

УДК 547.563.1 : 542.952.6

ВИНИЛФЕНОЛЫ, ОЛИГОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

*Байрамов М. Р., Алиев С. М., Сергеев В. А.,
Шитиков В. К., Алиева С. Г.*

В обзоре рассмотрены методы синтеза алкенилфенолов и их производных, у которых этиленовая связь сопряжена с бензольным ядром; приведены данные о полимеризации, сополимеризации и поликонденсации этих соединений, а также о областях применения полимерных материалов на их основе.

Библиография — 189 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1898
II. Синтез винилфенолов	1899
III. Синтез эфиров винилфенолов	1905
IV. Олигомеризация, полимеризация и сополимеризация винилфенолов и их производных	1908
V. Поликонденсация винилфенолов с альдегидами	1915

I. ВВЕДЕНИЕ

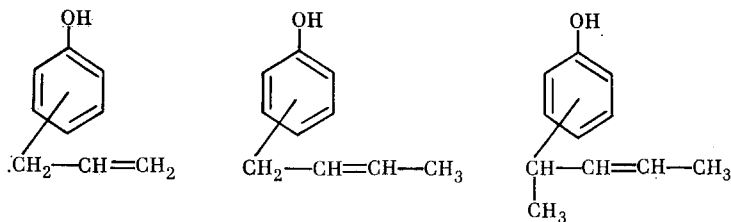
Интерес к химии алкенилфенолов обусловлен тем, что в их структуре содержатся функциональные группы различной природы, и известными методами олигомеризации, полимеризации, сополимеризации и поликонденсации могут быть получены реакционноспособные олигомеры, полимеры и сополимеры, склонные к дальнейшим химическим превращениям, особенно на стадии формирования материалов; при их переработке не наблюдается выделения летучих продуктов. Такой подход к получению полимеров является весьма ценным для получения материалов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации (термо- и теплоустойкие пластики, полимеры трехмерного строения и т. п.).

Алкенилфенолы представляют также самостоятельный интерес для химической модификации промышленных полимеров в процессе их синтеза и переработки.

Олигомеры, полимеры и сополимеры винилфенолов используются для изготовления эпоксидных смол, в термопластичных и термореактивных композициях, в клеях, в производстве слоистых пластиков, пресспорошков и лаков, литых изделий и адгезивов, в производстве слоистых электроизоляционных материалов, в качестве антиоксидантов для каучуков, смол и масел и т. д.

Алкенилфенолы, с точки зрения их реакционной способности в реакциях олигомеризации, полимеризации и сополимеризации, могут быть разделены на две основные группы.

К первой группе относятся алкенилфенолы, у которых этиленовая связь алкенильной группы не сопряжена с фенольным ядром, например:

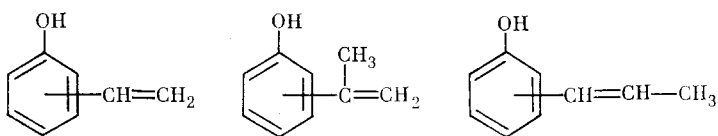


Синтез алкенилфенолов указанного ряда осуществляют взаимодействием фенола или алкилфенола с аллил- и метилаллилгалогенидами или соот-

ветствующими спиртами, с сопряженными и несопряженными диенами в присутствии различных катализаторов [1].

Хотя алкенилфенолы данного типа могут быть синтезированы сравнительно легко, они не получили широкого применения в синтезах олигомеров и полимеров в связи с малой реакционной способностью аллильной группы в реакциях полиприсоединения. Поэтому в настоящем обзоре мы не рассматриваем алкенилфенолы такого типа.

Ко второй группе относятся алкенилфенолы, у которых этиленовая связь алкенильной группы сопряжена с бензольным ядром. Типичными представителями этого ряда служат винил-, изопропенил- и пропенилфенолы:



Кратная связь алкенилфенолов этого ряда имеет высокую реакционную способность (особенно, у винилфенола). Это осложняет их синтез и выделение в чистом виде.

Винил- и изопропенилфенолы применяют для синтеза различных реакционноспособных олигомеров и модификации полимеров, выпускаемых промышленностью. Интерес к винилфенолам за последние годы сильно возрос. Об этом свидетельствуют многочисленные публикации, главным образом, патентного характера (особенно в Японии, ФРГ, США, СССР, Англии и др.).

В настоящем обзоре впервые обобщены и систематизированы имеющиеся в литературе данные по методам синтеза, свойствам и областям практического использования винилфенолов, олигомеров и полимеров на их основе.

II. СИНТЕЗ ВИНИЛФЕНОЛОВ

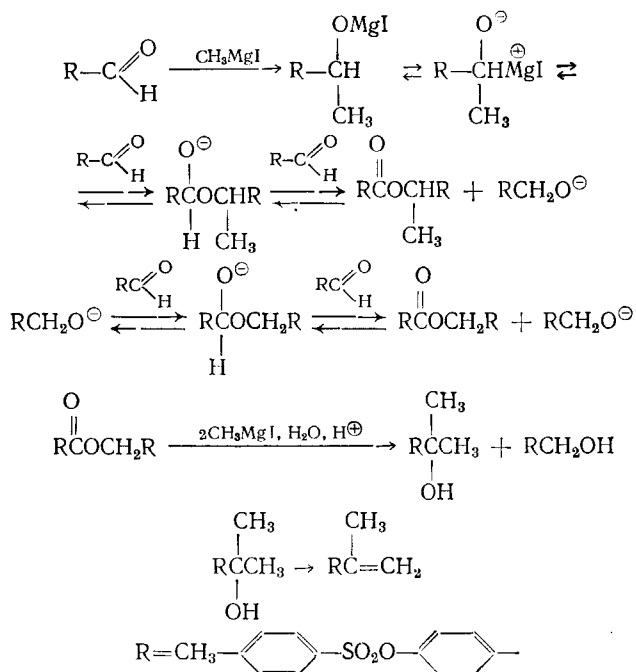
Еще в 1931 г. было показано, что *o*-винилфенол может быть получен конденсацией фенола с окисью этилена, этиленхлоргидрином [2] или винилацетатом [3] с последующей дегидратацией образующегося 2-феноксипропилового спирта или перегруппировкой винилфенилового эфира. Однако получить винилфенол в этих условиях практически трудно [4—6]. Реакцией *n*-гидроксibenзальдегида с CH_3MgI синтезирован спирт, который легко дегидратируется в *n*-винилфенол [7].

Дегидратацией *m*-гидроксифенилметилкарбинола при 300°С на активированной окиси алюминия можно получать *m*-винилфенол (выход 50%). Однако исходный спирт труднодоступен [8].

