

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.8 : 541.64 + 678.6/678.072

симм-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Г. М. ПОГОСЯН и В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1982

В данном обзоре рассмотрены и систематизированы литературные данные по вопросам получения, изучения свойств и применения полимеров, содержащих *симм*-триазиновый цикл в полимерной цепи. Основное внимание уделено полимерам, получаемым полимеризацией и поликонденсацией производных циануровой кислоты и дианурхлорида.

Полимеры, содержащие *симм*-триазиновый цикл в главной полимерной цепи (политриазины), наряду с высокой тепло-, термо- и хемостойкостью обладают хорошими диэлектрическими и дугогасящими свойствами, слабой газопроницаемостью, огнестойкостью, устойчивостью к ионизирующему излучению. Это открывает возможности широкого практического использования таких полимеров в традиционных, и особенно в новых и развивающихся отраслях промышленности в качестве герметиков, селективных мембран, поглотителей ультрафиолетового излучения, антипиренов, связующих для стеклопластиков.

В 1972 году Панкратов и Виноградова опубликовали обстоятельный обзор, посвященный химии политриазинов [1]. Однако накопившийся в последнее время фактический материал требовал обобщения и систематизации, чему и посвящен настоящий обзор.

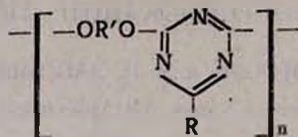
Создание политриазиновых структур в настоящее время развивается в двух основных направлениях: а) полициклотримеризация и полициклоконденсация нитрилов и их производных; б) поликонденсация и полимеризация *симм*-триазинсодержащих мономеров. Поскольку первое направление подробно освещено в обзорах [1, 2], нами рассмотрены только пути синтеза, важнейшие свойства и некоторые аспекты использования полимеров на основе мономеров—производных *симм*-триазина.

Наиболее важными и перспективными соединениями для получения политриазинов являются производные *симм*-триазина—циануровая кислота (ЦУК) и ее хлорангидрид—цианурхлорид (ЦХ). Превращения и перспективы применения ЦХ и его производных подробно изложены в [3, 4]. Специфические свойства ЦХ и его производных, достаточно высокая реакционная способность открывают широкие возможности использования их в качестве исходных мономеров в различных полиреакциях для создания политриазиновых структур. Обобщенный ниже фактический материал классифицирован по типу полиреакций, лежащих в основе создания политриазиновых структур.

Поликонденсационные политриазины

1. Полиэфиры

Поликонденсацией ЦХ и его монозамещенных производных с различными диолами синтезирован ряд политриазинов с эфирными связями:



Такие полиэфиры обладают высокой тепло- и термостойкостью, но имеют ограниченную растворимость в органических растворителях и низкую мол. массу [1]. Следует отметить, что низкомолекулярность—основной недостаток поликонденсационных политриазинов, по-видимому, связан с недостаточной подвижностью атомов хлора в ЦХ и его производных.

Политриазины, содержащие в полимерной цепи простые и сложные эфирные связи, продолжают исследоваться и в последние годы [5—29].

Коршак и др. [5] изучили кинетику поликонденсации 2,4-дихлор-6-дифениламино-*симм*-триазина с гидрохиноном, дианом, фенолфталеином и другими *бис*-фенолами в растворе в дифенилоксиде при 200—250°. Установлено, что полиреакция описывается уравнением первого порядка по каждому из компонентов и протекает по механизму S_N2 , а на ее скорость существенно влияет только кислотность *бис*-фенола. Аналогичные данные были получены Акутиным с сотр. [6] на других примерах.

Хорошо растворимый полиэфир получен межфазной поликонденсацией диана и цианурхлорида в системе водная щелочь—хлороформ [7]. Полиэфир устойчив в атмосфере азота до 400°, имеет унимодальное молекулярно-массовое распределение и среднечисловую ($\bar{M}_n$) и среднемассовую ($\bar{M}_w$) мол. массу $6,5 \cdot 10^4$ и $2,2 \cdot 10^5$, соответственно. На наш взгляд, данные о высокомолекулярности такого полиэфира сомнительны, тем более, что, как отмечают сами авторы, выход полиэфира порядка 60%, а из растворов он образует хрупкие пленки, что характерно для олигомеров, но не высокополимеров.

Экономи и др. [8] взаимодействием цианургалогенидов с полиэфиобразующими мономерами получили термостойкие ароматические полиэфиры разветвленного строения. Они хорошо перерабатываются традиционными методами и могут применяться в производстве термостойких покрытий, пленок, волокон и в качестве связующих для композиций, усиленных волокном.

В швейцарском патенте [9] сообщается, что нагреванием в токе азота гетероциклических диолов с *симм*-триазиновыми дикарбоновыми кислотами с последующим вакуумированием при 265—325° получены термостойкие полиэфиры, растворимые в смеси фенол-трихлорэтан (1:1) с температурой стеклования (T_g) 190—210°.

