова, Л. И. Комарова, В. Б. Бондарев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1414.
59. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, В сб. Шестая Всес. конф. по калориметрии, 1973; Расшир. тезисы докл., «Мецниереба», Тбилиси, 1973, стр. 128.
60. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, В. В. Коршак, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., Б17, 282 (1975).
61. Z. M. Frenkel, W. W. Korschak, A. K. Bonezkaia, W. A. Pankratov, S. W. Winogradowa, M. A. Kravtschenko, II Internationales mikrosymposium «Fortschritte auf dem Gebiet der ionischen Polymerisation», Reinhardtsbrunn, 1975, s. 11.
62. В. В. Коршак, А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 433.
63. Б. В. Лебедев, Б. М. Арон, Е. Г. Кипарисова, И. Б. Рабинович, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомол. соед., А17, 2694 (1975).
64. В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, А. А. Аскадский, Е. М. Белавцева, Е. С. Оболонкова, К. А. Бычко, ДАН СССР, 221, 621 (1975).
65. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Я. Цванкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиничер, Высокомол. соед., Б16, 324 (1974).
66. С. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир», М., 1971, стр. 267.
67. E. Grigat, H. Schminke, R. Pütter, Пат. ФРГ 1190184 (1965); С. А., 63, 6849 (1965).
68. E. Grigat, R. Pütter, Франц. пат. 1389079 (1965); С. А., 63, 540 (1965).
69. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 837.
70. M. Hedayatullah, L. Denivelle, C. R. Acad. Sci., 260, 3985 (1965).
71. M. Hedayatullah, Bull. Soc. chim. France, 1967, 422.
72. H. D. Schminke, W. Gobel, E. Grigat, R. Pütter, Пат. США 3491060 (1970); С. А., 72, 79681 (1970).
73. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Е. А. Ляменкова, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Авт. свид. СССР, № 347339 (1971); РЖХим., 1973, 10С438.
74. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. А. Панкратов, Н. П. Левина, Авт. свид. СССР № 469330 (1973), Бюлл. изобр., 1975, № 16, 139.
75. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Авт. свид. СССР № 453064 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 45, 158.
76. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, В. И. Калинин, Л. И. Захаркин, Авт. свид. СССР № 481618 (1973); Бюлл. изобр., 1975, № 31, 83.
77. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, В. Н. Калинин, Л. И. Захаркин, Авт. свид. СССР № 444790 (1973); Бюлл. изобр., 1974, № 36, 62.
78. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 890.
79. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, А. Ф. Жигач, В. Т. Лаптев, А. Б. Петрунин, Авт. свид. СССР № 393287 (1971); РЖХим., 1974, 21С486.
80. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, В. А. Панкратов, М. П. Красуская, Авт. свид. № 360344 (1970); РЖХим., 1973, 19С340.
81. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. Л. Кнунянц, В. А. Панкратов, М. П. Красуская, ЖВХО им. Менделеева, 16, 479 (1971).
82. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, А. Г. Пучин, Л. А. Асланян, Высокомол. соед., А17, 23 (1975).
83. В. L. Loudas, H. A. Vogel, Пат. США 3681292 (1971); РЖХим., 1973, 10С425.
84. В. L. Loudas, H. A. Vogel, Пат. США 3738962 (1971); РЖХим., 1974, 10С643.
85. В. L. Loudas, H. A. Vogel, Пат. США 3595900 (1971); РЖХим., 1972, 11С446.
86. A. Noshay, M. Matzner, C. N. Merriam, J. Polymer Sci., A1, 3147 (1971).
87. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972, стр. 43, 137.