В 1960 г. был предложен [9, 10] способ получения *n*-винилфенола крекингом 1,1-бис-(4-гидроксифенил)этана в присутствии алюмосиликатных катализаторов при температуре 550—560°С (выход 60%). Аналогично, *o*-винилфенол получается пиролизом 2,4-диметил-бензо-1,3-диоксана при 400—450°С [11]. Пиролитические методы получения винилфенолов привлекают к себе внимание простотой выполнения и многообразием исходных соединений. Так, *o*-винилфенол может быть получен пиролизом циклооктатриен-1,3,5-она-7 и продукта его облучения — *цис*-бицикло[4,2,0]октадиен-4,7-она-2 [12]. В процессе пиролиза, наряду с целевым продуктом, образуются также бензол и ацетон. Крекинг 1,1-бис-(4-гидрокси-5-метилфенил)этана приводит к 2-метил-4-винилфенолу [9]. Как *n*-винилфенол, так и 2-метил-4-винилфенол, синтезированные этим способом, при стоянии на воздухе легко полимеризовались. Позже указанная реакция была осуществлена в присутствии оксидов железа, марганца, кобальта, меди, тория, сурьмы, ванадия, олова, молибдена и вольфрама. В качестве промоторов были использованы Na_2CO_3 , MgO , CaO , BaO , Cr_2O_3 . На железохромовых катализаторах, промотированных K_2CO_3 , достигается высокая конверсия сырья (92—

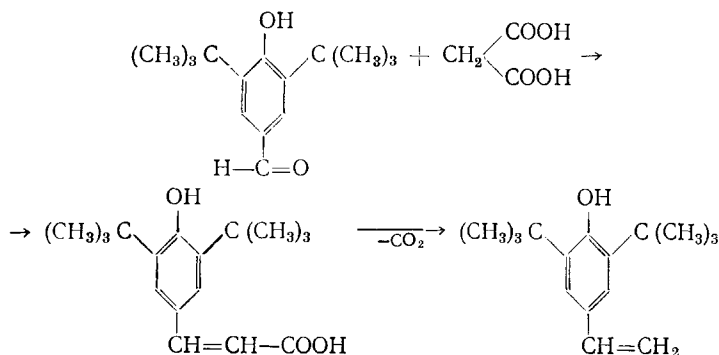
94%), при высокой селективности образования *n*-винилфенола (85—89%) [13].

Интересно отметить, что магнийорганический синтез винилфенола не всегда приводит к желаемым результатам. Например, при попытке получения *n*-винилфенола взаимодействием 4-(4-CH₃C₆H₄SO₂O)C₆H₄CHO с CH₃MgI вместо ожидаемого продукта получен *n*-изопропенилфенол [14], вероятно, в соответствии со следующей схемой:

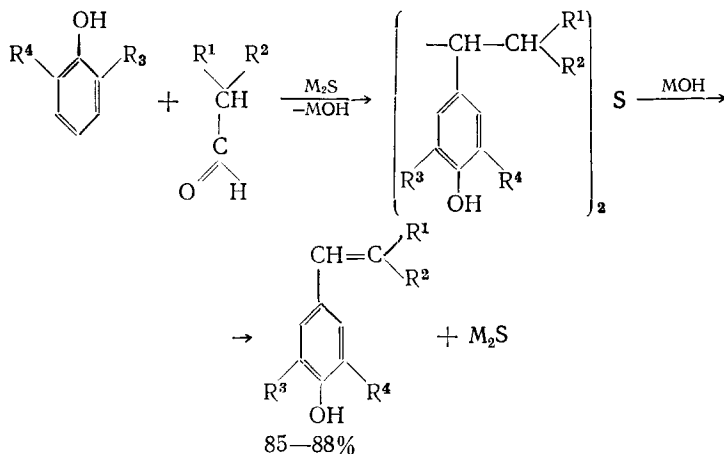


Выделение винилфенолов в чистом виде из продуктов дегидрирования этилфенолов и крекинга 1,1-бис-(4-гидроксифенил)этана представляет значительные трудности. Для предотвращения осмоления рекомендуют разбавлять винилфенолы равным объемом этиленгликоля [15], а для очистки винилфенолов от примесей фенола, этилфенолов, углеводородов и полимеров винилфенола используют контактные противоточные аппараты с водно-щелочными растворами и несмешивающимися с водой органическими растворителями [16].

Некоторые методы синтеза винилфенолов (декарбоксилирование соответствующих гидроксикоричных кислот, дегидратация гидроксифенилметилкарбинолов, пиролиз 2,4-диметилбензо-1,3-диоксана и др.) описаны в монографии [17]. Однако эти методы из-за труднодоступности исходного сырья используются лишь для лабораторных целей. Например, в работе [18] описан синтез 2,6-ди-*трет*-бутил-4-винилфенола конденсацией 2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегида с малоновой кислотой с последующим декарбоксилированием полученной замещенной коричной кислоты:



2,6-Ди-*трет*-бутил-4-винилфенол и его β -алкиламещенные производные можно также получать [19] конденсацией 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с альдегидами в присутствии сульфида щелочного металла с последующим разложением продукта реакции по схеме:

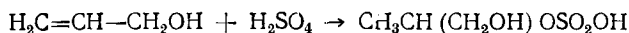


M — щелочные металлы; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}$; $\text{R}^3, \text{R}^4 = \text{трет-C}_4\text{H}_9$ и др.

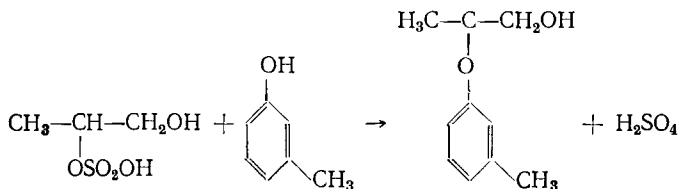
Самостоятельный интерес представляют методы синтеза изопропенилфенолов. Разработке методов их получения в литературе уделено значительное внимание. Наибольший интерес (по литературным данным) представляют каталитическое разложение дифенилолпропана, алкилирование фенолов гомологами ацетилена, дегидрирование алкилфенолов и др.

Перегруппировка изопропениловых эфиров гидроксиароматических соединений приводит к *о*-изопропенилфенолам. Реакция протекает в присутствии 10%-ной серной кислоты в ледяной уксусной кислоте [20]. Исходные эфиры могут быть получены либо обработкой бромистого изопропенила соответствующим фенолятом калия, либо из фенола и аллилового спирта. В последнем случае изопропениловые эфиры можно не выделять и для получения *о*-изопропенилфенолов сразу использовать смесь аллилового спирта и гидроксиароматического соединения.

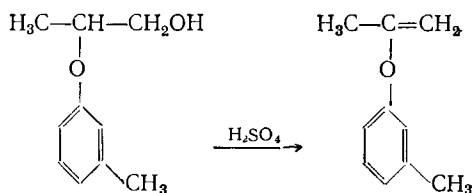
Схему получения изопропенилзамещенных фенолов, в частности, 3-метил-6-изопропенилфенола из *м*-крезола и аллилового спирта под действием концентрированной серной кислоты, можно представить следующим образом [3, 20]: а) присоединение серной кислоты к аллиловому спирту с образованием 1-гидроксиметилэтилсерной кислоты:



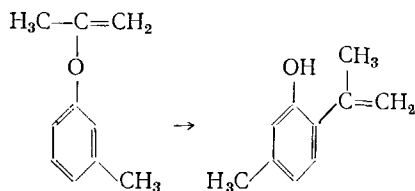
б) взаимодействие 1-гидроксиметилэтилсерной кислоты с *м*-крезолом:



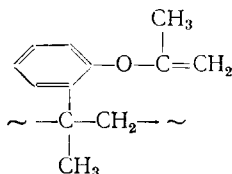
в) дегидратация полученного эфира под действием концентрированной серной кислоты:



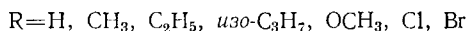
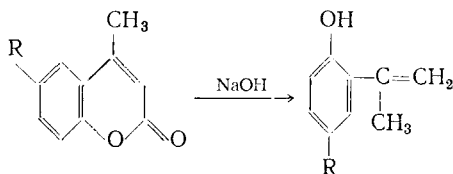
г) перегруппировка непредельного эфира в 3-метил-6-изопропенилфенол:



