

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. Л. И. Комарова, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский,
С. В. Виноградова

НОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Обзор

Рассмотрена новая реакция оксиранового цикла со сложноэфирной, амидной, карбодиимидной и другими полярными группами, содержащими гетероатомы, находящимися в цепях соответствующих полимеров и модельных соединений. Обсуждается возможный механизм указанных реакций и их катализ. Проанализированы пути модификации соответствующих линейных полимеров эпоксидными олигомерами. Описаны свойства образующихся полимеров и материалов на их основе.

Общеизвестны широкие аспекты использования эпоксидов и эпоксидных олигомеров (ЭО) для решения различных задач современной промышленности и техники. Однако интерес к материалам на основе эпокси соединений не ослабевает. Задачи современного технического прогресса делают актуальным совершенствование свойств композиционных материалов на основе ЭО как путем синтеза новых ЭО, так и нахождением новых путей их модификации.

Высокая реакционная способность оксиранового цикла ЭО позволяет использовать для разных технических целей специализированные отвердители, различающиеся по химическому строению, величине молекулы, функциональным группам и т. д.

Изучение химических свойств трехчленных гетероциклов (оксирана, тиирана и азиридина) показало, что главную роль в понимании химических процессов, протекающих с их участием, играет сочетание высокой энергии напряжения трехчленного цикла [1–3] с повышенной реакционной способностью гетероцикла для анионных и катионных реагентов [4, 5].

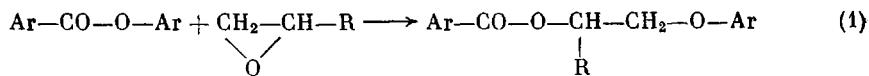
Основное требование для вступления гетероцикла в реакцию — наличие партнеров — реагентов, имеющих полярную связь и осуществляющих роль электрофильного или нуклеофильного агента при атаке на гетероцикл в процессе его раскрытия. Такие реакции имеют место при взаимодействии ЭО, содержащих оксирановые циклы, с многочисленными классами органических соединений, молекулы которых содержат гетероатомы, образующие в молекуле полярные связи. Большая часть этих реакций осуществляется через основной или кислотный катализ. Многие классы органических соединений, содержащих активные полярные группы, традиционно используют в технологии композиционных материалов в качестве отвердителей ЭО. Это — амины, карбоновые кислоты и их ангидриды, изоцианаты, спирты и т. д.

Если на ранних стадиях развития химии ЭО в качестве отвердителей применяли только низкомолекулярные соединения, то позднее перешли к использованию олигомерных продуктов, сочетающих такие свойства, как полифункциональность молекулы и сохранение вязкотекучего состояния при комнатной температуре, что наиболее технологично для получения технических композиций и переработки. Переход к олигомерам и их смесям позволяет получать материалы с желательными физико-механическими свойствами, кроме того, олигомеры нелетучи.

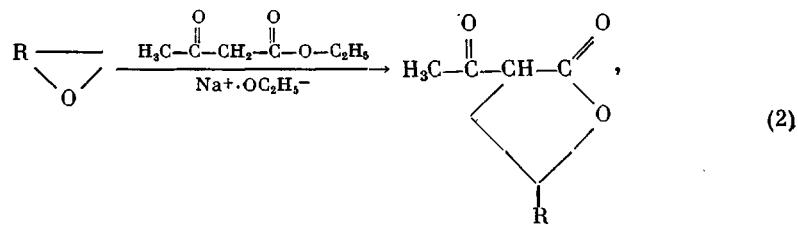
Многоцелевое назначение композиционных материалов приводит к тому, что модификация эпоксидных композиций проводится в широких пределах самыми различными способами. Так, для улучшения теплостойкости и прочности материала в композиции вводят различного рода полимеры, как выполняющие функцию обычного наполнителя, так и отверждающего агента. При использовании полимера в качестве отвердителя применяют соединения с не слишком высокой ММ, но с необходимым количеством функциональных, в основном, концевых групп. Наиболее распространенным отвердителем, используемым давно и успешно, является полиэтиленполиамин, отверждающий ЭО при невысоких и даже при комнатной температуре. Используют и другие полимеры, но практически во всех случаях функциональными группами, осуществляющими свивку, являются концевые активные группы (кислотные, аминные, изоцианатные, ангидридинные). В случае, использования полимерных отвердителей вводимые функциональные группы, как и в случае низкомолекулярных отвердителей, определяют и сходство в химизме процесса отверждения.

До недавнего времени полимеры с гетеросвязями в макромолекулярной цепи обычно использовали в качестве модифицирующих добавок, взаимодействие которых с эпоксидной молекулой рассматривали как протекающее в основном по концевым активным группам. Это, например, сложные полизэфиры с концевыми карбоксильными группами и ПА с концевыми аминными и карбоксильными группами. Возможность реакции оксиранового цикла с гетеросвязями в основной цепи данных полимеров в литературе либо не обсуждалась (сложноэфирная связь), либо вероятность такой реакции считалась малой из-за низкой реакционной способности этой гетеросвязи (амидная связь).

В 1974 г. появилось сообщение [6] о том, что в композиции эпоксида с высокомолекулярным полиарилатом при нагревании до $\geq 150^\circ$ оксирановый цикл реагирует со сложноэфирной связью с образованием новой сложноэфирной связи типа $\text{Ar}-\text{CO}-\text{O}-\text{Alk}$ по следующей схеме:

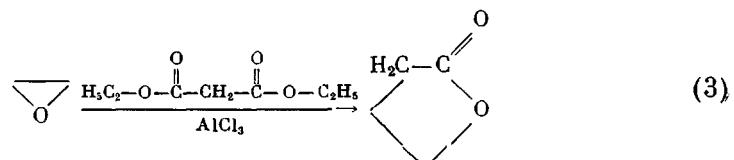


Ранее в литературе было описано взаимодействие эпоксидных соединений с индивидуальными сложными эфирами. Так, например, при взаимодействии оксирана с этилацетоацетатом в присутствии этилата натрия получен 2-ацетил- γ -бутиrolактон [7–9].



где $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}=\text{CH}_2$.

Оксиран практически количественно превращается в γ -лактон при реакции с диэтилмалонатом в присутствии хлористого алюминия [10].

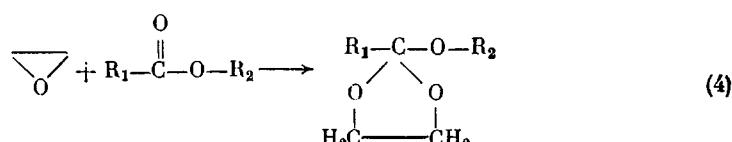


В результате реакции присоединения по карбонильной группе оксиран реагирует со сложным эфиром с образованием 1,3-диоксолана (схема (4)) [11].

Таблица 1

Полиэфиры, использованные в реакциях с олигоэпоксидами [13—15]

Полимер	Элементарное звено	$\eta_{\text{пр}}^{25^\circ}, \text{дл/г}$ (тетрахлорэтан)
I	Гетероцепные полиэфиры 	0,66
II		0,83
III		0,65
IV		0,78
V		0,61
VI		3,91
VII	Карбоцепные полиэфиры 	16,80
VIII		3,02
IX		—



Продукты размыкания этого кольца авторами исследованы не были.

Во всех этих случаях происходит раскрытие оксиранового цикла при соединении либо к двум соседним углеродным атомам (карбонильной и метиленовой групп), либо только по двойной связи карбонильной группы.

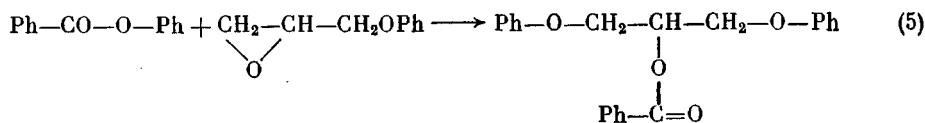
Таким образом, обнаруженный в работе [6] факт взаимодействия поликарбонатов с ЭО был первым случаем экспериментального доказательства непосредственного взаимодействия оксиранового цикла со сложнозифирной связью. Высказанное в этой работе предположение о характере такой реакции было в дальнейшем экспериментально подтверждено на модельных

Таблица 2

Эпоксидные соединения, использованные в реакции внедрения

Образец, №	Марка	Формула основного компонента, содержащегося в олигомере	Содержание эпокси-групп, %	Литература
1	ЭД-20		19,9–22,0	[6, 12, 14, 20, 42, 50, 57, 64]
2	ЭД-16		16,0–18,0	[6, 12, 14, 50, 68]
3	ЭСФ		15,0–18,0	[12, 14]
4	УП-610		35,0–40,0	[12, 14]
5	ЭД		30,0	[6, 12, 14, 50]
6	ЭХД		25,0–30,0	[12, 14, 57]
7	УП-612		28,0–29,0	[6, 12, 14, 68]
8	УП-632		28,0–29,0	[12, 14]
9	ФГЭ		28,7	[12, 14, 20, 43, 53–55, 58, 61; 64]
10	ДГЭГ		—	[16]
11	Окись этилена		—	[40]
12	Окись пропилена		—	[40]

системах [12] путем идентификации продуктов реакции

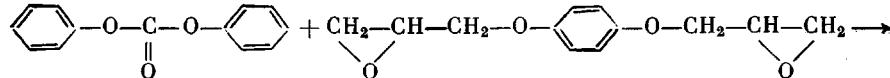
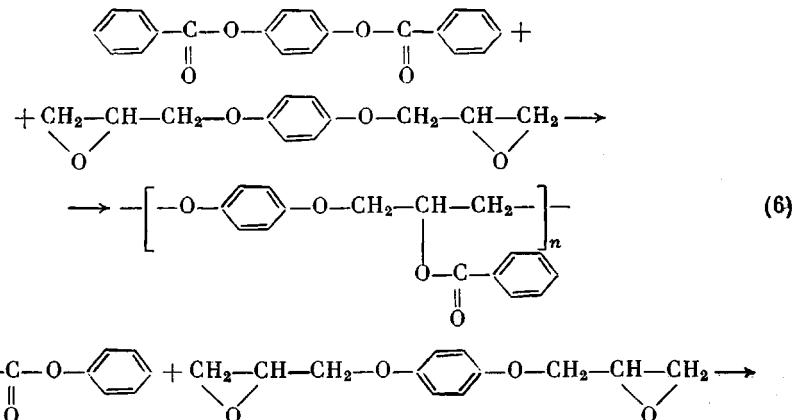