88. М. М. Пацурия, Канд. дисс., ИНЭОС АН СССР, М., 1976.
89. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, Л. И. Макарова, В. А. Панкратов, М. М. Пацурия, С. В. Виноградова, Л. М. Митина, Ц. А. Гогоуадзе, В. А. Дмитриев, Авт. свид. СССР № 487911 (1974); Бюлл. изобр., 1975, № 38, 63.
90. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Л. И. Макарова, М. М. Пацурия, Ц. А. Гогоуадзе, Л. М. Митина, Авт. свид. СССР № 496292 (1974); Бюлл. изобр., 1975, № 47, 64.
91. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, М. М. Пацурия, Л. И. Макарова, Ц. А. Гогоуадзе, Л. М. Митина, Авт. свид. СССР № 493483 (1974); Бюлл. изобр., 1975, № 44, 61.
92. К. А. Андрианов, В. А. Панкратов, М. М. Пацурия, Л. И. Макарова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. Г. Бекаури, Ц. А. Гогоуадзе, Л. М. Митина, XVIII Научно-технич. конф., тезисы докладов, «Мецниерсба», Тбилиси, 1974, стр. 90.
93. К. А. Андрианов, В. А. Панкратов, М. М. Пацурия, Л. И. Макарова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. Г. Бекаури, Ц. А. Гогоуадзе, Л. М. Митина, Изв. АН ГССР, сер. хим., 1, 59 (1975).
94. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов, Л. И. Макарова, С. В. Виноградова, Ц. А. Гогоуадзе, Л. М. Митина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1671.
95. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Л. И. Макарова, М. М. Пацурия, Ц. А. Гогоуадзе, Л. М. Митина, Тезисы докладов IV Международ. симпозиума по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, т. 2, ч. 1, стр. 61.
96. Пат. США 3803088 (1974); РЖХим., 1975, 5С542.
97. E. Grigat, H. D. Schminke, R. Pütter, Пат. ФРГ 1251023 (1966); С. А., 67, 109257 (1968).
98. Франц. пат. 1481425 (1967); С. А., 68, 3474 (1968).
99. P. M. Hergenrother, Amer. Chem. Soc. Polymer. Preprints., 15, 781 (1974).
100. Пат. ФРГ 6513026 (1966); С. А., 68, 69710 (1968).
101. Шведск. пат. 343210 (1972); РЖХим., 1973, 16С394.
102. G. J. Bartling, H. D. Brown, L. J. Forrester, M. T. Koes, A. N. Mather, R. O. Stasiw, Biotechnol., and Bioengng., 14, 1039 (1973).
103. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Авт. свид. СССР № 392698 (1971); Бюлл. изобр., 1974, № 13, 226.
104. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Авт. свид. СССР № 382654 (1970); РЖХим., 1974, 15С436.
105. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Л. Ф. Ларина, Авт. свид. СССР № 520375 (1975); Бюлл. изобр., 1976, № 25, 79.
106. E. Grigat, Angew. Chem., 82, 81 (1970).
107. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, А. А. Майорова, Авт. свид. СССР № 410056 (1971); РЖХим., 1975, 11С446.
108. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. А. Майорова, Высокомол. соед., Б15, 319 (1973).
109. В. А. Панкратов, А. А. Майорова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Там же, А17, 2189 (1975).
110. H. D. Schminke, W. Gohel, E. Grigat, R. Pütter, Пат. США 3502617 (1970); С. А., 72, 112321 (1970).
111. H. D. Schminke, W. Gohel, E. Grigat, Пат. ФРГ 1220132 (1967); РЖХим., 1968, 4С267.
112. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», М., 1969.
113. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», М., 1970.
114. Е. Н. Зильберман, Реакции нитрилов. «Химия», М., 1972.
115. В. В. Коршак, П. Н. Грибкова, А. В. Дмитриенко, А. Г. Пучин, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., А16, 15 (1974).
116. E. M. Smolin, L. Rappoport, S-Triazines and Derivatives, Intersci. Publ. N. Y., 1959, p. 17.
117. U. Yasuo, I. Mitsuo, N. Saburo, J. Mol. Spectrosc., 39, 400 (1971).
118. D. Sheehan, A. Benz, I. Petropoulos, J. Appl. Polymer Sci., 19, 47 (1962).
119. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, С. А. Павлова, И. В. Журавлева, В. Г. Данилов, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., А17, 482 (1975).
120. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, М. В. Циргеладзе, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, П. Д. Цискаришвили, Г. Ш. Папави, Изв. АН ГССР, сер. хим., 2, 451 (1976).
121. J. K. Gillham, C. C. Mentzer, J. Appl. Pol. Sci., 17, 1143 (1973).
122. B. Zeller, R. Andebert, Europ. Polym. J., 10, 493 (1974).
123. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, А. Г. Пучин, С. В. Виноградова, Высокомол. соед., А16, 981 (1974).
124. V. A. Pankratow, V. V. Korsak, S. V. Vinogradova, A. G. Pucin, Hauptjahrestagung Chemische Gesellschaft der DDR, Berlin, 1972, p. 8.