Позднее [10] Кутелов с сотр. описали поликонденсацию 2-дифениламино-4,6-дихлор-*симм*-триазинов с фосфазенсодержащими *бис*-фенолами в нитробензоле при 180—210°.

где R и R'—те же, что в вышеуказанных мономерах, R''—остатки гликолей или бис-фенолов. В [24] показано, что наивысшей тепло- и термостойкостью обладают полиэфиры с R'=*n*-фенилен. Все полученные полиэфиры представляют собой порошки серого, коричневого и черного цветов с т. разм. 165—285° и T_с 161—275°. Они растворимы в сильно полярных органических растворителях и минеральных кислотах, имеют характеристическую вязкость ([η]) до 0,18 дл/г при 20°. При нагревании на воздухе такие полимеры устойчивы до 210—320°, а наиболее термостойкие полимеры, содержащие дифениламинный остаток в положении 2 триазинового цикла. Полученные полимеры имеют $\overline{M}_n$ в пределах 2000—4000; фактически авторам удалось получить лишь сравнительно высокомолекулярные олиготриазины. Некоторые из полученных олиготриазинов [26] использованы в качестве модифицирующих добавок эпокси-дных смол.

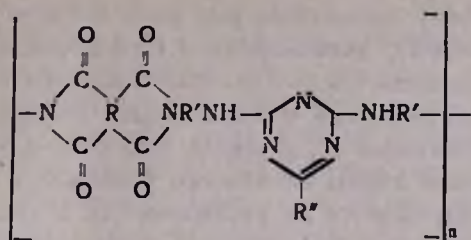
Обрабатывая дикарбоновую кислоту производным 2-дифениламино-4,6-бис(2-оксиэтокси)-симм-триазина и действуя на образовавшийся эфир производным кислоты общей формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}'')\text{COOH}$ в присутствии водоотнимающего средства, растворителя и ингибитора, авторы [27, 28] синтезировали ненасыщенные эфиры, на основе которых получены термостойкие до 280° полимеры. Полимеры типа полиэфирамидов с простыми и сложными эфирными связями, пригодные для изготовления электроизоляционных материалов, лаков и эмалей, описаны в патенте [29].

2. Полиамиды, полиимиды и родственные им полимеры

Наряду с гетероцепными политриазидами, содержащими в основной цепи эфирные группы, в литературе описаны и полимеры, содержащие аминные, амидные и имидные группы, также полученные на основе производных триазина. По тепло- и термостойкости такие полимеры, как правило, превосходят полиэфиры, но по растворимости в доступных органических растворителях значительно им уступают. С целью получения полимеров с хорошей растворимостью Кутепов [30] высокотемпературной поликонденсацией в инертном растворителе дихлортриазинов с N-замещенными ароматическими диаминами получил полиамины, не содержащие водорода у атомов азота, а значит, и не способные образовывать сильные водородные связи. В силу этого полученные полимеры отличаются хорошей растворимостью (растворяются даже в хлороформе) и теряют до 5% веса при 430—470°.

Позднее Кутепов и Санина [31, 32] получили политриазиниламины с кардовыми группировками, а также изучили кинетику высокотемпературной поликонденсации 2,4-дихлор-6-фенил-симм-триазина со вторичными диаминами и показали, что поликонденсация протекает по механизму S_N2.

Крей и Винтер [33—35] осуществили синтез высокотермостойких полиимидов взаимодействием в полярных растворителях соответствующих диаминопроизводных симм-триазина с диангидридами тетракарбоновых кислот формулы: $\text{O}(\text{CO})_2\text{R}(\text{CO})_2\text{O}$. При этом на первой стадии получались соответствующие полиамидокислоты, термической или химической имидизацией которых синтезированы растворимые полиимиды строения:



Из таких полиимидов формуют пленки, волокна, покрытия с высокой термохимической стойкостью. Так, пленки из них эластичны, не горят, устойчивы к сильным кислотам и щелочам, не разлагаются на воздухе до 425°. Полиимиды устойчивы к действию ионизирующего излучения и обладают хорошими физико-механическими свойствами (начальная разрывная прочность пленки около 1000 кг/см²). Подобные по строению и свойствам полиимиды, отличающиеся также повышенной дугостойкостью, описаны и советскими авторами [36]. Рекомендуется использовать их в качестве связующих клеевых композиций.

Муравьев и Клюев [37] поликонденсацией ЦХ или его производных с 1,3-ди(1-имино-3-изондолинилиденамино)бензолом синтезировали полимеры, устойчивые до 300—320°, и предложили использовать их в качестве отвердителей эпоксидных смол.

Японские исследователи [38] запатентовали способ получения водорастворимых триазинсодержащих полиамидов высокотемпературной поликонденсацией при 200—310° дипиперазинового производного триазина, содержащего остаток соли сульфокислоты, с дикарбоновой кислотой.