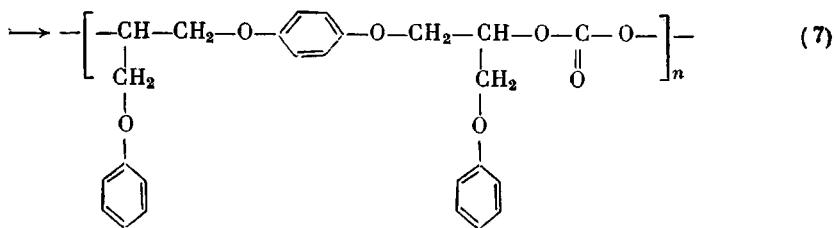
Взаимодействие оксиранового цикла со сложноэфирной группой при повышенных температурах ($\geq 150^\circ$) было широко продемонстрировано, как в системе полимер — олигомер, так и в системах полимер — мономер и мономер — мономер [12]. При этом на модельной системе (схема (5)) была показана возможность эффективного катализа реакции, который в дальнейшем [13] был использован и для систем полимер — олигомер с целью ускорения процесса отверждения и снижения температуры реакции на $\sim 50^\circ$ [14] (подробнее о катализе этой новой реакции см. ниже). Оксирановый цикл взаимодействует со сложноэфирной группой в сложных полиэфирах самого различного строения: карбоцепных (с боковой сложноэфирной группой) и гетероцепных (со сложноэфирной группой в основной цепи); среди гетероцепных полиэфиров это ароматические, алифатические и смешанные (на основе бисфенолов и алифатических дикарбоновых кислот или алифатических диолов и ароматических дикарбоновых кислот [6, 12]). В табл. 1 приведены различные сложные полиэфиры, на примере которых продемонстрирована реакция внедрения оксиранового цикла ЭО по сложноэфирной группе. Показано также участие во взаимодействии со сложноэфирной группой оксирановых циклов эпоксидов различного строения [12] (табл. 2).

Было установлено, что взаимодействие сложных эфиров с эпоксисоединениями протекает по механизму «внедрения» оксиранового цикла по сложноэфирной связи без деструкции основной цепи молекулы. Такой вывод был сделан на основании следующих экспериментальных данных.

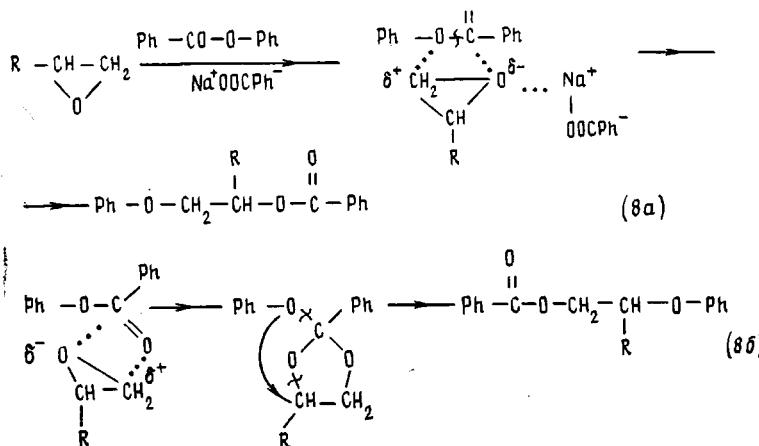
При взаимодействии ароматического сложного полиэфира на основе диана и тере- и изофталевых кислот (табл. 1, полимер II) с фенилглицидиловым эфиром, взятых в эквимольном соотношении (1 : 1 по функциональным группам), при 200° в течение 4 ч в инертной атмосфере, был выделен новый полимер, который по строению представляет собой полиэфир, в котором на 6–7 элементарных звеньев исходного полимера была внедрена молекула фенилглицидилового эфира, при этом ММ вновь образовавшегося полимера меняется незначительно ($M_n=2,9 \cdot 10^4$ в исходном полимере и $M_n=2,5 \cdot 10^4$ в продукте реакции). Если бы реакция шла с разрывом цепи, ММ нового полимера должна была бы уменьшиться до 1400.

Предложенный механизм реакции по типу внедрения впоследствии был подтвержден в работе [15], в которой эта реакция была использована для синтеза новых полимеров. Взаимодействием диглицидилового эфира гидрохинона с дibenзоатом гидрохинона и дифенилкарбонатом были синтезированы полиэфир со сложноэфирной связью в боковой цепи (схема (6)) и поликарбонат (схема (7)) соответственно

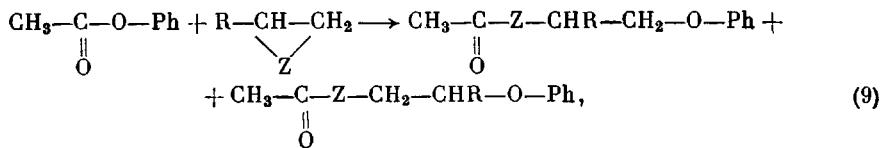




Авторы уже рассмотренной работы [12] считают, что взаимодействие оксиранового цикла со сложноэфирной связью протекает по механизму внедрения с образованием на промежуточном этапе стабилизированного 1,3-диполя. Рассматриваются два (схема (8а) и (8б)) возможных варианта такого внедрения. Отмечалось [14–17], что добавки в реакционную среду таких соединений, как вода, спирт, фенол, соляная кислота, карбоновые кислоты (уксусная, трифтормуксусная, бензойная), не влияют на скорость описываемой реакции. Не катализируют эту реакцию такие гидроксилодержащие соединения, как 1-фениловый эфир глицерина и 1,3-дифениловый эфир глицерина, которые могли бы быть промежуточными продуктами при протекании реакции через стадию алкоголиза аналогично тому, как это предполагается для описания взаимодействия оксиранового цикла с апгидридной группой

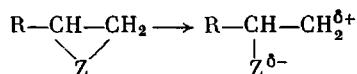


В 1978 г. Фунахаси показал, что и другие трехчленные гетероциклы вступают во взаимодействие типа внедрения со сложноэфирной связью [16]. Он изучал взаимодействие соединений с азиридиновым, оксирановым и тиiranовыми циклами с фенилацетатом. Исходя из продуктов реакции автор предложил следующую схему:



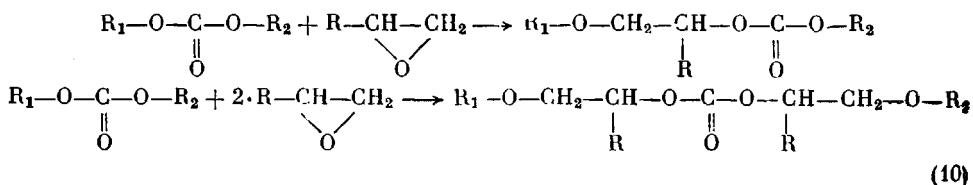
где $\text{Z}=\text{O}, \text{NH}, \text{S}$.

Внедрение идет по связи $\text{CO}-\text{O}$ аналогично схеме (8а), а трехчленные циклы раскрываются преимущественно по нормальному пути



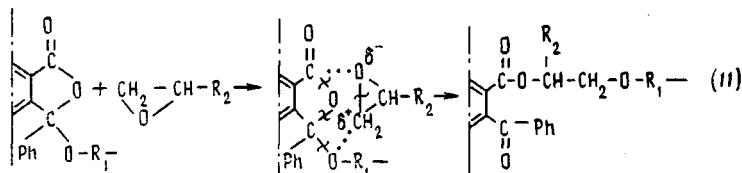
Универсальный характер взаимодействия со сложноэфирной связью типа «внедрения» подтверждается и осуществлением такого взаимодействия для соединений со сложноэфирной связью специфического строения. Реакцию внедрения наблюдали для таких своеобразных сложных эфиров,

как карбонаты, причем как для индивидуальных, так и для полимерных [12, 14, 15, 18, 19]. Реакция идет по схеме



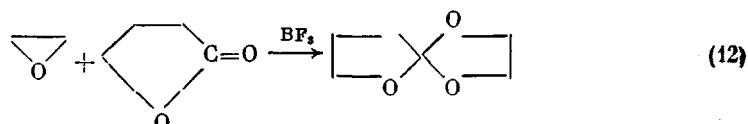
с внедрением одного или двух эпоксидных циклов по карбонатной группе.

Взаимодействуют с эпоксиоединениями и полиэфиры с оксифталидными фрагментами [20]



Сравнительная легкость протекания этой реакции (при 90°) обусловлена наличием в структуре способных к перегруппировке феноксифталидных фрагментов, отличающихся высокой активностью [21].

Имеются экспериментальные данные [14] в пользу того, что при 200° происходит взаимодействие оксиранового цикла ЭО с лактонной группой фталидного фрагмента (полиарилаты фенолфталеина и изофталевой или терефталевой кислот — табл. 1, полимер I). Для малых молекул реакция оксиранового цикла с циклической сложноэфирной группой (лактоном) описана на примере взаимодействия оксирана с γ-бутиrolактоном в присутствии трехфтористого бора [22], в результате которого образуется триоксаспироединение (схема (12)), однако это реакция присоединения. Вопрос о реакции типа внедрения для лактонной группы фталидного цикла остается открытым



Как уже было отмечено выше, реакция оксиранового цикла со сложноэфирной группой ускоряется рядом соединений [12–15, 18, 19]. Реакцию катализируют небольшие количества (0,1–5 вес. % от эфира) солей щелочных и щелочно-земельных металлов и кислот, более слабых, чем серная ($NaOOCC_6H_5$, $NaOOCCH_3$, $NaOC_6H_5$, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , $NaCl$, $BaCO_3$), причем активность катализатора возрастает с уменьшением силы кислот и увеличением основности оснований, на основе которых получены эти соли [12–15]. Так, в отсутствие катализатора реакция фенилглицидилового эфира с фенилбензоатом не идет до 250°, а при 250° за 10 ч она протекает только на ~2%; при добавлении же в реакционную смесь бензоата натрия (1 вес. %) заметное взаимодействие (на ~15%) наблюдается уже за 10 ч при 160°, а при 200° за 5 ч реакция проходит с количественным выходом. Оказалось, что природа катализатора влияет на степень завершенности реакции, что может быть проиллюстрировано данными, приведенными в табл. 3.

Иу и Бэлл [19] при изучении взаимодействия поликарбонатов с эпоксидными соединениями исследовали три типа катализаторов — алкоголяты щелочных металлов ($K^+ \dots -OCH_3$), четвертичные аммониевые соли ($(CH_3)_3N^+CH_2C_6H_5\dots Cl^-$; $(C_4H_9)_4N^+\dots I^-$) и третичные амины с добавлением спиртов ($(CH_3)_3N\dots HOCH_2CH_3$). Наиболее активно катализируют реакцию внедрения соли четвертичных аммониевых оснований, алкоголяты

Таблица 3

Влияние природы катализатора на степень завершенности реакции фенилбензоата с фенилглицидовым эфиром *

Катализатор	Выход 1,3-дифенил-2-бензоилглицерина **, %	Остаток фенилбензоата ***, %
Na·OOC-C ₆ H ₅	≤2	≥98
Na ₂ CO ₃	100	0
Na ₃ PO ₄	100	0
NaCl	85	15
BaCO ₃	20	80
Na ₂ SO ₄	≤2	≥98

* Реакцию проводили при 250° в течение 10 ч в присутствии 1 вес.% катализатора (от фенилбензоата).