При взаимодействии фенола с метилацетиленом в присутствии едкого кали [21] в качестве основного продукта был выделен изопропенилфениловый эфир с выходом 57%. Кроме того, получены также изопропениловый эфир *o*-изопропенилфенола и продукты его тримеризации (с молекулярной массой ~ 500), отвечающие общей формуле:



Наконец, *o*-изопропенилфенол и его замещенные в ядре производные могут быть получены превращением 4-метилкумарина и его производных, представляющих собой внутримолекулярные сложные эфиры фенолов [22]:



n-Изопропенилфенолы обычно не получают из алкениловых эфиров гидроксиароматических соединений; для их получения используют другие реакции и, в первую очередь, разложение дифенилолпропана. Обычно изопропенилфенолы всегда образуются в небольших количествах (до 3%) в качестве побочных продуктов в производстве дифенилолпропана (бис-фенол-А), в основе которого лежит конденсация фенола с ацетоном в присутствии кислотных или щелочных катализаторов [23]. В литературе высказаны предположения [24, 25], что *n*-изопропенилфенол является промежуточным продуктом в процессе конденсации фенола с ацетоном в указанных условиях. Действительно, была показана возможность получения дифенилолпропана из *n*-изопропенилфенола в присутствии кислотных или щелочных катализаторов [26—28].

При исследовании термического разложения соединений ди-(гидроксифенил)метанового ряда было показано [24], что из одного моля исходного продукта получается один моль фенола, $\sim 0,5$ моля алкилфенола и смолообразные вещества. Перегонкой при атмосферном давлении из дифенилолпропана был получен с выходом около 80% дистиллат, состоящий из фенола, *n*-изопропилфенола и смолообразных продуктов. Распад дифенилолпропана, по мнению авторов [24], протекает сначала с образованием фенола и *n*-изопропенилфенола с последующим его диспропорционированием в *n*-изопропилфенол и обедненные водородом смолистые вещества. Механизм диспропорционирования не доказан [25].

Разложение дифенилолпропана при 100°C в присутствии концентрированной соляной кислоты приводит к смеси сложного состава, состоящей из фенола, насыщенных димеров *n*-изопропенилфенола и смолистых продуктов. Мономерный *n*-изопропенилфенол при этом не обнаружен [24].

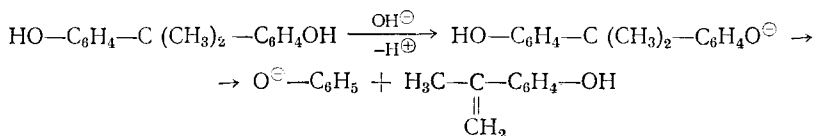
Разложение дифенилолпропана в проточном реакторе в присутствии алюмосиликатного катализатора при температуре 550°С и времени контактирования 0,03 с (разбавитель — водяной пар) приводит к получению *n*-изопропенилфенола и фенола [9]. Однако из-за побочных реакций диспропорционирования и изомеризации выход целевого продукта не превышает ~46%.

Таким образом, применение кислотных катализаторов при крекинге дифенилолпропана способствует осмолению продуктов крекинга, тем самым снижая выход *n*-изопропенилфенола. При крекинге дифенилолпропана в присутствии щелочей такие побочные реакции, как диспропорционирование и олигомеризация изопропенилфенолов, протекают в значительно меньшей степени. Увеличению выхода *n*-изопропенилфенола в этих условиях способствует применение вакуума и непрерывное удаление продуктов крекинга из реакционной зоны.

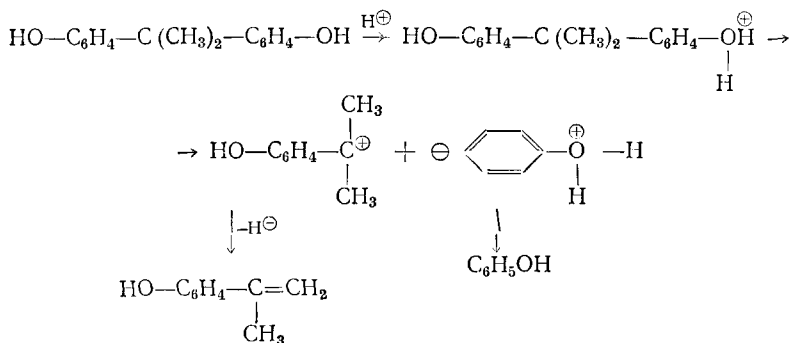
Разложение дифенилолпропана и его 2-алкилпроизводных при 170—235°С в вакууме (2—10 мм рт. ст.) в токе азота и без него в присутствии NaOH, Na₂CO₃ или CH₃COONa с одновременной отгонкой продуктов разложения [29—31] приводит, главным образом, к фенолу и *n*-изопропенилфенолу; выход последнего — 90—98% от теоретического.

Крекинг дифенилолпропана в присутствии гидроокиси натрия рекомендуется проводить при температуре 120—180°С и остаточном давлении 4 мм рт. ст. с двухразовой подачей щелочи [32]. В этом случае, наряду с фенолом и *n*-изопропенилфенолом образуется до 4% димера и тримера *n*-изопропенилфенола.

Облегчение крекинга дифенилолпропана в присутствии щелочных и кислотных катализаторов объясняется различным образом [27]. Под действием щелочи гидроксильная группа одного из фенольных ядер образует анион *бис*-фенола. При этом в гидроксифенильном кольце происходит перераспределение π -электронов, вследствие чего связь центрального атома углерода со вторым гидроксифенильным кольцом нарушается и происходит разрыв этой связи:



При использовании кислот связь между центральным углеродным атомом и гидроксифенильным ядром ослабляется за счет присоединения протона к одной из OH-групп, вследствие чего и происходит расщепление. Образовавшиеся ионы стабилизируются, превращаясь соответственно в *n*-изопропенилфенол и фенол.



Для получения *n*-изопропенилфенола можно также использовать и побочные продукты производства дифенилолпропана [33], однако при их термоллизе выход целевого продукта невелик. Интересен способ получения изопропенилфенола [34] термическим разложением олигомеров *n*-изопропенилфенола при непрерывном введении их в инертный органический растворитель, нагретый до 150—250°С, при давлении 10—100 мм рт. ст. По этому способу получают *n*-изопропенилфенол с выходом

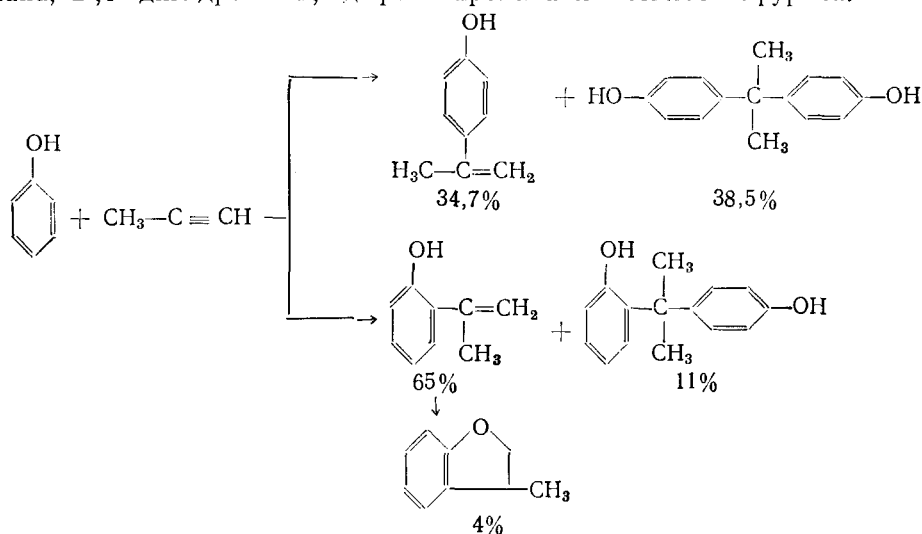
98% и содержанием чистого продукта 94,1%. Аналогично протекает и жидкофазный крекинг *бис*-(4-гидроксифенил)алканов или *бис*-(4-гидроксифенил)циклоалканов в присутствии основного катализатора [35].