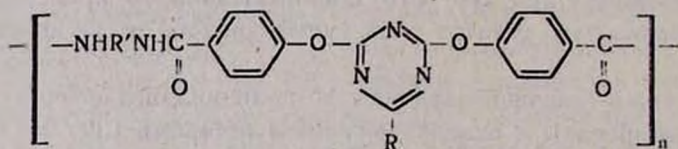
Поли-*симм*-триазиногидразиды и полиацилдигидразино-*симм*-триазины синтезированы и охарактеризованы авторами [39—42]. Такие полимеры получают высокотемпературной поликонденсацией 2,4-дигидразино-6-замещенных *симм*-триазинов с ароматическими диангидридами или дифенилкарбонатом [39, 40], а также низкотемпературной поликонденсацией триазингидразидов с хлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот [41, 42]. Описанные полимеры сравнительно низкомолекулярны ($[\eta] = 0,12—0,46$ дл/г в ДМСО) и устойчивы при нагревании в атмосфере азота до 300°.

Поликонденсацией дифеноксис-*симм*-триазинов с алифатическими диаминами [43] получены склонные к волокнообразованию поли-*симм*-триазиниленамины, устойчивые до 300° и растворимые в ароматических углеводородах. Отмечается, что при нагревании дифеноксис-*симм*-триазина с гексаметилендиаминном при 190—250° с последующим вакуумированием получается прозрачный полиамин с т. разм. 110° и η_{sp} в толуоле 0,27 дл/г, небольшие добавки которого к полипропилену способствуют улучшению окрашиваемости волокон на его основе. Подобного строения полиамины описаны также в [44, 45]. При дополнительном взаимодействии их растворов с небольшим количеством ЦХ получены сшитые гели, которые используют как неподвижную фазу в гелепроникающей хроматографии.

Риозо и др. [46] высокотемпературной поликонденсацией в растворе (ДМСО, ДМФА) диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 2-алкиламино-4,6-дигидразино-*симм*-триазином, с последующим удалением растворителя и имидизацией нагреванием в вакууме синтезировали полиимиды с $[\eta]$ около 0,15 *дл/г* и мол. массой около 16000. С увеличением длины алкильного радикала в положении 2 триазинового цикла улучшается их растворимость и убывают плотность и упорядоченность строения. Термическое разложение таких политриазинов протекает в три стадии: первая стадия (начало разложения) наблюдается в интервале 380—410°, вторая—при 410—480° и третья (окислительное разложение)—при температурах выше 480°.

Взаимодействием *симм*-триазинсодержащих макрогетероциклов с ароматическими диаминами при 110° в растворе в ДМФА и в токе азота Берлин с сотр. [47] получили макрогетероциклические полиамины, представляющие собой серого цвета нерастворимые порошки с мол. массой (по конечным группам) 2600 и т. начала разложения 425°.

Авторы [48—53] для синтеза *симм*-триазинсодержащих полиамидов в качестве исходных поликонденсационных мономеров использовали хлорангидриды 2-замещенных 4,6-*бис*(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазинов. Неравновесной поликонденсацией на границе раздела фаз таких хлорангидридов с алифатическими и ароматическими диаминами в системе органический растворитель—вода [48—50] синтезирован ряд полиамидов строения:



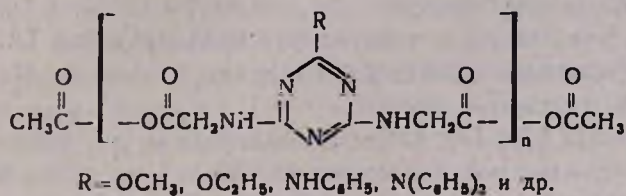
где R—Cl, OAlk, N(Alk)₂ и др.; R'—остатки алифатических и ароматических диаминов. Полученные порошкообразные полиамиды имеют т. разм. 200—400°, они растворимы в ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидоне, *m*-крезоле, серной и муравьиной кислотах. Сочетанием дихлортриазинов с остатком *n*-оксibenзойной кислоты авторы синтезировали дикарбоновые кислоты и высокореакционноспособные хлорангидриды на их основе, что позволило методом межфазной поликонденсации впервые получить высокомолекулярные ($\bar{M}_w$ до 200000) триазинсодержащие полиамиды. По данным ТГА, в зависимости от строения диамина и радикала в положении 2 триазинового цикла, т. начала разложения полиамидов находятся в интервале 270—380° (на воздухе). Подробно изучены термомеханические свойства полученных политриазинов [52]. С целью улучшения растворимости на основе *n*-фенилендиамина, гексаметилендиамина, фенолфталеина и хлорангидрида 2-диэтиламино-4,6-*бис*(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазина синтезирован ряд омешанных полиамидов и полиамидоарилатов [50]. Некоторые из них могут быть использованы в качестве эффективных (повышающих эластичность, прочность, тепло- и термостойкость) модифицирующих добавок эпоксидных композиций [53].