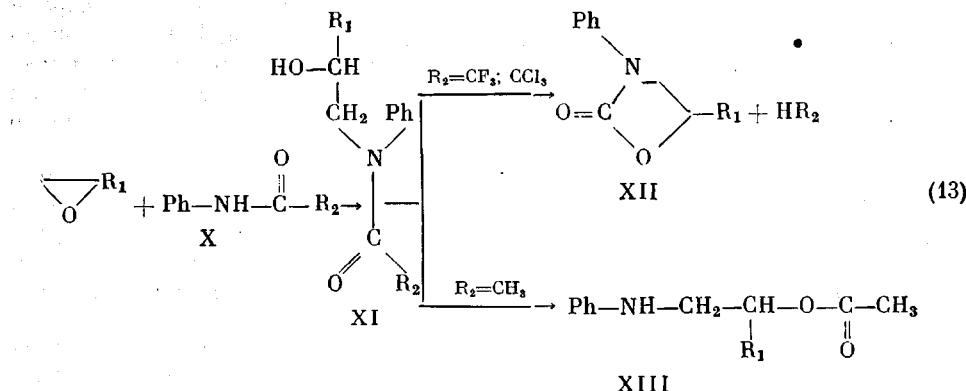
** Выход 1,3-дифенил-2-бензоилглицерина оценивали по оптической плотности в максимуме полосы 1110 см⁻¹.

*** Остаток фенилбензоата оценивали по оптической плотности в максимуме полосы 1200 см⁻¹.

и третичные амины менее активны, к тому же они катализируют побочный процесс полимеризации эпоксидных групп.

Если ЭО реагируют по механизму внедрения с высокомолекулярными сложными эфирами самого различного строения, то невольно возникал вопрос о способности эпоксидов вступать аналогичным способом во взаимодействие с другими классами гетероцептных полимеров, в частности с ПА. ПА – полимеры с прекрасными физико-механическими характеристиками, широко применяемые в технике в качестве индивидуальных материалов и в качестве добавок в композиционные материалы, в том числе на основе ЭО.

В качестве отвердителей используют замещенные ПА [23, 24], как и ПА алифатическо-ароматического ряда [25], обычно растворимые в спиртах. Эти ПА используются вместе с другими отвердителями эпоксидных соединений [26]. Однако чаще в качестве отвердителей используют амидополиамины, получаемые из карбоновых кислот и алифатических полiamинов [27, 28]. Такой отвердитель содержит достаточное количество NH-групп, дающих свободные атомы водорода для протекания реакции отверждения по классическому механизму отверждения аминами [29, 30]. Реакционная способность атомов водорода амидогруппы значительно ниже аминогрупп, поэтому для удовлетворительной скорости реакции необходимы повышенные температуры [31]. Механизм взаимодействия ПА с эпоксидными соединениями в литературе не описан; предполагают, что он аналогичен таковому для отверждения первичными и вторичными аминами [31, 32]. Однако для индивидуальных органических соединений описано взаимодействие оксиранов с амидами [33], протекающее по схеме

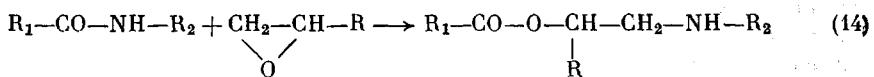


Реакция идет в присутствии третичных аминов и четвертичных солей аммония, и направление ее сильно зависит от природы заместителя R₂. В случае сильного электроноакцепторного заместителя (R₂=CCl₃; CF₃)

реакция легко проходит по пути циклизации с образованием молекулы оксазолидона XII. Если же R₂ — электронодонорная группа (например, CH₃), то образуется продукт с открытой цепью. Промежуточный продукт XI не циклизуется, а изомеризуется в соединение XIII. Предполагается [33], что первая стадия взаимодействия с образованием промежуточного продукта не отличается от реакции отверждения эпоксидов аминами.

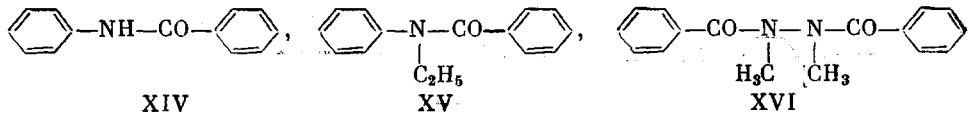
Как отмечалось выше, в случае полимерных эпоксидных композиций, когда отвердителем служил олигомерный амид, считалось, что активными группами являются концевые аминогруппы, а амидные группы не участвуют в этом процессе из-за низкой реакционной способности амидного протона группы CO—NH.

Другие механизмы отверждения не обсуждали. Исследование же этой проблемы представляло определенный интерес, особенно после того, как был установлен факт реакции эпоксидных групп со сложноэфирной гетеросвязью, протекающей по механизму присоединения типа внедрения (схема (2)). И, действительно, изучение взаимодействия ПА с ЭО показало, что аналогичная реакция имеет место между оксирановым циклом и амидной группой [34]



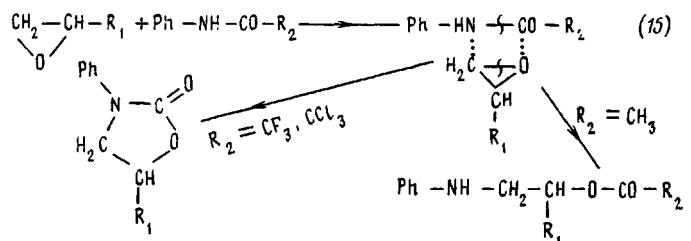
Исследовали ПА анилинфлуорена и изофталевой кислоты с $M=5 \cdot 10^4$ (степень полимеризации 100). В качестве эпоксидных компонентов использовали ЭО на основе бисфенола А и фенилглицидиловый эфир. Реакцию проводили при 180–200°. Вывод о направлении реакции был сделан на основании исследования ИК-спектров смесей эпоксидного соединения и ПА до и после нагревания. В ИК-спектре прогретой смеси отчетливо наблюдается появление полос сложноэфирной группы. Максимальная конверсия амидных связей составляла 70%. В условиях эксперимента, естественно, идет и взаимодействие эпоксидных групп с концевыми аминогруппами ПА и со вторичной аминогруппой, образовавшейся в результате реакции внедрения. Новые полимеры, образовавшиеся при взаимодействии ПА с фенилглицидиловым эфиром, становятся растворимыми в хлороформе, хлористом метилене, ацетоне, в то время как исходный ПА растворим только в амидных растворителях (ДМФА, ДМАА), крезоле и ДМСО. Взаимодействие ПА с фенилглицидиловым эфиром при высокой конверсии ПА приводит к уменьшению температуры размягчения полимера (с 350 до 130°) и приведенной вязкости, что обусловлено введением в основную полимерную цепь боковых подвесок в виде остатков молекулы фенилглицидилового эфира.

Было проведено исследование реакции α -окисного цикла с амидной группой на модельных амидах: бензанилиде (XIV), N-этилбензанилиде (XV) и N,N'-диметил-дифенилгидразиде (XVI)



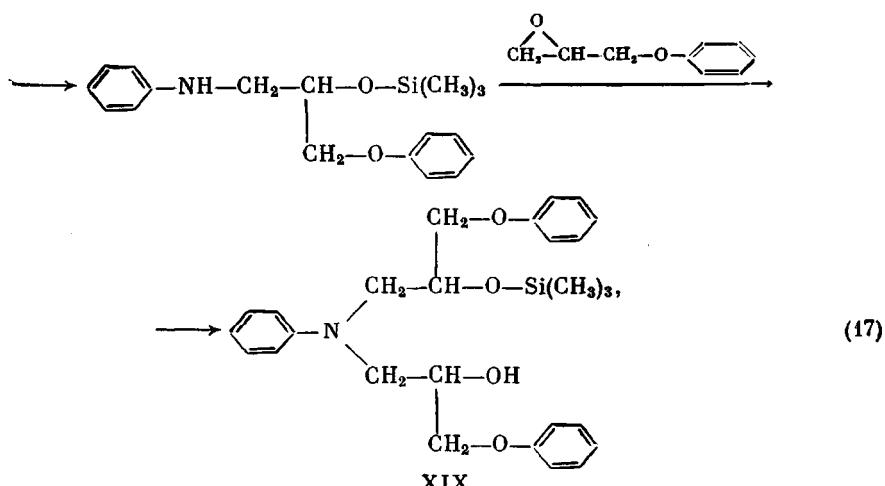
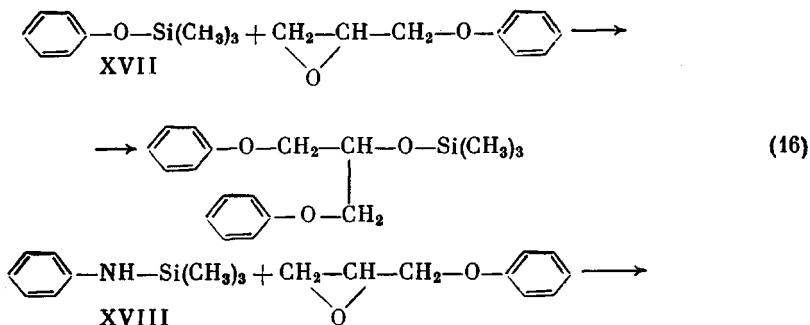
При взаимодействии этих соединений с фенилглицидиловым эфиром при 250° без катализатора и при 200° с бензоатом натрия образуются продукты, содержащие сложноэфирные группы. Конверсия амидных групп достигает ~50%. При взаимодействии амидов XIV, XV и XVI с олиго-эпоксидами конверсия амидных групп достигает 100% за 5 ч при 180°. В результате реакции образуются соединения со сложноэфирной и иминной группами. Образование сложного эфира при взаимодействии метиланилида с ЭО наблюдали, как отмечалось выше, в работе [33]. Предложенный там механизм реакции приведен на схеме (13). Предложенный нами механизм внедрения оксиранового цикла по амидному фрагменту кажется более предпочтительным по сравнению с механизмом, предполагающим взаимодействие с NH-амидной группой, аналогичное взаимо-

действию с аминами с последующей внутренней ациклической миграцией $N \rightarrow O$ (схема (13)). С позиций механизма внедрения первым актом взаимодействия можно предположить координацию с последующим присоединением 1,3-диоля, образующегося при раскрытии оксиранового цикла, по связи $HN-CO$ амида



В ходе реакции разрывается связь $HN-CO$ и образуется сложноэфирная группа. При этом нет необходимости привлекать процесс изомеризации для объяснения полученного результата, предполагать вступление в реакцию неактивного амидного водорода. Реакция внедрения объясняет протекание реакции в случае N -алкиламидов, у которых атом водорода при азоте отсутствует.