125. G. Menges, R. Kleinholz, *Plastverarbeiter*, 5, 450 (1970).
126. R. Kuhens, H. Schultheis, R. Wolf, E. Grigat, *Kunststoffe*, 58, 827 (1968).
127. Е. Б. Тростянская, П. Г. Бабаевский, *Успехи химии*, 40, 117 (1971).
128. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, *ДАН СССР*, 156, 880 (1964).
129. С. Н. Салазкин, Канд. дисс., МХТИ им. Менделеева, М., 1965.
130. В. А. Панкратов, Канд. дис., МХТИ им. Менделеева, М., 1965.
131. P. W. Morgan, *Macromolecules*, 3, 536 (1970).
132. А. А. Аскадский, *Физико-химия полиарилатов*. М., «Химия», 1968.
133. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, *Высокомол. соед.*, A12, 494 (1970).
134. Г. Н. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская, *ДАН СССР*, 173, 364 (1967).
135. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, *Высокомол. соед.*, A10, 2635 (1968).
136. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Н. Г. Матвеева, Там же, A10, 2642 (1968).
137. А. А. Berlin, *Europ. Polym. J.*, 5, 15 (1969).
138. В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. А. Любавская, А. П. Малыгин, *Высокомол. соед.*, A16, 88 (1974).
139. Н. Г. Матвеева, М. Р. Киселев, А. А. Берлин, П. И. Зубов, Э. Г. Земскова, Там же, B16, 157 (1974).
140. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Я. Цванкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиничер, Там же, B16, 324 (1974).
141. В. В. Коршак, Д. Ф. Кутепов, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Н. П. Анциферова, *Авт. свид. СССР № 447035* (1972); *Бюлл. изобр.*, 1974, № 45, 161.
142. Н. П. Анциферова, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, XVIII конференция по высокомолекулярным соединениям, Тезисы-программа, «Наука», М., 1973, стр. 175.
143. В. В. Коршак, К. Д. Кутепов, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Н. П. Анциферова, *Высокомол. соед.*, B16, 156 (1974).
144. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Н. П. Анциферова, Д. Ф. Кутепов, *ДАН СССР*, 220, 1081 (1975).
145. Франц. пат. 1573148 (1969); С. А., 72, 56233 (1970).
146. Франц. пат. 2009271 (1970); С. А., 73, 56894 (1970).
147. А. А. Матнишян, В. Б. Жуховицкий, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, *Авт. свид. СССР № 514880* (1975); *Бюлл. изобр.*, 1976, № 19, 66.
148. Пат. ФРГ 1803604 (1970); С. А., 73, 26568 (1970).
149. Франц. пат. 2020940 (1970); С. А., 74, 76987 (1971).
150. Англ. пат. 1218447 (1971); С. А., 74, 112898 (1971).
151. Англ. пат. 1305762 (1973); С. А., 79, 32455 (1973).
152. Пат. США 3649714 (1972); С. А., 77, 6758 (1972).
153. Франц. пат. 2019348 (1970); С. А., 74, 81195 (1971).
154. Пат. ФРГ 2119236 (1972); С. А., 78, 30980 (1973).
155. В. В. Коршак, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Л. И. Макарова, К. А. Андрианов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, 2803.
156. Пат. ФРГ 2360709 (1975); *РЖХим.*, 1976, 6С346.
157. Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. А. Панкратов, В. В. Коршак, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, 217.
158. С. В. Виноградова, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов, В. В. Коршак, Л. И. Макарова, К. А. Андрианов, *Высокомол. соед.*, A19, 80 (1977).
159. В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, М. М. Пацурия, Ю. С. Кочергин, С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, *Высокомол. соед.*, A19, 142 (1977).
160. С. М. Frenkel, V. V. Korsak, A. K. Voneckaja, V. A. Pankratov, S. V. Vinogradova, M. A. Krausenko, *J. prakt. Chem.*, 318, 923 (1976).

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Успехи химии» публикует обзоры достижений во всех областях химии и научных основ химической технологии. Основное внимание в этих статьях следует уделять новейшим данным (как правило, за последние 5—10 лет); старые работы могут быть привлечены лишь по мере необходимости. Автор должен давать обобщение рассматриваемого вопроса в сжатой форме, его точка зрения должна быть выражена достаточно ясно, но без ущерба для объективности изложения. Представляемые в редакцию статьи необходимо тщательно отредактировать в рукописи и оформить согласно требованиям журнала.