В ряде японских патентов [54—58, 60] сообщается о получении полиамидных волокон с повышенной тепло-, термо- и светостойкостью, а также с улучшенной окрашиваемостью, путем добавок в традиционные волокнообразующие полимеры (типа анида) различных производных *симм*-триамина. В патентах [59, 61, 62] описаны способы получения тепло- и огнестойких полиамидных композиций (в том числе окрашенных), нашедших применение в качестве антипиреновых добавок и красителей электроизоляционных материалов.

Ароматические симм-триазиносодержащие полицианамиды, обладающие термостойкостью порядка 440—500°, получены Коршаком и др. [63] реакцией полициклотримеризации олигоамидо-*бис*(цианамидов).

3. Полиангидриды

Полиангидриды, содержащие *симм*-триазиновый цикл в главной полимерной цепи, впервые описаны авторами [64]. Синтез таких полиангидридов осуществляли полиангидридизацией в две стадии:



Полученные полиангидриды представляют собой сравнительно низкомолекулярные ($[\eta] = 0,13—0,17 \text{ дл/г}$) различных оттенков коричневого цвета порошки, растворимые в сильно полярных органических растворителях с т. разм. 160—290°.

Позднее [65] в аналогичных условиях синтезирован также ряд полиангидридов на основе 2-замещенных 4,6-*бис*-(*n*-карбоксифенокси)-*симм*-триазинов; они имеют т. разм. 145—275°. По данным ТГА, такие полиангидриды более термостойки по сравнению с полиангидридами на основе диглицил-*симм*-триазинов.

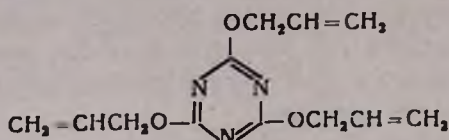
В [26, 66] показано, что *симм*-триазиносодержащие полиангидриды и полупродукты их синтеза (смешанные ангидриды) являются эффективными отвердителями-модификаторами эпоксидиановых смол. Некоторые из них нашли применение в получении высокотеплостойких эпоксидных композиций, превосходящих по физико-механическим свойствам традиционные композиции на основе эпоксидных смол и фталевого ангидрида [66, 67].

Полимеризационные политриазины

При использовании в качестве исходных мономеров производных ЦУК и ее хлорангидрида, содержащих ненасыщенные (преимущественно двойные) связи, реакцией радикальной полимеризации получают полимеризационные политриазины. В последнее десятилетие опубликован ряд интересных работ, посвященных синтезу, исследованию свойств и возможностей практического использования таких полимеров [68—110].

1. Гомополимеры

Широкое применение в синтезе полимеризационных политриазиннов нашел триаллиловый эфир циануровой кислоты (ТАЦ)



особенности полимеризации которого описаны в [68—75].

Гилхем и Менцзер [68, 69] показали, что при термической полимеризации ТАЦ (280—580°K) с увеличением плотности шивков процесс полимеризации замедляется, в результате чего исчерпывающей реализации двойных связей достичь не удастся. К аналогичным выводам пришли также Балицкая и др. [70, 71]. Отмечается также [69, 72, 74, 75], что при глубоких степенях превращений и с повышением температуры процесса наблюдается изомеризация структуры ТАЦ в триаллилизациануратную. Сообщается о возможности полимеризации ТАЦ при действии ультрафиолетового излучения [73]; при этом образуется твердый, устойчивый к окислению полимер.

Авторы работ [76, 77] полимеризацией ТАЦ в массе в условиях всестороннего сжатия под давлением 40—50 атм получили монолитные прозрачные образцы полимеров, которые при нагревании на воздухе теряют 10% массы при 355°. Такая же потеря массы у полимера ТАЦ, полученного в массе без давления, наблюдается при 310°. Изучение строения полученных образцов полимеров показало, что при полимеризации без давления происходит изомеризация триазинового цикла, чего не наблюдается при проведении процесса под давлением.

Кава и др. [78] изучили радикальную полимеризацию 2-(*n*-винилфенил)-4,6-диамино-*симм*-триазинов в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты в растворе ДМФА и ДМСО и получили ряд растворимых политриазинов с выходом 73—91% и $[\eta]=0,26\text{—}0,325$ дл/г. Термостойкость этих полимеров высокая: при нагревании на воздухе они теряют 10 и 15% веса при 375 и 400°, соответственно.

Авторы [79] установили, что при УФ облучении моностирилтриазинов в растворе в толуоле наблюдается образование димеров циклобутановой структуры, а дистирилтриазинов—олигомеров, содержащих триазиновые и циклобутановые кольца.