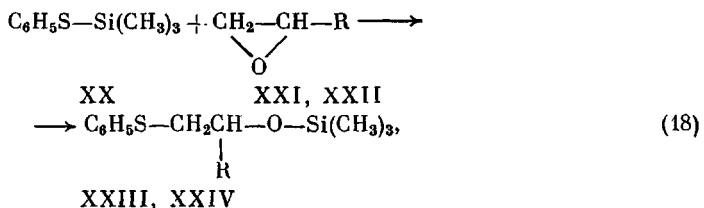
Основываясь на использовании силазанов в качестве отвердителей ЭО [35, 36], а также применении силированных функциональных соединений в синтезе ВМС [37, 38], изучено взаимодействие α -окисного цикла ЭО с соединениями, содержащими группы $Ar-O-Si(CH_3)_3$ и $Ar-NH-Si(CH_3)_3$ [39]. На примере модельных соединений — фенилглицидилового эфира и trimetilsiloksiбензола (XVII) и N -trimetilsililанилина (XVIII) — было показано, что реакция фенилглицидилового эфира с соединениями XVII и XVIII при $T \geq 100^\circ$ протекает путем внедрения раскрывающегося оксиранового цикла между атомами Si и O и Si и N, т. е. идет по такой же схеме, как в случае сложного эфира и амида



причем ЭО взаимодействует с NH-группой уже после того, как произошло внедрение по связи Si—N. Этот вывод сделан на основании анализа ИК-спектров, которые показывают, что при 175° реакция проходит до первой стадии, т. е. группы NH—Si(CH₃)₃ исчезают, а NH-группы остаются и появляются фрагменты C—O—Si(CH₃)₃.

При проведении реакции при постепенном подъеме температуры от 100 до 200° образующиеся NH-группы реагируют еще с одним оксирановым циклом, образуя соединение XIX. Структуру, в которой бы сохранялся фрагмент N—Si(CH₃)₃, а NH-группа прореагировала с оксирановым циклом, не наблюдали.

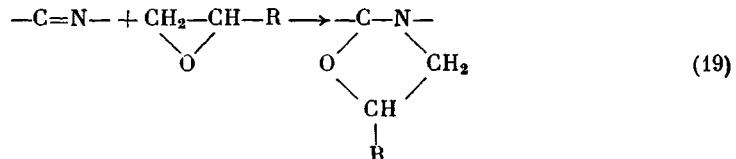
В 1983 г. в работе [40] было установлено, что взаимодействие триметилсилтиофенола (XX) с окисью этилена (XXI) и окисью пропилена (XXII) протекает путем внедрения α -окисных циклов по связи S—Si (схема 18). В результате реакции образуются О-триметилсилил-S-фенил-тиоалкиленгликоли (XXIII и XXIV). Реакция протекает с количественным выходом при нагревании смесей исходных веществ в ампулах при 80° в течение 10 ч или при 100° в течение 5 ч в отсутствие катализатора.



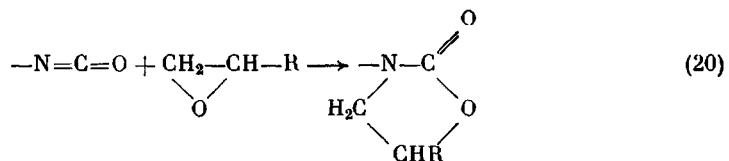
где R=H (XXI, XXIII), CH₃ (XXII, XXIV).

Приведенный анализ взаимодействия оксиранового цикла с гетеросвязями полимеров и мономеров по механизму внедрения позволяет по-новому посмотреть и на другие реакции ЭО с полигетероариленами. В практике давно используют азотсодержащие отвердители или соединения, отвечающие начальном которых являются изоцианатные группы. Отвердители эти многочисленны. Образующиеся материалы характеризуются самыми разнообразными свойствами, чем и обусловлено большое число патентов на материалы, полученные с использованием таких отвердителей [41]. Так, например, при модификации ЭО диизоцианатами получают полимеры, содержащие изоциануратные и оксазолидоновые кольца, с повышенной устойчивостью к тепловым ударам [42]. Оксазолидоновые кольца образуются в результате взаимодействия изоцианатной группы с оксирановым циклом, а изоциануратные — в результате циклотримеризации изоцианатных групп.

Широко известна и реакция прямого присоединения оксиранового кольца по связи C=N [43] с образованием оксазольного цикла

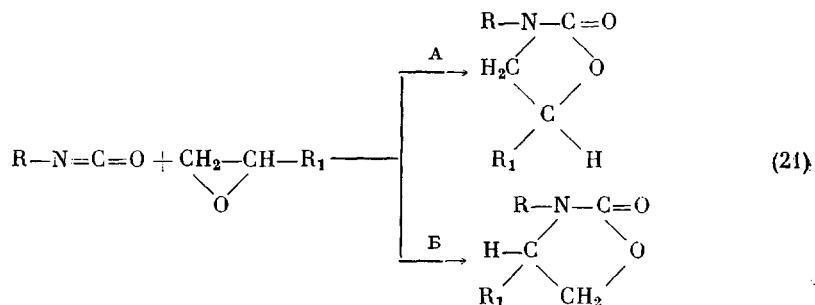


Частным случаем этой реакции является присоединение оксиранового цикла к изоцианатной группе с образованием оксазолидона

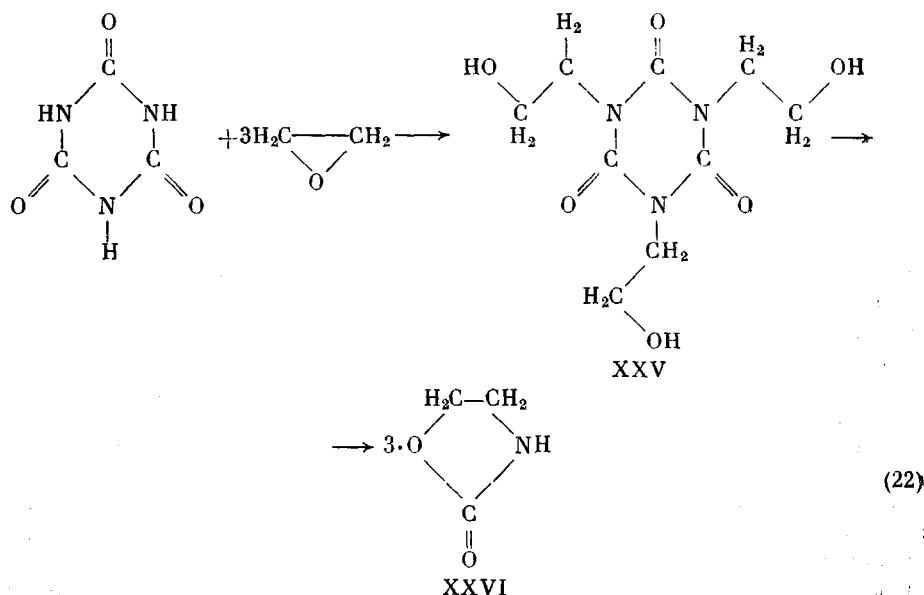


Изучению реакции ЭО с изоцианатами и изотиоцианатами посвящено большое количество работ [41, 44]. В результате взаимодействий этого

типа образуется 2-оксазолидон в двух изомерных формах в зависимости от нормального или аномального направления раскрытия α -окисного цикла (схема (21)). Методом рентгеноструктурного анализа показано, что путь А предпочтительнее [45].



2-Оксазолидон образуется в результате взаимодействия окиси этилена и других α -окисей с изоциануровой кислотой [46, 47]. Высказано предположение [47], что реакция протекает по схеме:

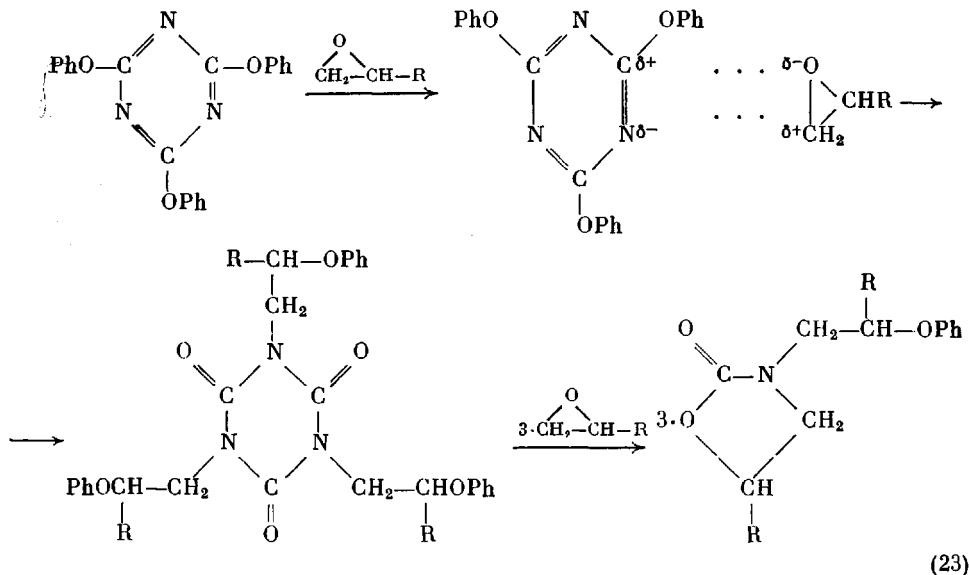


Реакцию проводили в ДМФА или ДМАА при 100° и атмосферном давлении. Пиролиз образующегося *трист*-(оксиалкил)изоцианурата (XXV) в вакууме при 200° или нагревании в ДМФА (150–155°) приводит к соответствующему оксазолидону (XXVI) (схема 22).