В целях предотвращения димеризации *n*-изопропенилфенола рекомендуется пары продуктов крекинга дифенилолпропана орошать полярным растворителем, например, одно-, двухатомными спиртами; *n*-изопропенилфенол выделяют разбавлением спиртового раствора водой [36].

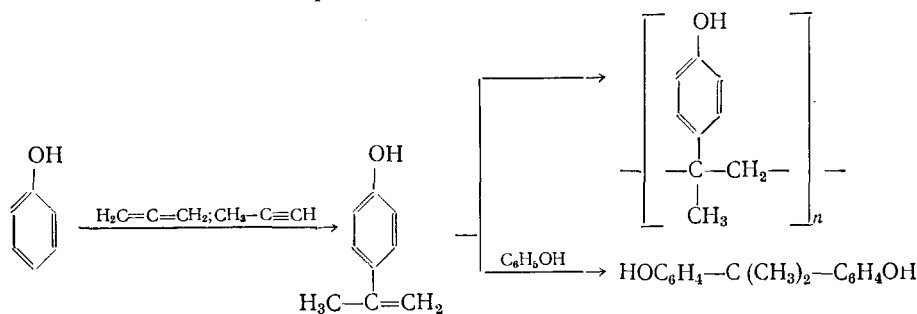
В целом крекинг *бис*-(гидроксифенил)пропана в присутствии щелочей [26, 29—31] обеспечивает достаточно высокий выход (~90—98%) целевого продукта — *n*-изопропенилфенола и его 2-алкилпроизводного. Однако недостаток этого способа, прежде всего, заключается в применении в качестве сырья чистого дифенилолпропана, являющегося в настоящее время достаточно дорогим и дефицитным мономером, применяемым в производстве эпоксидных смол. Высокая стоимость дифенилолпропана обусловлена сложностью технологии выделения чистого *бис*-(гидроксифенил)пропана из продуктов конденсации и трудоемкой утилизацией образующихся отходов.

Все это делает рассматриваемый способ получения изопропенилфенола дорогим, хотя в ряде случаев, несмотря на экономическую неоправданность, он все же применяется для получения технически важного продукта — *n*-изопропенилфенола.

Следующая группа методов, позволяющих получать изопропенилфенолы, основана на алкилировании гидроксиароматических соединений замещенными ацетиленами [37]. Так, алкилирование фенола метилацетиленом, фенилацетиленом, *трет*-бутилацетиленом приводит к желаемым соединениям. В случае метилацетилена реакция протекает с образованием *n*- и *о*-изопропенилфенолов, 2,2-*бис*-(4-гидроксифенил)пропана, 2',4''-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и метилбензофурана:



Следует отметить, что *n*-изопропенилфенол образуется также в качестве промежуточного продукта при синтезе *бис*-(гидроксифенил)пропана взаимодействием фенола с алленом или метилацетиленом [38]:



Из других представляющих промышленный интерес способов получения винил- и изопропенилфенолов можно отметить алкилирование фенола этиленом и пропиленом, с последующим дегидрированием этил- и изопропилфенолов. В работе [39] показаны результаты исследования реакции алкилирования фенола этиленом и пропиленом над алюмосиликатами; полученные смеси изомеров этил- и изопропилфенолов дегидрировали в присутствии катализатора «стирол-контакт» (ZnO —79,5%, MgO —5,5%, Al_2O_3 —5%, CaO —5%, K_2SO_4 —2,5%, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ —2,5%). Дегидрирование этилфенолов в этом случае сопровождалось значительным коксо- и газообразованием; выход винилфенолов невелик, выделение их в чистом виде затруднено из-за осмоления. Аналогично протекает и дегидрирование смеси изомерных изопропилфенолов.

При дегидрировании *m*- и *n*-изомеров этил- и изопропилфенолов в присутствии Cr-Al и окислов Mg , Fe , Cu , K , Cr , Sn в интервале температур 400—700°С образуются алкенилфенолы с выходом ~48—56% [6, 40, 41]. При дегидрировании изопропилфенолов на таких катализаторах, как меднохромовый № 4, окисный № 40, «стирол-контакт», «R-1», без разбавителя и с разбавителем (CO_2 , H_2O) при температуре 495—620°С и атмосферном давлении [39, 42—45] с удовлетворительными выходами образуются изопропенилфенолы.

В случае применения в качестве катализатора Fe_2O_3 , промотированного K_2O как на носителе (оксидах щелочноземельных металлов), так и без носителя, при температуре 525°С и объемной скорости 0,3 ч⁻¹ конверсия *n*-этилфенола составляет 8%, а селективность образования *n*-винилфенола достигает 85% [46].

Низкий выход продуктов, усиленный крекинг, осмоление исходных алкилфенолов, быстрое коксование катализатора оказались серьезными препятствиями на пути дальнейшей разработки этого весьма заманчивого, на первый взгляд, способа получения винил- и изопропенилфенолов. Кроме того, применение смеси изомеров исходных алкилфенолов приводило к образованию весьма сложной смеси продуктов их дегидрирования, крекинга, олигомеризации, что затрудняло выделение из этой смеси чистых изомеров винил- и изопропенилфенолов.

В литературе описаны также и другие способы получения алкенилфенолов. Так, например, взаимодействием 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил- α -бромизопропилкетона с едким натром в спиртовом растворе был получен с выходом 70% 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропенилфенол [47]. Предложен способ получения *m*-изопропенилфенола кислотным разложением гидроперекиси диизопропилбензола с последующей нейтрализацией реакционной смеси и дистилляцией в присутствии щелочи (рН до 9) [48].

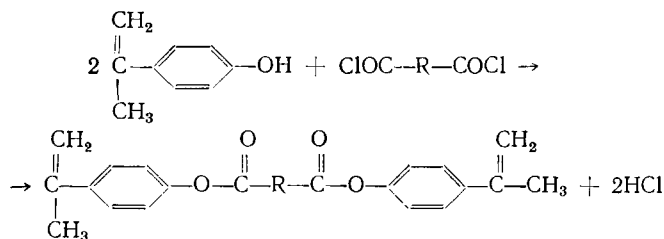
Таким образом, можно сделать заключение, что с точки зрения перспективности использования определенный интерес представляет метод дегидрирования алкилфенолов. Однако отсутствие эффективных катализаторов не дает возможности широко использовать этот метод на практике. Наиболее приемлемым в настоящее время является, на наш взгляд, метод, основанный на каталитическом крекинге дифенилолпропана. При этом выход целевого продукта — *n*-изопропенилфенола достигает 96% и выше, а образующийся в качестве побочного продукта фенол используют для получения исходного дифенилолпропана.