Максимально допустимый объем статей 50 стр. машинописного текста при условии, что статья охватывает широкий круг вопросов и посвящена особо актуальным проблемам современной химии. В объем статьи включаются список литературы, таблицы, рисунки и подписи к ним. Редакция оставляет за собой право при необходимости сокращать статьи.

2. В редакцию присылаются два экземпляра статьи, четко перепечатанные на не-портативной машинке, через два интервала. Поле должно составлять 4 см. Страницы рукописи должны иметь единую нумерацию, включая основной текст, таблицы, литературу и т. п.

3. Перед заголовком статьи необходимо поставить индекс УДК.

4. В начале статьи следует дать краткую аннотацию (не более 0,5 страницы машинописного текста) и оглавление.

5. Все формулы и буквенные обозначения величин должны быть четко и достаточно крупно вписаны от руки (не следует впечатывать их на машинке). Показатели степени и другие надстрочные индексы отмечаются карандашом скобкой  $\cup$ , а подстрочные — скобкой  $\sqcup$ . Чтобы яснее различать заглавные и строчные буквы, имеющие одинаковое начертание, следует подчеркивать первые двумя черточками снизу, вторые — сверху, например:  $\text{O}\overline{\overline{\text{o}}}$ ,  $\text{C}\overline{\overline{\text{c}}}$ ,  $\text{K}\overline{\overline{\text{k}}}$ ,  $\text{P}\overline{\overline{\text{p}}}$ ,  $\text{S}\overline{\overline{\text{s}}}$ ,  $\text{W}\overline{\overline{\text{w}}}$ . Отчетливо должна выявляться разница между буквами латинского и русского алфавитов. Греческие буквы подчеркиваются красным карандашом.

6. Занумерованные формулы обязательно выключаются в красную строку. Нумеруются только те формулы, на которые впоследствии имеются ссылки. Нумерация формул должна быть сквозная по всей статье.

7. Дефис в отличие от тире обозначается двумя черточками, например,  $3\equiv$  метил  $\equiv$   $1\equiv$  хлорбутадиен  $\equiv 1,2$ .

8. Таблицы даются на отдельных листах с указанием на полях статьи их места в тексте.

9. Рисунки должны быть отчетливо выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Все словесные обозначения на рисунках и графиках даются на русском языке. Пояснения к рисункам следует вносить в подпись. На полях рукописи указывается место рисунка, а в тексте на него дается ссылка. На обороте каждого рисунка указывается фамилия автора, заглавие статьи и номер рисунка. Подписи к рисункам необходимо печатать на отдельном листе.

10. Ссылки на литературу должны быть пронумерованы строго в порядке упоминания в тексте (включая таблицы). Каждый номер ссылки должен относиться только к одной работе.

Ссылки должны быть оформлены следующим образом:

а) для журналов — инициалы и фамилия автора (авторов), название журнала, том, страница, год в скобках; если журнал не имеет тома, то год ставится без скобок сразу после названия журнала (J. Chem. Soc., 1974. 808). Номер выпуска ставится, если каждый выпуск нумеруется с 1 страницы.

б) для книг — инициалы и фамилии авторов, полное название книги, наименование издательства, место и год издания, страница.

в) для диссертации надо указать степень, институт, город и год защиты.

г) в ссылках на патенты необходимо указать страну, номер патента, год патентования и обязательно реферативный журнал.

д) в ссылках на авторское свидетельство СССР — номер свидетельства, год приоритета и обязательно указать публикацию в Бюллетене изобретения (год, №, стр.).

В тексте литературные ссылки обозначаются надстрочной цифрой без скобок и размечаются карандашом знаком U. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные материалы. Иностранные фамилии даются в тексте в русской, а в списке литературы в оригинальной транскрипции.

12. Ссылки на иностранных языках в списке литературы должны быть впечатаны на машинке с латинским шрифтом, а не вписаны от руки.

13. Никакие сокращения слов и названий употреблять не следует, за исключением общепринятых — мер (только после цифр), химических, физических, математических величин и следующих сокращений: т. е., и т. д., и т. п., и др.

14. Надлежит придерживаться следующего написания: орто-, мета-, пара-, норм: *о-, м-, п-, н-; трет-, изо-, цис-, транс-*; нормальный — *N*, децинормальный — *0,1 N*; молярный — *M*.

Корректурa авторам не высылается и никакие исправления против оригинала в ней не допускаются.

Рукописи, оформленные без соблюдения приведенных выше правил, редакцией не рассматриваются.