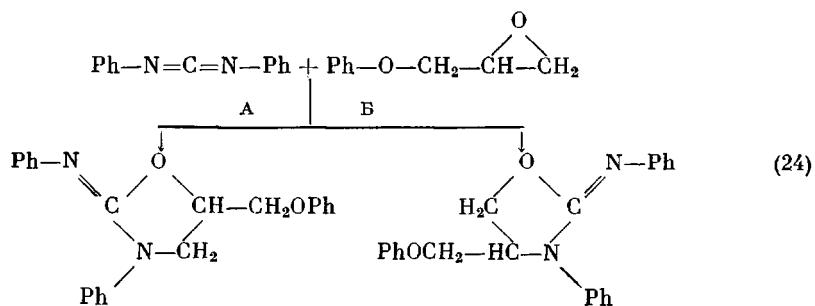
В работе [48] была исследована реакция фенилглицидилового эфира и трифенилизоцианурата, взятых в мольном соотношении 3 : 1 (200°, 10 ч), и показано, что единственным продуктом реакции, протекающей с количественным выходом, является 3-фенил-5-феноксиметил-2-оксазолидон. Оксазолидоновые циклы образуются в любых композициях, в том числе и полимерных, содержащих изоциануратные и α -окисные циклы, при термической обработке [49–52]. Авторы цитируемых работ полагают, что данное присоединение можно рассматривать как присоединение типа внедрения оксиранового цикла по изоциануратной гетеросвязи. Изучение модельной реакции фенилглицидилового эфира с трифенилизоциануратом, вызванное необходимостью понимания реакций, идущих в полимерной композиции, содержащей эпоксизоциануратный олигомер, подтвердило это предположение. Исследование модельного процесса на мономерах и изучение ИК-спектров образцов олигомерных и полимерных композиций в процессе термического отверждения показало, что при нагревании композиций, содержащих изоциануратные фрагменты и эпоксидные группы,

при $T \geq 180^\circ$ происходит реакция внедрения оксиранового цикла по изоциануратному кольцу с образованием оксазолидоновых фрагментов [50–52].

Распространение данных, полученных при исследовании реакции α -окисного цикла с изоциануратным циклом, на взаимодействие с циануратным циклом показало, что реакция присоединения α -окисного цикла типа внедрения по гетеросвязи молекулы сореагента действительно является наиболее общей реакцией, свойственной оксирановому циклу. Изучение взаимодействия оксиранового цикла с циануратным кольцом было проведено на модельных соединениях: фенилглицидиловом эфире и трифенилцианурате. Оказалось, что внедрение оксиранового цикла по гетеросвязи протекает в две стадии. Сначала происходит присоединение раскрывающегося α -окисного цикла к циануратному кольцу по атому азота с изомеризацией циануратного цикла в изоциануратный. Затем изоциануратный цикл взаимодействует с тремя α -окисными циклами с образованием трех оксазолидоновых фрагментов [53]

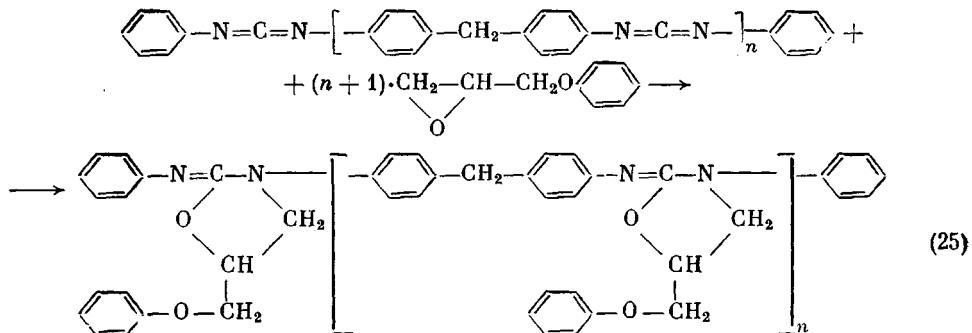


При реакции α -окисей с карбодиимидаами присоединение α -окисного цикла по связи $C=N$ с образованием оксазолидина является по существу промежуточным этапом более глубоко идущего взаимодействия, в результате которого образуются оксазолидоновые звенья. Это взаимодействие было исследовано на примере взаимодействия дифенилкарбодиимида с фенилглицидиловым эфиром [54, 55]. Реакция, проводимая при 180° в среде *o*-дихлорбензола при эквимольном соотношении исходных компонентов в присутствии селективного катализатора ($LiCl$, ДМФА), дает с количественным выходом 3-фенил-5-феноксиметил-2-N-фенилиминооксазолидин (схема (24), путь А)

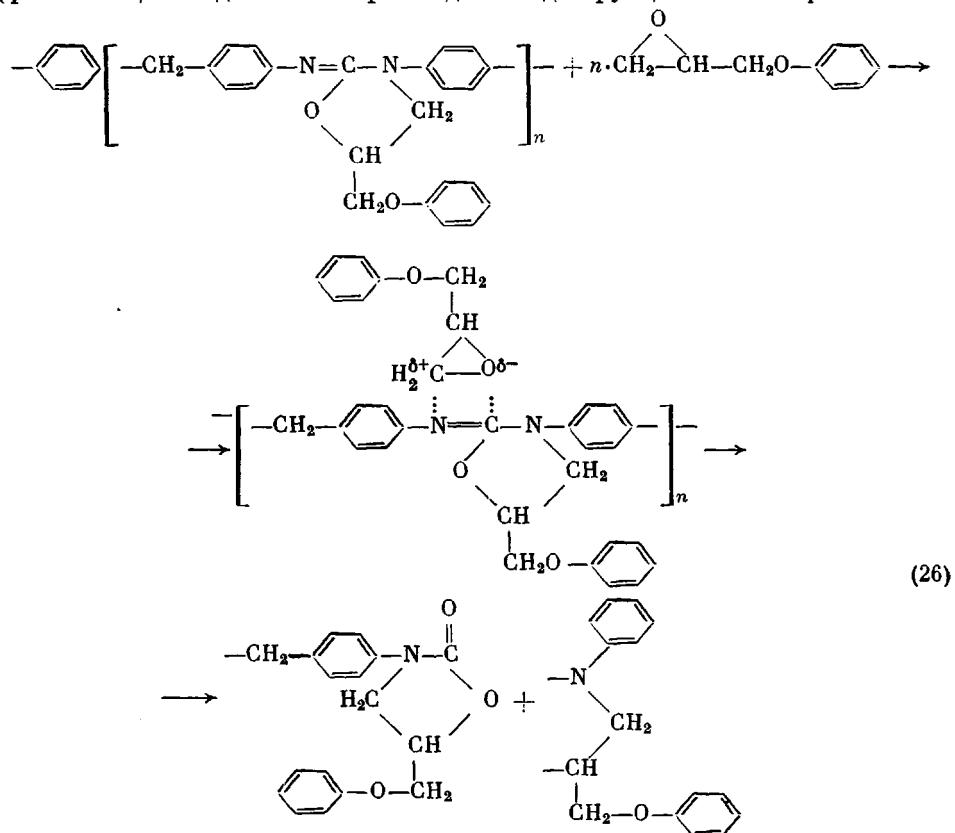


Направление раскрытия эпоксидного цикла с образованием оксазолидина по пути А доказано с помощью рентгеноструктурного анализа [56].

Закономерности, выявленные на модельной реакции, подтвердились и при изучении олигомерных систем [44, 49, 57, 58]. Так при взаимодействии олиго-4,4'-дифенилметанкарбодиимида с $n=30$ (схема (25)) с эквимольным по функциональным группам количеством фенилглицидилового эфира при 180° (5 ч) в среде нитробензола в присутствии того же самого катализатора получен олигомерный растворимый продукт. По аналогии с модельной реакцией можно было ожидать протекания следующего процесса:

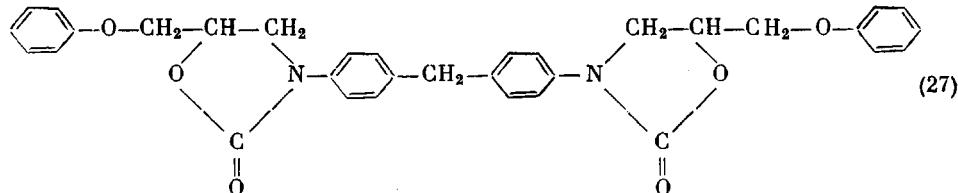


ИК-спектры подтвердили образование иминооксазолидиновых фрагментов: появилась полоса 1684 см^{-1} одновременно с исчезновением полос карбодиимида ($2115-2145 \text{ см}^{-1}$) и эпоксидных (865 и 915 см^{-1}) групп. Однако наличие полосы небольшой интенсивности при 1750 см^{-1} свидетельствует об образовании (в небольшой степени) и оксазолидиновых фрагментов, что должно сопровождаться деструкцией полимера

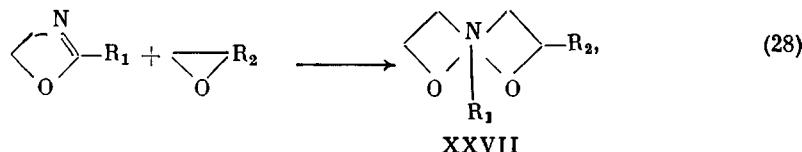


Действительно, олигокарбодиимиду с $n=30$ соответствует расчетная ММ, равная $6\cdot 10^3$. При протекании реакции только по схеме (25) ММ должна увеличиться до $1,1\cdot 10^4$. Однако экспериментально определенная методом седиментации ММ составляет $3\cdot 10^3$. Все это свидетельствует о

том, что эпоксидный фрагмент стремится к максимальному внедрению по гетеросвязи с образованием оксазолидиновых фрагментов на олигомерных системах даже при эквимольном соотношении реакционных групп для реакции простого присоединения оксиранового кольца по связи C=N. При использовании же трехкратного мольного количества фенилглицидилового эфира олигомер деструктирует до 4,4'-difенилметан-*bis*-(5-феноксиметил-2-оксазолидиона). Это подтверждено данными ИК-спектров и наличием в масс-спектре молекулярного иона, равного 550, что соответствует ММ *bis*-оксазолидиона [58]