III. СИНТЕЗ ЭФИРОВ ВИНИЛФЕНОЛОВ

Наличие фенольного гидроксила в молекуле винилфенолов замедляет их радикальную полимеризацию по сравнению со стиролом. При переходе к их эфирам полимеризационная способность этиленовой связи существенно увеличивается. Различие в реакционной способности этиленовой и эфирной групп позволяет осуществлять олигомеризацию или полимеризацию эфиров винилфенолов строго по этиленовой группе, не затрагивая менее реакционноспособные центры, которые, будучи в составе олигомеров или полимеров, способны далее участвовать в поли-

мераналогичных превращениях, придавая конечному полимерному продукту новые практически важные свойства.

В литературе имеются ограниченные сведения, главным образом, патентного характера, о синтезе некоторых представителей простых и сложных эфиров винил- и изопропенилфенолов. Реакционноспособные мономеры, содержащие в молекуле две изопропенильные группы, были получены [49] с выходом до 80% взаимодействием *n*-изопропенилфенола с дихлорангидридами двухосновных кислот (угольной, адипиновой, терефталевой, фумаровой и др.) в присутствии оснований по схеме:



Синтез *n*-изопропенилфеноловых эфиров уксусной, пропионовой, бензойной, диэтилфосфорной, акриловой кислот, исходя из их хлорангидридов, как классический метод органической химии, в первую очередь, был использован для химической характеристики этих индивидуальных соединений [49—51]. Однако не менее удобно для получения *n*-изопропенилфенилацетата ацилировать димер или тример *n*-изопропенилфенола уксусным ангидридом в присутствии кислотных катализаторов с дальнейшим термическим или каталитическим (SiO_2) разложением ди-, триацилпроизводных [52]. Исходные димеры и тримеры можно получить в процессе крекинга *бис*(гидроксифенил)пропана в присутствии щелочи. Из сложных эфиров *n*-винилфенола известен 4-винил-2,6-ди-*трет*-бутилфенилацетат [18, 53]. Известно также силилирование *n*-винилфенола триалкилгалогенсиланами [54] и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-винилфенола *N,N*-*бис*(триметилсилил)ацетамидом [18].

Описан [55] синтез 4,4'-*бис*-(*n*-изопропенилфеноксидифенилсульфо)на взаимодействием *n*-изопропенилфенола с 4,4'-дибромдифенилсульфоном в присутствии едкого натра при температуре 140° С. При этом выход целевого продукта составлял 98,5%. Простые эфиры *n*-винил- и *n*-изопропенилфенолов обычно получают взаимодействием их фенолятов с соответствующими галогенпроизводными [56, 57].

Методы получения глицидиловых эфиров винил- и изопропенилфенолов осложнены реакциями димеризации и полимеризации как исходных фенольных соединений, так и их глицидиловых эфиров. По этой причине обычные условия получения глицидиловых эфиров фенолов, алкилфенолов и аллилфенолов оказываются неприемлемыми для синтеза глицидиловых эфиров винил- и изопропенилфенолов. Так, например, описан [58] способ получения глицидилового эфира аллилфенола постепенным добавлением к кипящей смеси эпихлоргидрина (2—2,1 моль) с бензолом (1,1 моль) 40—60%-ного водного раствора аллилфенолята (1 моль) при одновременной азеотропной отгонке воды. Выход глицидилового эфира аллилфенола достигает в этих условиях 95% в расчете на прореагировавший аллилфенол. В идентичных условиях, как было показано [59], выход глицидилового эфира *n*-изопропенилфенола не превышал 80% от теоретического. Такое различие, прежде всего, объясняется особенностью строения аллил- и изопропенилфенолов.

Если в аллилфеноле этиленовая связь не сопряжена с бензольным кольцом, то в винил- и изопропенилфенолах сопряжение этиленовой связи с ароматической системой делает их более реакционноспособными и склонными к полимеризации. В связи с этим, если получать глицидиловый эфир *n*-винилфенола из *n*-винилфенола и эпихлоргидрина в присутствии щелочи, то выход его не превышает 11,1% [60].

С целью подавления полимеризации винил- и изопропенилфенолов и их глицидиловых эфиров синтез последних более целесообразно осуще-

ствлять в присутствии ингибиторов полимеризации (1,4-ди(нафтил-2-амино)бензола, β -метил-*o*-кумаровой кислоты) [61]. Одновременно рекомендуется проводить синтез при большом избытке эпихлоргидрина и в присутствии порошкообразной щелочи при температуре 90°С. Однако даже в этих случаях выход целевых продуктов не превышает для глицидилового эфира винилфенола 70%, для глицидилового эфира *n*-изопропенилфенола 80% от теоретического.

Следует отметить, что в приведенных выше условиях (повышенная температура, наличие в реакционной среде щелочи и фенолятов) [61] сравнительно легко раскрывается окисное кольцо получаемого глицидилового эфира, при этом увеличивается выход побочных продуктов.

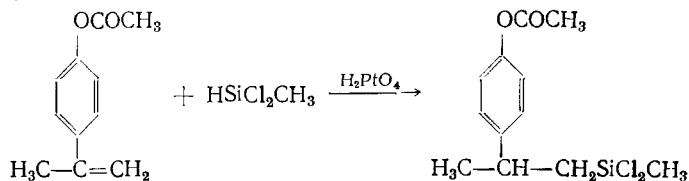
Приведенными данными исчерпываются имеющиеся сведения по синтезу глицидиловых эфиров винил- и изопропенилфенола. Дальнейшие исследования в этом направлении должны быть направлены на нахождение условий, обеспечивающих высокий выход глицидиловых эфиров винил- и изопропенилфенолов и подавление образования побочных продуктов. Значительное внимание при этом следует уделить упрощению технологии, снижению энерго- и материалоемкости процесса, разработке условий выделения из продуктов реакции конечных эфиров с высокой степенью чистоты и с высоким выходом. С учетом этих требований в последнее время был исследован и разработан процесс синтеза глицидиловых эфиров изопропенилфенолов в гомогенной среде при невысокой температуре (35—60°С) с применением в качестве растворителей одно- или двухатомных спиртов C_1 — C_3 . Выход целевого продукта составляет 90—98% от теории [62].

Таким образом, в литературе описано получение лишь некоторых сложных эфиров и простых глицидиловых эфиров винил- и изопропенилфенолов. Эти эфиры могут быть использованы для модификации известных и синтеза новых полимерных материалов. В связи с этим разработка удобных, безотходных способов получения указанных мономеров на основе доступного сырья имеет важное значение.

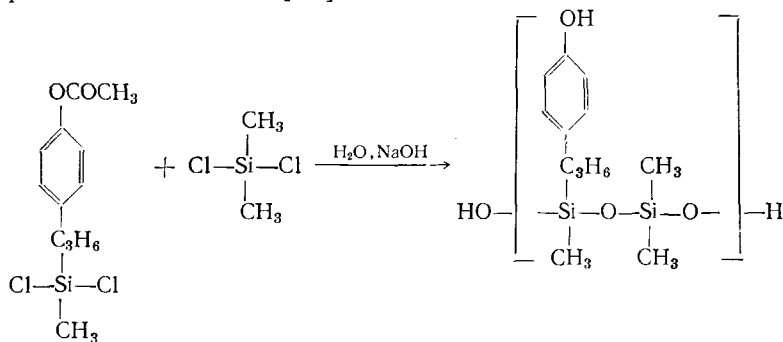
Не менее интересным с научной и практической точек зрения является синтез и исследование перегруппировки простых аллиловых и сложных эфиров винил- и изопропенилфенолов. К сожалению, эти реакции применительно к эфирам винил- и изопропенилфенолов до последнего времени оставались вне поля зрения исследователей, несмотря на обилие работ в области кляйзеновской перегруппировки аллиловых эфиров [63—77] и перегруппировки Фриса сложных эфиров [78—96] фенолов и алкилфенолов.