Исследованию процессов радикальной полимеризации различных 6-изопропенил-*симм*-триазинов посвящены работы Юки и др. [80—89]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована термодинамика полимеризации 2-замещенных 4-амино-6-изопропенил-*симм*-триазинов [80—83] в интервале 120—170°. Отмечается, что повышение температуры полимеризации снижает предельную конверсию, при этом удельная скорость полимеризации носит экстремальный характер. Исследована также сополимеризация 6-изопропенил-*симм*-триазинов со стиролом, определены константы сополимеризации, теплоты и энтропии плавления и полимеризации. Ряд работ [87—89] посвящен

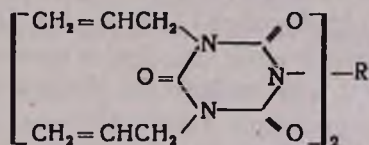
изучению инициированной γ -лучами постполимеризации 2-амино-4-N-метиланилино-6-изопропенил-симм триазины в условиях переохлажденной жидкости и в стеклообразном состоянии. Для некоторых изопропенил-симм-триазинов [84, 85] доказано существование α - и β -диморфных форм, сильно (на 16—27°) отличающихся значениями температур плавления.

Конденсацией тринатриевой соли изотиануровой кислоты и 1,4-дихлор-2-бутена в ДМФА получен термореактивный полимер, дальнейшая термическая полимеризация которого при 120—220° приводит к полимеру трехмерной структуры, устойчивому к концентрированным растворам минеральных кислот и щелочей с термостойкостью на воздухе 280° [90].

2. Сополимеры

Как и в случае гомополимеризации, сополимеризация непредельных производных симм-триазины, содержащих две и более изолированных ненасыщенных связей, с другими мономерами приводит к образованию неплавких и нерастворимых продуктов трехмерного строения. Однако сравнительно недавно появились сообщения о возможности (вопреки установившемуся мнению) получения сополимеров, не обладающих жесткой структурой на основе ди- и даже тетрафункциональных триазиновых мономеров.

Так, Федоренко и др. [91] синтезировали новые производные изотиануровой кислоты формулы



и показали, что они не приводят при модификации ими к полимерам трехмерного строения. Такие соединения хорошо совмещаются с виниловыми мономерами, придавая сополимерным изделиям высокую термостойкость, ударную прочность, масло- и светостойкость. В другой работе [92] сообщается, что сополимеризация алкилдиаллилизотиануратов с метилметакрилатом протекает с участием одной двойной связи диаллилового мономера. Вторая двойная связь вовлекается в реакцию в незначительной степени. Сообщается также [93] о возможности синтеза растворимого сополимера хлоропрена и диаллилового эфира 2-пиперидил-4,6-диглицил-симм-триазины. Но такие сообщения единичны. Практически все описанные сополимеры на основе многофункциональных триазиносодержащих мономеров трехмерны.

Авторы [94] частичным аминоллизом триаллилцианурата синтезировали 2-амино-4,6-диаллилокси-симм-триазины, которые применили в качестве сшивающих агентов полимеров для повышения их стабильности при хранении. Интересные сополимеры звездообразного строения на основе триаллилцианурата получили авторы [95] и применили их для калибровки в гель-хроматографии.

Кутепов с сотр. [96] сополимеризацией акриловых эфиров триглицидилизоцианурата с виниловыми мономерами синтезировали трехмерные сополимеры с твердостью по Бринеллю 28---32 кг/мм² и температурой начала деформации около 320°. Они же [97] радикальной сополимеризацией ненасыщенных олигомеров *симм*-триамина с виниловыми мономерами получили сополимеры, способные отверждаться при 18—25°.

Трехмерного строения сополимеры, обладающие повышенной термостойкостью, синтезированы на основе диаллиловых эфиров 2-замещенных 4,6-диглицил-*симм*-триазинов [98]. При радикальной сополимеризации в массе и в растворе при 80° в присутствии перекиси бензоила с метилакрилатом и акрилонитрилом уже небольшие (порядка 0,1 моля) добавки указанных диэфиров приводят к образованию трехмеров. Полученные сополимеры обладают на 10—50° большей термостойкостью на воздухе по сравнению с гомополимерами акрилонитрила и метилакрилата.

Радикальной сополимеризацией 2-амино-4-анилино-6-*транс*-пропенил-*симм*-триамина со стиролом при 60° получен сополимер с $[\eta]$ 0,2 дл/г [99]. Константа сополимеризации производного триамина $g_2=0$, что указывает на отсутствие его гомополимеризации. Сшивающиеся сополимеры кислого и основного характера на основе сложных виниловых эфиров и ненасыщенных производных триамина нашли применение при получении лакокрасочных и нетканых материалов, клеев и композиций [100].

Окрашенные сополимеры стирола, акрилонитрила и аллилокси-производного триамина, содержащего в положении 2 триазинового цикла антрахинониламино группировку, описаны в [101, 102].

Для формирования акриловых волокон и пленок с повышенной размерной стабильностью и шелкоподобным грифом авторы [103, 104] использовали тройные сополимеры акрилонитрила, белка и мономеров ненасыщенного производного триамина.

В [105] описан синтез диаллиловых эфиров моноаминозамещенных *симм*-триазинов. Показано, что такие эфиры легко совместимы с полиолефинами, а при облучении электронами таких совмещенных смесей происходит «пришивание» диэфиров к полиолефинам. В полученных сополимерах триазиносодержащие структуры играют роль антиоксидантов; при этом сополимеры остаются стабильными даже после продолжительного вымывания метанолом, в то время как традиционные антиоксиданты в таких условиях полностью вымываются.