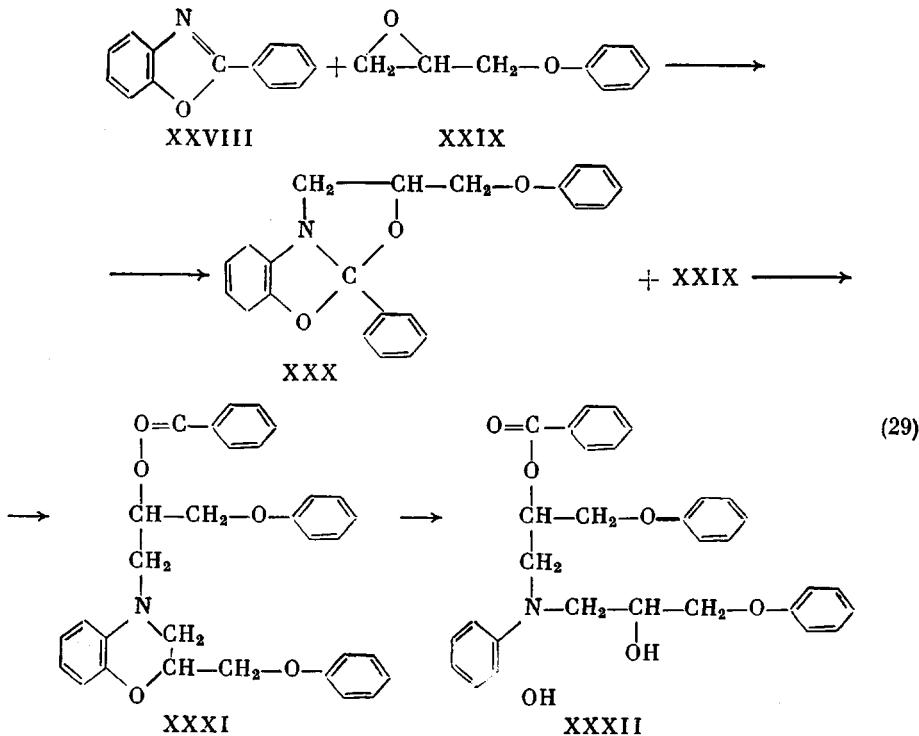


При взаимодействии α -окисного цикла с бензоксазольными или оксациазольными фрагментами молекул гетероциклических соединений присоединение по связи C=N также оказывается промежуточным этапом в более общей реакции внедрения оксиранового цикла в молекулу по данным гетеросвязям. Известен ряд публикаций [59, 60], в которых описывается присоединение молекулы оксирана по связи C=N пяти- и шестищленных циклов. Так, реакция оксиранов с 2-замещенными Δ^2 -оксазолинами дает 4,6-диокса-1-азабицикло-3,3,0-октаны



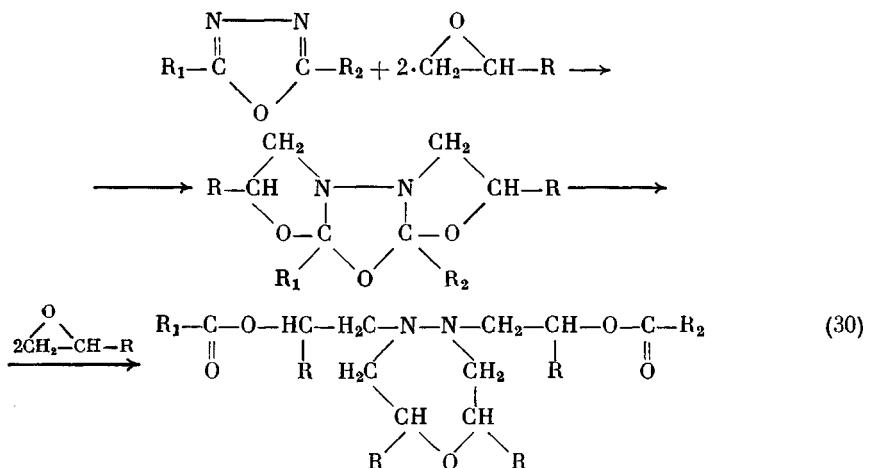
аналогичные реакции имеют место между оксираном и Δ^2 -тиазолинами и оксираном и Δ^2 -имидазолинами.

Описано взаимодействие фенилбензоксазола с фенилглицидиловым эфиром [61] и показано, что реакция протекает по механизму внедрения



Первоначальным актом реакции является присоединение оксиранового цикла к связи C=N гетероцикла с образованием бицикла типа XXVII (схема (28)). Вторая молекула фенилглицидилового эфира присоединяется к промежуточному продукту XXX (схема (29)), внедряясь по связи N—C, где атом C связан с двумя атомами кислорода, в результате чего образуется продукт XXXI.

По аналогичной схеме протекает взаимодействие оксиранового кольца с 1,3,4-оксадиазольным циклом [62, 63].



Описанные на моделях реакции протекают и в полимерных системах между полигетероариленами, содержащими оксазольные и 1,3,4-оксадиазольные циклы, и эпоксиолигомерами. В данном случае полибензоксазолы и полиоксадиазолы выступают как активные полимерные отвердители — модификаторы ЭО и композиций на их основе.

Таким образом, взаимодействие типа внедрение трехчленных гетероциклов с гетеросвязями полимеров различного строения является весьма общей реакцией. Внедрение по гетеросвязи может проходить на первой стадии реакции, как, например, в случае сложноэфирной или амидной связи, или на последующих стадиях, если взаимодействие на первой стадии является присоединением по кратной связи. Внедрение может проходить как без разрыва молекулярной цепи полимера (при внедрении по сложноэфирной и амидной связям), так и с деструкцией полимера (например, в случае изоциануратной или оксазолидиновой связи). Легкость вступления в реакцию внедрения зависит от природы полигетероариленов, а также от таких свойств, как совместимость эпоксидной компоненты с полимером или их взаимная растворимость [64, 65].

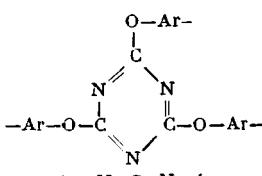
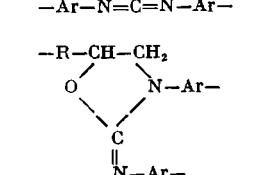
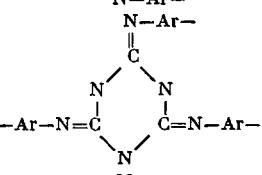
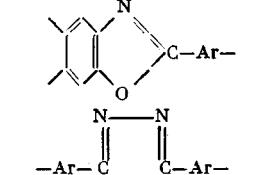
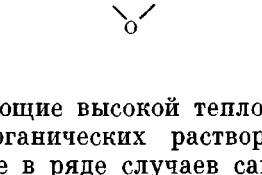
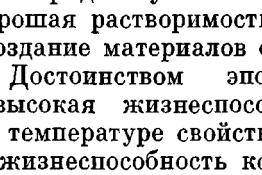
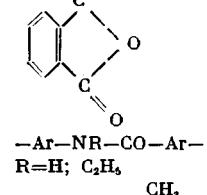
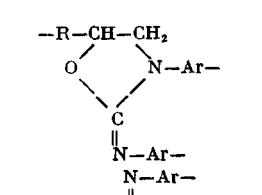
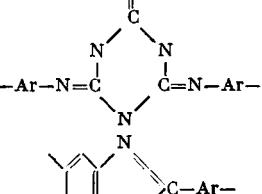
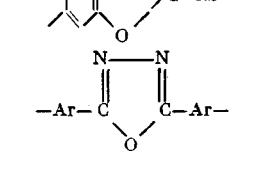
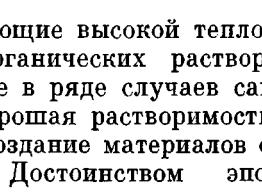
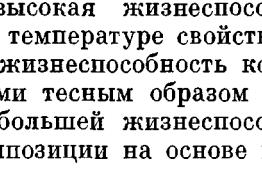
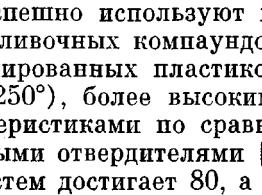
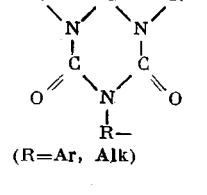
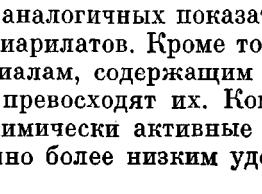
В табл. 4 приведены обобщающие данные по структурам, на которых наблюдалась реакция внедрения α -окисных циклов.

Химическое взаимодействие ЭО с полигетероариленами через реакцию внедрения позволило использовать последние в качестве химически активных наполнителей и отвердителей. Варьированием количества вводимого полимера можно в широких пределах менять химическую структуру и состав конечной композиции. При эквимольном (по функциональным группам) соотношении полимера и ЭО в композиции после отверждения преобладают новые структурные фрагменты, получающиеся в результате внедрения оксиранового цикла по гетеросвязи. С увеличением содержания гетероцепного полимера в композиции после отверждения увеличивается соответственно содержание его изначальной структуры, и он будет выполнять не только функцию отвердителя, но и функцию полимерного наполнителя.

Использование полигетероариленов для модификации ЭО открыло широкие перспективы создания новых полимерных систем с повышенной теплостойкостью. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют кардовые полигетероарилены, в частности кардовые ароматические слож-

Таблица 4

Структурные элементы полимеров, по которым осуществлялось внедрение оксиранового цикла при взаимодействии полимера с эпоксидными соединениями

Структурный элемент полимера	Литература	Структурный элемент полимера	Литература
$-\text{Ar}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ar}-$	[6, 12–16, 20, 68, 95]		[53]
$-\text{Ar}-\text{CO}-\text{O}-\text{Alk}-$	[6, 12, 14]		[54, 57, 58, 75]
$-\text{Alk}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ar}-$	[6, 12, 14–16]		[55, 57, 58, 75]
$-\text{Alk}-\text{CO}-\text{O}-\text{Alk}-$	[6, 12, 14]		[79]
$-\text{Ar}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{Ar}-$	[12, 14, 16, 19]		[61–63]
$-\text{Ar}-\text{O}-\text{Ar}-$	[20]		[62, 63]
	[34]		
$-\text{Ar}-\text{NR}-\text{CO}-\text{Ar}-$ $\text{R}=\text{H}; \text{C}_2\text{H}_5$			
$-\text{Ar}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{N}-\text{CO}-\text{Ar}-$ CH_3 \downarrow CH_3	[39]		
$-\text{Ar}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	[39]		
$-\text{Ar}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	[40]		
$-\text{Ar}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	[50, 77, 78]		
			
$-\text{R}-$ $\text{C}\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N} \end{array}$ $\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$ $\text{R}-$ $(\text{R}=\text{Ar}, \text{Alk})$			

ные полиэфиры (полиарилаты), обладающие высокой теплостойкостью и хорошей растворимостью во многих органических растворителях [66], в том числе и в некоторых ЭО, которые в ряде случаев сами являются хорошими растворителями [31, 32]. Хорошая растворимость и совместимость полиарилатов с ЭО обусловила создание материалов с комплексом ценных свойств [64, 65, 67–75]. Достоинством эпоксидно-полиарилатных композиций является их высокая жизнеспособность: при хранении в течение года при комнатной температуре свойства их практически не меняются [64, 65]. Конечно, жизнеспособность композиций на основе смесей ЭО с полигетероариленами тесным образом связана с их химическим строением. Например, наибольшей жизнеспособностью при одной температуре (150°) обладают композиции на основе полиарилатов и поликетонов, наименьшей ПА [14].