Лишь в начале 80-х годов появились первые работы [97, 98] по синтезу, а также фотоперегруппировкам и термическим перегруппировкам аллиловых эфиров изопропенилфенолов. В этих работах были исследованы реакции *n*-изопропенилфенола и 2-алкил-4-изопропенилфенолов с аллилгалогенидами в ацетоне, спирте и воде в присутствии гидроокисей щелочных металлов и углекислого калия. Разработаны условия (температура 50°С, молярное соотношение *n*-изопропенилфенол : аллилгалогенид — 1 : 4) синтеза новых полифункциональных мономеров — аллиловых эфиров *n*-изопропенилфенола и 2-алкил-4-изопропенилфенолов с выходом 96,6—85% от теоретического. Показано, что аллиловый эфир *n*-изопропенилфенола как при нагревании (180—240°С), так и под действием УФ-облучения подвергается, главным образом, кляйзеновской перегруппировке с образованием нового полифункционального мономера — 2-аллил-4-изопропенилфенола с выходом 95% от теоретического.

Самостоятельный интерес представляют продукты гидросилилирования *n*-изопропенилфенилацетата по кратной связи [99]:



Силилпроизводное — [2-(4-ацетоксифенил)пропил]метилдихлорсилан можно использовать в качестве исходного для получения гидроксифенилсодержащих силоксанов [99] по схеме:

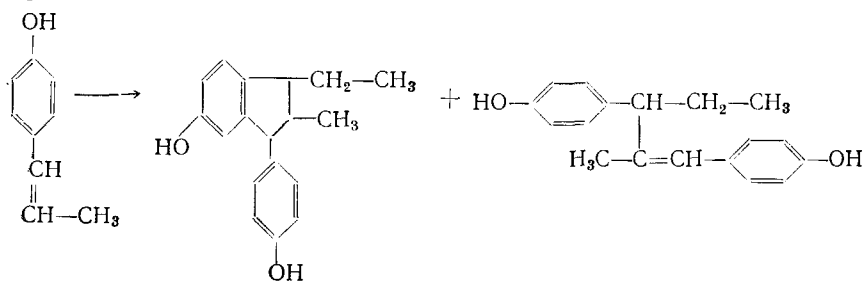


Полученные олигосилоксаны легко отверждаются в присутствии отвердителей по типу фенолформальдегидных олигомеров новолачного типа [100].

IV. ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФЕНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Определенный практический интерес представляют работы, посвященные олигомеризации, полимеризации и сополимеризации винилфенолов и их производных.

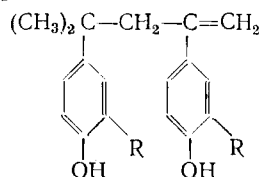
Обычно эти мономеры легко димеризуются, несмотря на возможность ингибирующего действия фенольного гидроксила. Например, самопроизвольная димеризация *n*-пропенилфенола (анола) при хранении [101] сопровождается образованием продукта, условно называемого «полианолом», являющегося синтетическим аналогом женского полового гормона [102].



Винилфенолы легко димеризуются и тримеризуются при нагревании, а также в присутствии кислотных катализаторов [103—105]. В качестве катализаторов димеризации изопропенилфенолов (в частности, *m*-изомера) предложены [105]: H_2SO_4 , AlCl_3 , PCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, ClCH_2COOH , SnCl_4 и $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Димеризация протекает при температуре 110—130°С. Полученный димер можно выделять перегонкой в вакууме. Кристаллический димер используют для получения эпоксидных или новолачных смол [105].

Твердофазная олигомеризация *n*-изопропенилфенола под действием УФ- и γ -излучений приводит с небольшим выходом (5—10%) к олигомерам с молекулярной массой 500—700 [106].

Димеры *n*-изопропенилфенола и его алкилпроизводные:



где R — галоген или алкильный радикал, а также продукты их гидри-

рования при взаимодействии с фосгеном образуют термопластичные поликарбонаты общей формулы $[-C(O)O-X-O-]_n$, где X — остаток димера или гидрированного димера [107].

Димеризация *n*- и *o*-изопропенилфенолов приводит к образованию следующих линейных и циклических димеров: 4-метил-2,4-бис-(4-гидроксифенил)-пентена-2, 4-метил-2,4-бис-(4-гидроксифенил)-пентена-1, 4-метил-2,4-бис-(2-гидроксифенил)-пентена-1, 4-метил-2,4-бис-(2-гидроксифенил)-пентена-2, 1,3,3-триметил-1-(4-гидроксифенил)индан-ола-6 и 2,4,4-триметил-2-гидроксифлавана [23].

Линейные димеры *n*-изопропенилфенола с высоким выходом получаются при крекинге дифенилолпропана в присутствии щелочи [108]. Они могут служить сырьем для получения термопластичных и термореактивных композиций. В частности, димеры *n*-изопропенилфенола используются для модификации фенольных и алкидных смол [109].

Смесь димеров, тримеров, тетрамеров и других олигомеров получают олигомеризацией *m*-изопропенилфенола в присутствии кислот или без них при температуре 135—230°С. В смеси содержится около 50% димеров и 30% тримеров [110]. В качестве катализаторов олигомеризации *m*-изопропенилфенола рекомендованы также BF_3 и алкилбензолсульфокислота. В их присутствии при температурах ниже 20°С образуются, главным образом, три-, тетра-, пента- и гексамеры, используемые в производстве эпоксидных новолачных смол с повышенной механической прочностью [111, 112].

Линейные тримеры *n*-изопропенилфенола получены деполимеризацией его линейных полимеров, а также смеси димера и полимера *n*-изопропенилфенола в среде органического растворителя и в присутствии кислотных катализаторов при 0—100°С [113, 114]. Эти тримеры используются для получения термореактивных смол и в качестве вулканизирующего агента для эпоксидных смол.

Для получения олигомеров *n*-изопропенилфенола с молекулярной массой 500—600 лучше всего использовать его полимеризацию в присутствии иода в бензоле при температуре 30°С. За 40 ч конверсия *n*-изопропенилфенола достигает 79,3% [115]. Полученные олигомеры могут быть использованы в составах клеев, при получении ионообменных смол и высокомолекулярных водорастворимых соединений.

Для получения полимеров с относительно небольшой молекулярной массой изопропенилфенолы можно предварительно вводить в реакции с малеиновым ангидридом [116] и другими ненасыщенными соединениями. Аналогично реагирует с малеиновым ангидридом и пропенилфенол [117]. Так, *o*-пропенилфенол при конденсации с малеиновым ангидридом образует аддукт с т. пл. 308—312°С, растворяющийся в спирте. В тех же условиях *n*-пропенилфенол образует хорошо отделяемый продукт с т. пл. 113—114°С, который идентифицирован как *n*-пропенилфениловый моноэфир малеиновой кислоты [117].

n-Изопропенилфенол и его олигомеры применяют для синтеза модифицированных фенолформальдегидных смол, используемых в производстве слоистых пластиков. Для этих целей *n*-изопропенилфенол и его олигомеры предварительно конденсируют с ненасыщенными растительными маслами, затем полученные продукты в смеси с другими фенольными соединениями конденсируют с формальдегидом [118—128].

Композиции на основе *n*-изопропенилфенольного соединения (состоящего из *n*-изопропенилфенола и его олигомеров) и соединений из группы линейных ненасыщенных кислот, жиров и масел, полидиенов, продуктов их «малеинизирования» применяются в качестве коррозионно- и водостойких покрытий [115].