Авторы [93] синтезировали сополимер хлоропрена и диаллилового эфира триазиносодержащей дикислоты, на основе которого получили клей, пригодный для крепления резины к металлам, отличающийся повышенной термостойкостью. Резина на основе такого сополимера характеризуется повышенной прочностью, слабой набухаемостью в органических растворителях, в 2 раза меньшей усадкой и остаточным удлинением по сравнению с наиритом ПХК.

Вопросам модификации изделий из поливинилхлорида производными *симм*-триамина посвящен обзор [106] и работа советских авторов [107]. В [108, 109] сообщается об использовании различных производ-

ных симм-триазина и гексагидро-симм-триазина для получения устойчивых к термоокислительной деструкции и трудновоспламеняемых композиций на основе полипропилена, а также о получении мелкодисперсных вспенивающихся трудновоспламеняемых полимеров на основе стирола и производных триазина [110].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Усп. хим., 41, 117 (1972).
2. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. А. Панкратов, Усп. хим., 48, 148 (1979).
3. В. И. Мур, Усп. хим., 33, 182 (1964).
4. E. M. Smolin, L. Rappoport, s-Triazines and derivatives, N. Y., INC, 1959, p. 45.
5. А. К. Микитаев, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Л. Г. Захарченко, Вопросы физ. химии полимеров, Нальчик, 1972, № 1, с. 44.
6. Л. А. Королева, Л. А. Фоднилова, М. С. Акутин, ВМС, А15, 923 (1973).
7. G. Allen, A. G. Boos, Pol., 15, 56 (1974).
8. J. Economy, S. G. Cottis, B. Nowak, Пат. США 3772250 (1973); РЖХ, 20С451П (1974).
9. Швейц. пат. 598295 (1977); Бюлл. изобр. № 7, 218 (1978).
10. А. А. Алексеев, В. В. Киреев, Д. Ф. Кутепов, Деп. ВИНТИ № 2844—77 (1977).
11. Т. Н. Константинова, А. С. Драганов, С. В. Шопова, Докл. Болг. АН, 29, 1011 (1976).
12. Т. Н. Константинова, А. С. Драганов, В. Г. Борисова, Докл. Болг. АН, 29, 1015 (1976).
13. О. Ясунцузу, Яп. пат. 47867 (1972); РЖХ, 20С396П (1973).
14. И. Тацуо, Г. Хиро, В. Тецуюми, И. Яохинико, К. Тецухиро, Ц. Тацухи, О. Масамитсу, Пат. США 3700662 (1972); РЖХ, 19Н200П (1973).
15. K. Kitamura, M. Hiro, I. Sclnohara, J. Chem. Soc. Jap., № 12, 2434 (1973).
16. Пат. США 3705877 (1972); РЖХ, 20С471П (1973).
17. G. Tomoko, N. Masamitsu, O. Masao, Kobunshi Kagaku, 29, 946 (1972); РЖХ, 12С151 (1973).
18. К. А. Андрианов, В. В. Астахин, Д. С. Хасиева, Н. П. Гашикова, ВМС, А16, 2255 (1974).
19. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 259 (1976).
20. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
21. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 717 (1976).
22. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 30, 74 (1977).
23. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 30, 83 (1977).
24. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 30, 342 (1977).
25. В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, Тез. молодежной конф., посвященной 60-летию Великого Октября, Ереван, 1978, с. 93.
26. В. Н. Заплишный, Канд. дисс., Ереван, 1978.
27. С. А. Гласко, Д. Ф. Кутепов, Л. А. Денисова, Л. Л. Столярова, Авт. свид. СССР 326192 (1972); Бюлл. изобр., № 4, 77 (1972).
28. Д. Ф. Кутепов, С. А. Гласко, ВМС, 15Б, 203 (1975).
29. G. Thomas, L. I. Dantel, Пат. США 3737432 (1973); РЖХ, 6С413П (1974).
30. Д. Ф. Кутепов, Пласт. массы, № 12, 43 (1970).
31. Н. Н. Сакина, Д. Ф. Кутепов, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, № 102, 40 (1978).
32. Н. Н. Сакина, Д. Ф. Кутепов, ВМС, А19, 1892 (1977).
33. R. E. A. Winter, R. J. Kray, Пат. ФРГ 2038275 (1971); С. А. 74, 127005 (1971).
34. R. J. Kray, R. E. A. Winter, Пат. США 3666723 (1972); РЖХ, 4С370П (1973).
35. R. J. Kray, R. E. A. Winter, Пат. США 3803075 (1974); РЖХ 6С491П (1975).
36. В. И. Азаров, В. В. Фефилов, Б. П. Воробьев, Б. Н. Митюхин, Н. П. Анциферова, Т. В. Девдериани, Авт. свид. СССР 376406 (1973); Бюлл. изобр. № 17, 790 (1973).