ЭО – полиарилатные композиции успешно используют при создании материалов, применяемых в качестве заливочных компаундов, герметизирующих покрытий, связующих для армированных пластиков. Они обладают повышенной теплостойкостью ($\sim 250^\circ$), более высокими механическими и электроизоляционными характеристиками по сравнению с эпоксидными полимерами, сшитыми обычными отвердителями [12, 67]. Так, предел прочности при сжатии таких систем достигает 80, а при изгибе – 170–200 МПа, что почти в 2 раза выше аналогичных показателей для систем, отверженных без применения полиарилатов. Кроме того, по свойствам эти композиции не уступают материалам, содержащим минеральные наполнители, а по ряду показателей и превосходят их. Композиции, содержащие такие высокомолекулярные химически активные наполнители, как полиарилаты, отличаются существенно более низким удельным весом

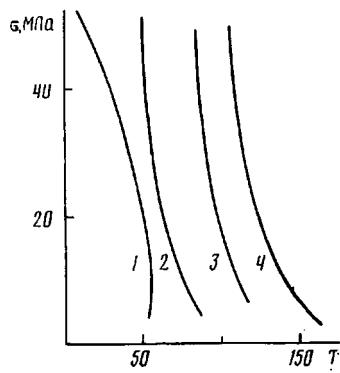


Рис. 1

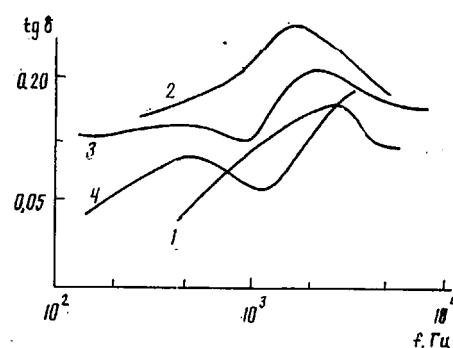


Рис. 2

Рис. 1. Кривые, ограничивающие область работоспособности композиций, содержащих 100 вес. ч. ЭД-16 и 60 вес. ч УП-607 (1), 40 (2), 50 (3) и 60 вес. ч. Ф-2 (4). ЭД-20 — ЭО (табл. 2, образец 2); УП-607 — полиангидрид себациновой кислоты; Ф-2 — полиарилат I (табл. 1)

Рис. 2. Частотные зависимости коэффициента потерь колебательной энергии $\operatorname{tg} \delta$ для трехслойной конструкции (металл — покрытие — металл), полученные при 165 (1); 200 (2); 220 (3) и 258° (4). Покрытие из материала на основе эпоксиолигомера УП-612 (табл. 2, образец 7) и полиарилата Ф-2 (табл. 1, полиарилат I)

(~40% по сравнению с композициями на основе ЭО с минеральными наполнителями), не уступая им по механическим свойствам. Предел прочности и модуль упругости при сжатии для материалов с полиэфирными наполнителями составляют 80 и 1800 МПа, а для материалов с наполнителем — пылевидным кварцем — 80 и 1400 МПа соответственно [67].

Ценным качеством эпоксидных композиций с полигетероариленами в отличие от систем с минеральными наполнителями является их высокая способность противостоять многократным термоударам при перепаде температур $-60...+240^\circ$.

Введение в эпоксидную композицию такого полимера, как например, полиарилат Ф-2 (табл. 1, полимер I), приводит к получению не только прочных и облегченных материалов, но также способных работать в широком интервале температур и механических нагрузок. На рис. 1 совмещены кривые, ограничивающие область работоспособности для композиций, содержащих различные количества полиарилата Ф-2. Для сравнения приведена кривая, ограничивающая область работоспособности композиции на основе олигоэпоксида ЭД-16 (табл. 2, образец 2) и традиционного отвердителя УП-607 (полиангидрида себациновой кислоты). Хорошо видно, что области работоспособности систем при увеличении в композиции количества полиарилата закономерно смещаются в область более высоких температур [68].

Изучение свойств ЭО-полиарилатных композиций показало широкие возможности регулирования механических свойств этих сетчатых систем, в том числе свойств, связанных с вибропоглощением [72—75]. Эффективность вибропоглощающих покрытий оценивается по величине коэффициента потерь $\operatorname{tg} \delta$ колебательной энергии в комбинированной системе металл — покрытие. На рис. 2 представлены частотные характеристики $\operatorname{tg} \delta$ для трехслойной конструкции, состоящей из двух стальных листов толщиной 1 мм и прослойки из высокотемпературного вибропоглощающего материала толщиной 2 мм на основе полиарилата Ф-2 (табл. 1, полимер I) и ЭО ЭД-20 (табл. 2, образец 1). Исследование проводили в температурном интервале 120—260°. Из рис. 2 видно, что почти во всем исследованном температурном и частотном интервале трехслойной конструкции $\operatorname{tg} \delta > 0,05$, что свидетельствует о высокой эффективности демпфирования покрытия из вибропоглощающего материала. Материалы на основе эпоксиарилатных композиций обладают очень малой ползучестью при больших нагрузках [72].

Реакцию присоединения типа внедрение оксиранового цикла по циануратным и изоциануратным гетеросвязям применяют для синтеза полимеров, содержащих 2-оксазолидоновые циклы в основной цепи. В работе [76] был описан способ получения оксазолидонизоциануратных сетчатых полимеров из олигоциануратов и ЭО. Получению термостойких полимеров с различным содержанием изоциануратных и оксазолидоновых циклов в цепи из полизоцианатов и диэпоксидов и изучению влияния структур на вязкоэластические свойства полимеров посвящены работы [77, 78]. В работе [42] на основе синтеза полимеров с изоциануратными и оксазолидоновыми кольцами в цепи из дизоцианатов и диэпоксидов были получены материалы с повышенной устойчивостью к тепловым ударам, используемые при герметизации полупроводниковых приборов.

Оксазолидонсодержащие полимеры можно получать также реакцией присоединения — внедрения эпоксидного цикла по карбодииimidной гетеросвязи. В этом случае в зависимости от условий реакции и соотношения исходных компонентов получают разнозвенные полимеры с различным содержанием карбодииimidных, иминооксазолидиновых и оксазолидоновых фрагментов, которые различаются по своим физико-химическим и прочностным свойствам [79]. При избытке олигокарбодииимда в структуре полимера преобладают уретдиимииновые циклы, а при более высоких температурах отверждения (250°) — изомеламиновые; при избытке эпоксидного компонента преимущественно идут реакции образования иминооксазолидинового и оксазолидонового циклов. Перспективность этих полимеров во многом определяется дешевизной и доступностью исходного сырья — ЭО и олигокарбодииимдов, легко получаемых из промышленных дизоцианатов.

Полимеры такого класса, содержащие оксазолидоновые циклы, широко применяют в различных областях современной техники. Они имеют более высокую тепло- и термостойкость по сравнению с эпоксидными материалами и ПУ, повышенную эластичность и улучшенные физико-механические свойства по сравнению с полизоциануратами. Благодаря этому комплексу свойств поли-2-оксазолидоны с успехом используют в качестве покрытий и лаков [80–92], связующих различных композиционных материалов [93–95], в резиновых композициях [96], как клеи [97, 98], пенопласти [99–101], волокна и пленки [102], ингибиторы коррозии [103] и др.

Таким образом, использование реакции присоединения — внедрения оксиранового цикла ЭО по изоциануратным, циануратным и карбодииimidным связям позволяет проводить направленный синтез разнозвенных полимеров с заданным соотношением изоциануратных, циануратных, карбодииimidных и оксазолидоновых структур и тем самым варьировать свойства и получать необходимые параметры создаваемых материалов. В целом же реакция внедрения оксиранового цикла по гетеросвязям полимеров различного строения открывает широкие перспективы создания на основе ЭО и этих полимеров новых ценных полимерных систем с варьируемым комплексом свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pell A. S., Pilcher G. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 71.
2. Nelson R. A., Jessup K. S. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1952. V. 48. P. 206.
3. Turner T. E., Fiora V. C., Kendrick W. M., Hicks B. L. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 564.
4. Фурукава Дж., Саегуса Т. // Полимеризация альдегидов и окисей. М., 1965. С. 179.
5. The Chemistry of Ether Linkage/Ed. by Patai S. Chichester, 1968.
6. Комарова Л. И., Салазкин С. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Николайчик В. И., Зaborовская Е. Э., Булгакова И. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 9. С. 718.
7. Adams R. M., Van der Werf C. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 4368.
8. Мухамедова Л. А., Малышко Т. М., Шатдуалин П. П., Тентина Н. В. // Химия гетероцикл. соед. 1969. № 5. С. 771.