Интерес вызывают вопросы, касающиеся гомополимеризации винилфенолов. Этой проблеме в литературе также уделено достаточно внимания. Изучена [53] полимеризация *n*-винилфенола в присутствии радикальных инициаторов, катионных и анионных катализаторов с получением олигомеров. Для синтеза поливинилфенола необходимо проводить предварительно полимеризацию *n*-винилфенилацетата с последующим

омылением полученного поли-*n*-винилфенилацетата 10%-ным раствором гидроокиси натрия, содержащим 5—10% спирта. Температура стеклования образующегося поливинилфенола 170—180°С.

При полимеризации 2-метокси-4-винилфенола в атмосфере азота в темноте получены ди-, три-, тетра- и олигомеры с $n > 4$; выходы составляют 33, 13,4, 11 и 42,6% соответственно. Авторами работы [130] показано, что в присутствии азо-бис-изобутиронитрила реакция полимеризации имеет первый порядок по инициатору; предполагается, что олигомер образуется по катионному механизму вследствие влияния кислого фенольного гидроксила.

Радикальная полимеризация винилфенола в присутствии кислорода воздуха приводит к получению окрашенных в темный цвет полимеров [131]. Для получения бесцветных поливинилфенолов рекомендуют вести процесс в отсутствие кислорода [132]. Полученные бесцветные поливинилфенолы пригодны для проведения этерификации и получения пресс-порошков и лаков.

Поли-*n*-винилфенол также легко сшивается формальдегидом и гексаметилентетрамином, образуя тонкие пленки [133]. Изучена также полимеризация *n*-винилфенола в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , VOCl_3 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и т. п. в среде алифатических или ароматических нитрилов и хлористого метилена. Молекулярная масса полученного поли-*n*-винилфенола достигает 116—530 тыс., причем применение нитрилов в качестве растворителей позволяет получать полимеры с максимальной молекулярной массой [134, 135].

Сравнительно низкомолекулярный поли-*n*-винилфенол (молекулярная масса 7 тыс.) получают полимеризацией *n*-винилфенола в присутствии P_2O_5 , HF , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , галогенидов В, Sb, Fe, Te, Sn, Ti, Bi, In [136, 137].

Сравнительный дифференциальный термический анализ полистирола, поли-*n*-винилфенола, поли-3-метокси-4-винилфенола и их ацетатов показал [138], что все исследованные образцы устойчивы до 297—327°С, причем по температуре начала деструкции эти полимеры не отличаются от полистирола. Энергия активации распада поли-*n*-винилфенилацетата наибольшая (70 ккал/моль), а поли-*n*-винилфенола наименьшая (40 ккал/моль). Для поли-3-метокси-4-винилфенола энергия активации распада составляет 53 ккал/моль. Температура стеклования повышается

на 10—50°С при введении групп OH и $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ в *n*-положение бензольного ядра относительно полимерной цепи, в то время как введение

$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ группы в *m*-положение приводит к снижению температуры стеклования. Такое различие в температурах стеклования объясняется наличием водородных связей и ограничением молекулярной подвижности в случае поли-*n*-винилфенола [138].

Фосфорсодержащий поли-*n*-винилфенол получен взаимодействием бромированного поли-*n*-винилфенола с $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ [139]. Полученный фосфорсодержащий полимер используют для придания огнестойкости термопластичным и терморезистивным полимерным композициям.

Поли-*n*-винилфенол используется в составе полимерных композиций, применяемых в качестве клеев, герметиков, сшивающих агентов, а также в производстве слоистых и формованных материалов [140].

С 1984 г. в США производится поливинилфенол под торговым названием Resin-M и Resin-MB по лицензии Японии с годовой производительностью 400 т в год. Эти линейные высокомолекулярные порошки находят широкое применение в качестве отвердителей, светочувствительных материалов, ингибиторов горения, агентов для придания электропроводности [141].

Исследована также сополимеризация винилфенолов с различными мономерами. Так, сополимеризация с бутадиеном, изопреном и хлоро-

преном в эмульсии, блоке [142] и в растворе [143] в отсутствие кислорода приводит к получению светлого сополимера, способного вулканизоваться за счет остаточных двойных связей или же через реакцию поликонденсации с альдегидами. Такие сополимеры пригодны для использования в литьевых композициях, лаках и в качестве сшивающих компонентов.

Описан [144, 145] синтез сополимеров винилфенолов с циклопентадиеном в присутствии H_2SO_4 , HCl , SnCl_2 , BF_3 , POCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Показана [122] также возможность использования в качестве инициаторов этой реакции органических перекисей, которые оказались, однако, менее эффективными. В работе [146] изучена радикальная сополимеризация бензилметакрилата с феноловым эфиром *n*-винилфенола и определены константы сополимеризации. В целях получения термореактивного продукта, устойчивого к воде, щелочи, кислоте, рекомендуют вести сополимеризацию винилфенолов со стиролом, метилстиролом, акриловыми производными, *N*-винилпиперидином, аллильными производными, с последующей обработкой полученных сополимеров альдегидами в спиртощелочной среде [147].

Исследования [148] полимеризации и сополимеризации 2,6-ди-*трет*-бутилзамещенных производных *n*-винилфенола, *n*-изопропенилфенола и *n*-изопропениланизола со стиролом показали, что последние два мономера легко полимеризуются и сополимеризуются в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, TiCl_4 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, образуя полимеры и сополимеры с молекулярной массой 3900—15 000. В зависимости от соотношения мономеров получают растворимые, частично растворимые и полностью нерастворимые сополимеры стирола или α -метилстирола. Выход полимеров (сополимеров) колеблется от 1 до 37%. Определены константы сополимеризации для следующих пар мономеров: 2,6-ди-*трет*-бутил-4-винилфенол ($r_1=3,4$), стирол ($r_2=0,046$); 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропенилфенол ($r_1=1$), стирол ($r_2=0,076$). В случае сополимеризации 2,6-ди-*трет*-бутил-4-винилфенола (10,5%) с этиленом или пропиленом (89,5%) в присутствии TiCl_4 , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ получают растворимые сополимеры.

Сополимеры винил- и изопропенилфенолов с винилароматическими мономерами рекомендованы [149, 150] в качестве отвердителей эпоксидных смол в сочетании с ангидридными отвердителями. Отвержденные композиции характеризуются улучшенными механической прочностью, термостабильностью, диэлектрическими свойствами и устойчивостью к воздействию влаги и щелочей.

Сополимеризация 2-метокси-4-винилфенола с фторированными акриловыми мономерами в ацетоне при 60°С в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила позволяет получать сополимеры, характеризующиеся повышенной водо- и маслоустойчивостью [151].

Для получения полимеров и сополимеров винилфенолов могут быть также использованы и различные эфиры винилфенола. Интересный способ получения ионообменных смол, способных к хелатообразованию, описан в английском патенте [152]. В этом случае эфир винилфенола (*n*-винилфенилацетат) сополимеризуют с дивинильными соединениями (дивинилбензол, дивиниловый эфир и т. д.) Полученный продукт гидролизуют и в образовавшиеся «сшитые» поливинилфенолы вводят функциональные группы NO_2 , NH_2 , COOH , SO_3H , CH_2Cl_2 и др.

«Сшитые» поливинилфенолы, содержащие в фенольном ядре $\text{AsO}(\text{OH})_2$ -группы, получаемые при взаимодействии «сшитого» поливинилфенола с диазотированной арсениловой кислотой или диазотированием поливиниламинофенола с последующим действием арсенитом натрия, могут быть использованы для извлечения урана из разбавленных растворов [153].