37. Ю. А. Муравьев, В. Н. Клюев, Авт. свид. СССР 394399 (1973); Бюлл. изобр. № 34, 85 (1973).
38. Ф. Акио, С. Акира, С. Акио, Х. Исаму, Я. Кацутоси, Яп. пат. 4832788 (1973); РЖХ, 15С413П (1974).
39. Т. Unishi, А. Yuuki, К. Araki, I. Honda, J. Synth. Org. Chem. Jap., 31, 161 (1973).
40. Т. Unishi, S. Kashiuchi, К. Araki, I. Honda, Kogyo Kagaku Zasshi, 74, 121 (1971).
41. Р. О. Gervasi, S. Petris, D. Lupinacci, Eur. Polym. J., 11, 233 (1975).
42. М. Rio, I. Behnke, Пат. ФРГ 2326473 (1974); РЖХ, 16С303П (1975).
43. О. Такао, Т. Сюньити, К. Макао, Яп. пат. 3747 (1972); РЖХ, 6С364П (1973).
44. М. С. Millot, J. Lezec, R. Audebert, C. Qulvoron, Bull. soc. chim. Fr., 5, 1380 (1975).
45. К. Юкиеси, Э. Юмио, И. Дзедзи, М. Гофу, Яп. пат. 4930712 (1974); РЖХ, 8С348П (1975).
46. Т. Ryoze, U. Terunobu, Н. Itaru, К. Toshio, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 1785 (1977).
47. Ю. Г. Воробьев, Р. П. Смирнов, А. А. Берлин, З. К. Тимохина, Авт. свид. СССР 527451 (1976); Бюлл. изобр. № 33, 78 (1976).
48. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 597 (1976).
49. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 963 (1976).
50. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Э. Б. Бохан, Арм. хим. ж., 30, 337 (1977).
51. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 30, 1016 (1977).
52. И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, В. Г. Харатян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 33, 662 (1980).
53. И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, Пласт. массы, № 2, 57 (1981).
54. J. D. Garforth, Пат. США 3622543 (1971); РЖХ, 13С1182П (1974).
55. К. Chitnura, К. Ито, S. Takajime, М. Катате, Яп. пат. 7127678 (1971); С. А., 77, 36201v (1971).
56. А. Saketa, Т. Nizoguchi, А. Sasaki, Яп. пат. 7127076 (1971); С. А., 77, 63209k (1971).
57. Н. Kimura, А. Furuschima, Т. Tanijikhi, К. Kuto, Яп. пат. 7118666 (1977); С. А., 77, 21427z (1971).
58. А. Сакада, А. Сааки, Яп. пат. 5027492 (1975); РЖХ, 20С386П (1976).
59. А. Судзуки, С. Осава, Яп. пат. 492355 (1974); РЖХ, 20С476П (1974).
60. Ю. Кавахара, Ю. Эндо, Д. Ибата, Г. Мацумото, Яп. пат. 4930712 (1974); РЖХ, 8С348П (1975).
- РЖХ, 8С348П (1975).
61. М. Исими, К. Таканосэ, Т. Судзуки, Яп. пат. 515678 (1976); РЖХ, 2С325П (1977).
62. К. Миёси, Ю. Омура, Яп. пат. 53125459 (1978); РЖХ, 18Т135П (1979).
63. В. В. Коршах, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Д. Ф. Кутепов, Л. С. Выгодский, Т. Н. Щукуров, Г. С. Гурович, Авт. свид. СССР 702034 (1979); Бюлл. изобр. № 45, 110 (1979).
64. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 29, 1043 (1976).
65. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 31, 267 (1978).
66. И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, И. А. Исаков, Г. М. Погосян, Пласт. массы, № 6, 56 (1980).
67. И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Г. М. Погосян, В. А. Даниелян, Ф. С. Киоян, Арм. хим. ж., 34, 691 (1981).
68. J. K. Gillham, С. С. Mentzer, J. Appl. Pol. Sci., 17, 1143 (1973).
69. J. K. Gil lham, С. С. Mentzer, Soc. Plast., 18, 207 (1972).
70. Л. Г. Балицкая, С. В. Лаптий, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, Синтез и физ. химия полимеров, К., 1973, вып. 11, с. 129.
71. Л. Г. Балицкая, С. В. Лаптий, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, Укр. хим. ж., 39, 378 (1973).
72. Н. Voos, К. R. Hauschildt, Angew. makromol. chem., 25, 75 (1972).
73. G. L. Brande, Пат. США 3730951 (1972); Изобрет. за рубежом, № 8 (1973).
74. В. Н. Clampitt, D. E. German, J. R. Galli, J. Pol. Sci., 24, 5115 (1958).
75. J. K. Gillham, С. С. Mentzer, Pol. Prepr., 13, 247 (1972).