9. Пономарев Ф. Г., Мосшикин Ю. М. // Журн. общ. химии. 1958. Т. 28. С. 2257.
10. Raha C. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. Р. 4098.
11. Керимова Н. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: Азерб. ин-т химии, 1969. 158 с.
12. Komarova L. I., Salazkin S. N., Bulgakova I. A., Malaniya M. I., Vinogradova S. V., Korshak V. V. // J. Polymer Sci. A. 1978. V. 16. № 7. Р. 1657.
13. Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Комарова Л. И., Булгакова И. А., Выгодский Я. С., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Белкина Л. Н., Буркович В. И., Вычко К. А. А. с. 802333 СССР // Б. И. 1981. № 5. С. 94.
14. Bulgakova I. A. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983. 220 с.
15. Funahashi K. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 2. S. 501.
16. Funahashi K. // J. Chem. Soc. Japan. Chem. Letters. 1978. № 9. Р. 1643.
17. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Шворак А. Е., Комарова Л. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 1. С. 47.
18. Funahashi K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. Р. 1488.
19. Yu Y., Bell Y. P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1988. V. 26. № 1. Р. 247.
20. Виноградова С. В., Комарова Л. И., Салазкин С. Н., Мелехина Г. Н., Булгакова И. А., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. С. 22. № 12. С. 2774.
21. Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Мелехина Г. Н., Комарова Л. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2768.
22. Van der Plas H. C. // Ring Transformation of Heterocycles. V. 1. L.; N. Y., 1973.
23. Kujaawa-Penczek B., Skora S. // Polimery. 1963. V. 8. № 6. Р. 241.
24. Skora S., Kujaawa-Penczek B., Lendzion A. Pat. 47694 Pol. // Chem. Abstrs. 1964. V. 61. № 5. 5867h.
25. Gordon B. S. Pat. 1386572 Fr. // Chem. Abstrs. 1965. V. 63. 13513h.
26. Adhesive (to 3MCo) Pat. 986190 Brit. // Chem. Abstrs. 1965. V. 63. 5858f.
27. Meigs A. V. Pat. 3099634 USA // Chem. Abstrs. 1963. V. 59. 10344h.
28. Humphreys K. W., Ratcliff M. H. G., Hinton I. G. Pat. 960622 Brit. // Chem. Abstrs. 1964. V. 61. 4224f.
29. Dobáš J., Eichler J. // Chem. prumysl. 1974. Roč. 24. № 9. S. 463.
30. Rozenberg B. A. // Advances in Polymer. Sci. 1986. V. 75. Р. 113.
31. Ли Х., Невилл К. // Справочное руководство по эпоксидным смолам. М., 1973. С. 31.
32. Пакен А. М. // Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.; 1962. С. 639.
33. Iwakura Y., Izawa S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1966. V. 39. Р. 2490.
34. Komarova L. I., Bulgakova I. A., Salazkin S. N., Vigodskii Ya. S., Malaniya M. I., Vinogradova S. V., Korshak V. V. // Polymer Letters. 1976. V. 14. Р. 179.
35. Shultz I. H., Zike C. G. Pat. 3072594 USA // Chem. Abstrs. 1963. V. 58. 6988.
36. Хрусталева Е. Н., Голубков Г. Е., Жинкин Д. Я., Семенова Е. А., Маркова Н. В., Лушникова М. Г. // Пласт. массы. 1970. № 1. С. 12.
37. Klebe J. F. // Accounts Chem. Res. 1970. V. 3. Р. 229.
38. Бондаревский Г. С., Валецкий П. М., Калачев А. И., Давидович Ю. А., Цейтлин Г. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 4. С. 920.
39. Бондаревский Г. С., Комарова Л. И., Калачев А. И., Валецкий П. М., Голубenkova Л. И., Червинская М. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 2. С. 455.
40. Пудовик М. А., Михайлов Ю. Б., Пудовик А. Н. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 153. № 2. С. 470.
41. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 6. С. 1018.
42. Иси К., Судзуки К. // Заявка 61-181816 Япония. РЖХим. 1987. Т. 20. 20C541II.
43. The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond/Ed. by Patai S. Chichester, 1968.
44. Коршак В. В., Файнлейб А. М., Панкратов В. А., Френкель Ц. М. // Пласт. массы. 1986. № 8. С. 13.
45. Гридунова Г. В., Файнлейб А. М., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Френкель Ц. М., Панкратов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 4. С. 870.
46. Gummins R. W. // J. Organ. Chem. 1963. V. 28. Р. 85.
47. Frasier T. C., Little E. D., Lloyd B. E. // J. Organ. Chem. 1960. V. 25. Р. 1944.
48. Коршак В. В., Комарова Л. И., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Булгакова И. А., Заборовская Е. Э., Николайчик В. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 7. С. 1645.
49. Коршак В. В., Панкратов В. А., Бонецкая А. К., Френкель Ц. М., Кравченко М. А., Шворак А. Е., Виноградова С. В. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 4.
50. Комарова Л. И., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Булгакова И. А., Заборовская Е. Э., Николайчик В. И., Коршак В. В. // Пласт. массы. 1983. № 3. С. 25.
51. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Коршак В. В. // Пласт. массы. 1985. № 5. С. 27.
52. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 7. С. 394.
53. Комарова Л. И., Коршак В. В., Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Виноградова С. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2369.
54. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Комарова Л. И., Васильев Ю. В., Лактионов В. М., Виноградова С. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 2. С. 474.
55. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Комарова Л. И., Васильев Ю. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 9. С. 2152.
56. Гридунова Г. В., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Файнлейб А. М., Френкель Ц. М., Панкратов В. А. // Химия гетероциклических соединений. 1984. № 8. С. 1028.

57. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Комарова Л. И., Коршак В. В. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 10. С. 550.
 58. Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Комарова Л. И., Файнлейб А. М., Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 172.
 59. Feinauer R. // Angew. Chemie. 1966. В. 78. S. 938.
 60. Feinauer R., Seeliger W. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1966. В. 698. S. 174.
 61. Коршак В. В., Сурикова М. А., Комарова Л. И., Бекасова Н. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 6. С. 1356.
 62. Коршак В. В., Комарова Л. И., Бекасова Н. И., Сурикова М. А. // Тез. докл. всесоюз. совещ. «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций». Черноголовка. 1984. С. 62.
 63. Комарова Л. И., Сурикова М. А., Бекасова Н. И., Коршак В. В. // Тез. докл. VII Европейского симпоз. по спектроскопии полимеров. Дрезден, 1985. С. 15.
 64. Коршак В. В., Виноградова С. В., Салазкин С. Н., Булгакова И. А., Выгодский Я. С., Комарова Л. И., Юсуфов М. А., Заборовская Е. Э. М., 1984. 52 с. – Деп. в ВИНИТИ 26.11.84. № 7855-84.
 65. Коршак В. В., Виноградова С. В., Булгакова И. А., Комарова Л. И., Выгодский Я. С., Юсуфов М. А., Заборовская Е. Э., Кузнецова Т. И., Салазкин С. Н. // Пласт. массы. 1986. № 6. С. 47.
 66. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
 67. Коршак В. В., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Белкина Л. Н., Салазкин С. Н., Аскадский А. А., Выгодский Я. С., Буркович В. И., Геращенко З. В., Блинов В. Ф., Булгакова И. А. А. с. 526641 СССР // Б. И. 1976. № 32. С. 78.
 68. Аскадский А. А., Белкина Л. И., Бычко К. А., Салазкин С. Н., Булгакова И. А., Комарова Л. И., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1338.
 69. Белкина Л. Н. // Вопросы радиоэлектроники. Сер. общетехн. 1973. № 12. С. 169.
 70. Лирова Б. И., Тагер А. А., Артиюх Н. А., Лютикова Е. А., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С. // Acta Polymerica. 1981. В. 32. № 3. С. 150.
 71. Адамова Л. В., Тагер А. А., Карпова Н. Д., Неруш Н. Т., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Булгакова И. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 388.
 72. Кочергин Ю. С., Аскадский А. А., Салазкин С. Н., Булгакова И. А., Алексеев В. Ф., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 880.
 73. Аскадский А. А., Кочергин Ю. С., Комарова Л. И., Салазкин С. Н., Булгакова И. А., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Структура и свойства полимерных материалов. Рига, 1979. С. 20.
 74. Аскадский А. А., Авилова Г. М., Выгодский Я. С., Кочергин Ю. С., Матвеев Ю. И., Салазкин С. Н., Слонимский Г. Л., Тартаковский В. Т. А. с. 534483 СССР // Б. И. 1976. № 41. С. 73.
 75. Кочергин Ю. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1977. 157 с.
 76. Погосян Г. М., Заплишный В. Е., Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М. // Пласт. массы. 1985. № 5. С. 27.
 77. Kinjo N., Numata S., Kajama T., Katsuji J. // Polymer J. 1982. V. 14. № 6. P. 505; № 8. P. 671.
 78. Kinjo N., Numarata S. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 5. P. 1729.
 79. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Комарова Л. И., Коршак В. В. М., 1984. 14 с.– Деп. в ВИНИТИ 12.04.84, № 2247-84.
 80. Ashida K. Pat. 2542489 FRG // Chem. Abstrs. 1976. V. 85. 47525.
 81. Ashida K., Frisch K. C., Kordomenos P. Pat. 4066628 USA // Chem. Abstrs. 1978. V. 88. 106204.
 82. Кимура С., Самэдзима Х. Пат. 46105659 Япония // РЖХим. 1980, 20c334.
 83. D'Alelio G. Pat. 3694406 USA // РЖХим. 1973. 14c374.
 84. Tanaka G., Toyoda S., Narahara T. Pat. 48-97142 Japan // РЖХим. 1979. 7c346П.
 85. Clarke J. A. Pat. 3494888 USA // РЖХим. 1971. 6c598.
 86. Ноғегева С. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980. 232 с.
 87. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1970. № 2. С. 10.
 88. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А., Чан Тхань Шон, Дудкин Е. В. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1979. № 6. С. 6.
 89. Behrendt G., Joel D. Pat. 125746 DDR // Chem. Abstrs. 1978. V. 88. 38517.
 90. Nakamada T., Kanoh J., Narahara T. Pat. 7406149 S. Africa // Chem. Abstrs. 1976. V. 84. № 22. 152432.
 91. Schramm C. H. Pat. 3415901 USA // Chem. Abstrs. 1969. V. 70. 38450.
 92. Russell D., Lenton R. Pat. 3960813 USA // Chem. Abstrs. 1980. V. 92. 165379.
 93. Glasgow D. G., Follett A. E. Pat. 3702839 USA // РЖХим. 1973. 16c375П.
 94. Haggie G. A. Pat. 2011432 Brit. // Chem. Abstrs. 1980. V. 92. № 8. 63222u.
 95. Clarke J. A. Pat. 3676397 USA // РЖХим. 1973. 7C382П.
 96. Koyama T., Narahara T. Pat. 54117598 Japan /Chem. Abstrs. 1979. V. 91. 212230.
 97. Farrisey W. I., Nashu A. M. // J. Heterocycl. Chem. 1970. V. 7. P. 331.
 98. Sandler S. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. P. 2699.
 99. Ashida K., Frisch K. C. // J. Cellulose Plast. 1972. V. 8. № 3. P. 160; № 9. P. 194.
 100. Ashida K. Pat. 554465, 554466, 554467 Japan // РЖХим. 1981. 5c368-5c370.
 101. Moss E. R., Skinner D. L. // J. Cellulose Plast. 1977. V. 13. P. 399.

102. Ishikawa T., Watanabe N. // J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1980. № 6.

P. 852.

103. Simons S. S. // J. Organ. Chem. 1973. V. 38. P. 414.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмейнова АН СССР

L. I. Komarova, S. N. Salazkin, Ya. S. Vygodskii,
S. V. Vinogradova

**NEW POLYMERS AND POLYMER SYSTEMS ON THE BASIS
OF EPOXIDE OLIGOMERS AND POLYHETEROARYLENES**

S u m m a r y

The new reaction of the oxirane cycle with ester, amide, carbodiimide and other polar groups containing hetero-atoms presented in chains of corresponding polymers and model compounds has been studied. The possible mechanism of these reactions and their catalysis are discussed. The ways of modification of corresponding linear polymers with epoxide oligomers are analysed. Properties of synthesized polymers and materials on their basis are described.