76. Л. К. Яралов, А. С. Маршалкович, Зав. лаб., 37, 247 (1971).
77. А. С. Маршалкович, Л. К. Яралов, Е. Е. Баскакова, Г. С. Ованесова, ВМС, 18Б, 327 (1974).
78. O. Kawas, K. Horiguchi, Bull. Chem. Soc. Jap., 48, 737 (1975).
79. G. H. Buehrer, R. Aeschbach, P. Tomistokles, T. Phillipou, J.-J. Parnaud, H. G. Eillas, Makromol. Chem., 157, 13 (1972).
80. Y. Yuki, M. Ocatani, Kobunshi Kagaku, 30, 275, 303 (1973); РЖХ, 24С180 (1973).
81. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 31, 67, 82 (1974); РЖХ, 16С128 (1974).
82. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 31, 750, 778 (1974); РЖХ, 12С129 (1975).
83. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 32, 97, 134 (1975); РЖХ, 16С151 (1975).
84. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 33, 303 (1976); РЖХ, 20С154 (1976).
85. Y. Yuki, M. Octani, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 33, 679 (1976); РЖХ, 13С125 (1977).
86. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 34, 173 (1977); РЖХ, 22С222 (1977).
87. Y. Yuki, T. Taika, K. Kawase, M. Nagano, Kobunshi Kagaku, 29, 939, 953 (1972); РЖХ, 12С124 (1973).
88. K. Kawase, Y. Yuki, T. Taika, M. Nagano, Repts. Govt. Ind. Res. Inst., Nagoya, 22, 367 (1973); РЖХ, 17С218 (1974).
89. Y. Yuki, Hirabagashi, K. Kawase, T. Taika, Kobunshi ronbunshu, 34, 143 (1977); РЖХ 23С197 (1977).
90. Г. Т. Есаян, Г. М. Погосян, Л. А. Нерсисян, С. Л. Закоян, В. Н. Заплишний, Г. А. Исаян, Авт. свид. СССР 709635 (1980); Бюлл. изобр. № 2, 126 (1980).
91. В. П. Федоренко, Г. А. Чернышская, В. А. Жилина, К. А. Корнев, Синтез и физ. химия полимеров, К., 1972, вып. 10, с. 15.
92. С. К. Захаров, К. К. Хоменкова, Л. Г. Балицкая, Е. В. Кувшинский, Синтез и физ. химия полимеров, К., вып. 20, 1977, с. 40.
93. В. Н. Заплишний, Г. М. Погосян, В. Г. Покрикан, Кауч. и рез., № 6, 33 (1979).
94. H. Ahne, R. Wiedenmann, W. Kleeberg, Kautsch. und Gummi Kunstst., 28, 135 (1975).
95. I. Kojl, F. Takashi, K. Toshito, Pol. J., 7, 570 (1975).
96. Л. Н. Борисова, В. К. Скубин, Д. Ф. Кутепов, Авт. свид. СССР 477164 (1975); Бюлл. изобр. № 26, 67 (1975).
97. Л. Н. Борисова, Д. Ф. Кутепов, В. К. Скубин, Авт. свид. СССР 513986 (1976); Бюлл. изобр., № 18, 75 (1976).
98. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишний, Н. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 30 190 (1977).
99. Y. Yuki, T. Oouchi, Kobunshi ronbunshu, 33, 519 (1976).
100. H. Brsbtz, D. Wiest, D. Gorset, Пат. ФРГ 2441892 (1976); РЖХ, 5С303П (1977).
101. Т. Константинова, Х. Константинов, А. Драганов, В. Кабаиванов, Годишник Высшего хим. технол. инстит., София, 20, 49 (1974).
102. Т. Константинова, А. Драганов, С. Манова, Годишник высш. хим. технол. инстит., София, 20, 275 (1974).
103. А. Ямамото, К. Никаожи, К. Оохара, З. Момияма, Н. Мураками, А. Томита, Пат. США 3759849 (1973); РЖХ, 17С1350П (1974).
104. А. Ямамото, К. Накаодзи, К. Оохара, Д. Момияма, А. Томита, М. Идати, Яп. пат. 10278 (1972); РЖХ, 8С1124П (1973).
105. W. Gentzkow, R. Wiedenmann, Angev. Makromol. Chem., 62, 33 (1977).
106. Y. Nakamura, Jap. Chem. Fibres. Mon., 28, 58 (1975); РЖХ, 5С327 (1976).
107. В. Н. Дакин, Э. С. Егорова, Р. С. Барштейн, Л. В. Рыжакова, В. Л. Карлов, Пласт. массы, № 5, 18 (1973).
108. J. Osawa, Seng Ng Mok, Y. Ogiwara, Y. Oto, K. Matsui, J. Appl. Pol. Sci., 17, 929 (1973).
109. K.-H. Wegleitner, W. Müller, F. Weinrotter, Пат. ФРГ 2424410 (1975); РЖХ, 13Т119П (1976).
110. Y. Mixtch, H. Yastrow, Пат. ФРГ 2807710 (1979); РЖХ, 11С300П (1980).