Полимеризация глицидилового эфира *n*-винилфенола в массе приводит к смоле с характеристической вязкостью 0,81 дл/г (в диоксане при 30°С) [60]. Глицидиловый эфир *n*-винилфенола и его полимер используют для литых изделий.

Полимеризацией аллиловых эфиров *o*- и *n*-винилфенолов в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ или перекиси бензоила получены растворимые полимеры [154]. При полимеризации в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила в разбавленном растворе образуется растворимый полимер, в концентрированном растворе — нерастворимый полимер с поперечными связями. Также успешно проведена сополимеризация этих мономеров с этилвиниловым эфиром и стиролом при использовании в качестве катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Для полимеров, полученных полимеризацией аллилового эфира *n*-винилфенола, возможны также перегруппировка Кляйзена, поперечное связывание, вызываемое радикальными инициаторами, и образование эпоксидов при действии $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOOH}$ [154].

Сополимеры винилфенолов служат также исходным материалом в синтезе носителей для катализаторов олигомеризации непредельных углеводородов. Так, полимерные носители с высокой набухаемостью в углеводородных растворителях, пониженной гигроскопичностью и увеличенной стабильностью получают [155] обработкой ОН-содержащих сополимеров стирола с винилфенолами или с их глицидиловыми эфирами соединениями трехвалентного фосфора в органических растворителях при 20—110° С. Полученные носители содержат группы, способные к комплексообразованию с соединением переходного металла, в котором центральный атом или координационно не насыщен, или связан с другими подвижными лигандами, легко вытесняемыми.

Процессы полимеризации и сополимеризации изопропенил- и пропенилфенолов исследованы в значительно меньшей степени, чем винилфенолов. Так, изучена [156] сополимеризация *n*-изопропенилфенола (ПИФ) с бутadiеном, изопреном, винилацетатом, метилметакрилатом, акрилонитрилом, метилакрилатом, этилакрилатом, стиролом в присутствии азо-*бис*-изобутиронитрила при температуре 60° С. С бутadiеном, изопреном и винилацетатом высокомолекулярные сополимеры не получаются. В остальных случаях образуются сополимеры с молекулярной массой 8000—50 000. С акрилонитрилом и метилакрилатом *n*-изопропенилфенол образует чередующиеся сополимеры. Во всех случаях с увеличением молекулярной доли *n*-изопропенилфенола в смеси мономеров скорость сополимеризации падает. Сополимеры по активности размещаются в ряд: акрилонитрил > метилакрилат > этилакрилат > метилметакрилат. Для пар ПИФ — акрилонитрил, ПИФ — метилакрилат и ПИФ — этилакрилат, ПИФ — стирол определены константы сополимеризации r_1 и r_2 , которые равны, соответственно: 0,07 и 0,02; 0,28 и 0,12; 0,65 и 0,92.

Описан [157] способ получения сополимеров *n*-изопропенилфенола со стиролом и акрилонитрилом в растворе при использовании в качестве катализаторов кислот Льюиса, например, AlCl_3 , ZnCl_2 или же минеральных кислот (H_2SO_4) в количестве 0,001—5% от веса мономеров. Сополимеры имеют молекулярную массу 500—2000 и хорошо растворяются во многих органических растворителях, растворах щелочей. Они пригодны для производства лаков и пластмасс.

Оценена [158, 159] реакционная способность *n*-изопропенилфенилацетата в свободно-радикальной сополимеризации с бутadiеном. В этом случае определены константы сополимеризации *n*-изопропенилфенилацетата с бутadiеном спектрофотометрическим и радиометрическим методами (при 60—80° С). Вычислены факторы активности Q и e для *n*-изопропенилфенилацетата.

В работах [160, 161] описан синтез сополимеров *o*- или *n*-изопропенилфенола и 2-алкил-4-изопропенилфенолов со стиролом, малеиновым ангидридом и акрилонитрилом в присутствии перекиси трет-бутила (ПТБ) и динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК). При соотношении изопропенилфенола к малеиновому ангидриду 1 : 1 и изопропенилфенола к акрилонитрилу 1 : 2 (температура 80 и 140° С) выход соолигомеров составляет 37—49% и 92—96% соответственно.

Соолигомеризация 1—30% *n*-изопропенилфенола с 70—99% стирола в присутствии 0,1—0,2% ПТБ при температуре 140° С завершается за 30 час. Выход соолигомеров составляет 93—99%. Увеличение количества

изопропенилфенолов в исходной смеси мономеров замедляет скорость сополимеризации и приводит к получению сополимеров с пониженными температурой размягчения и характеристической вязкостью.

Одним из перспективных направлений применения соолигомеров изопропенилфенолов со стиролом, малеиновым ангидридом и акрилонитрилом является использование их в качестве отвердителей промышленных эпоксидиановых смол. Фенольный гидроксил и ангидридная группа в соолигомерах легко вступают во взаимодействие с окисным кольцом и ОН-группой эпоксидиановой смолы, и в результате такого взаимодействия образуется продукт отверждения с повышенной теплостойкостью, адгезионной прочностью и т. д. [149].

Хорошо сополимеризуются аллиловый эфир *n*-изопропенилфенола со стиролом в блоке и в растворе (в этилбензоле) в присутствии ПТБ в качестве инициатора [162]. Сополимеризация в блоке осложнена образованием гель-фракции, выход которой растет с повышением температуры, количества аллилового эфира, *n*-изопропенилфенола и инициатора в исходной смеси мономеров. Сополимеризация в этилбензоле протекает гладко с практически полной конверсией мономеров. В случае сополимеризации в растворе этиленовая связь изопропенильной группы имеет более высокую реакционную способность, чем аллилоксигруппы, благодаря чему становится возможным селективный синтез соолигомеров, содержащих реакционноспособные аллилоксигруппы [163, 164]. Исследования закономерности термического структурирования соолигомеров, содержащих 10, 20, 30% звеньев аллилового эфира *n*-изопропенилфенола, показали, что их термическое отверждение при 180—240°С протекает с раскрытием этиленовой связи аллильных групп. Покрытия на базе указанных сополимеров имеют повышенную УФ- и термоокислительную устойчивость, адгезионную прочность на удар и эластичность.

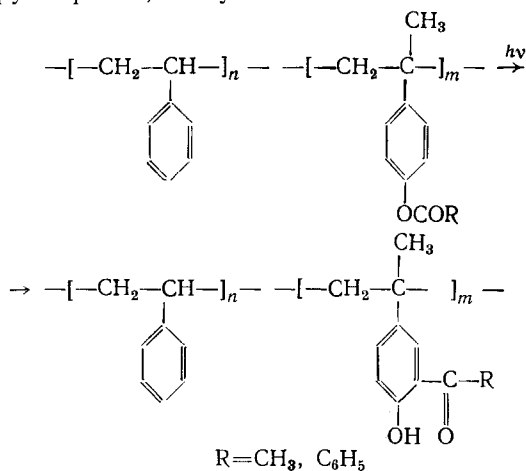
В работе [165] изучен процесс сополимеризации глицидилового эфира *n*-изопропенилфенола со стиролом и акрилонитрилом в блоке в присутствии ПТБ и ДАК. Константы сополимеризации для сополимера стирола (r_1) и глицидилового эфира *n*-изопропенилфенола (r_2): $r_1 = 2,42 \pm \pm 0,78$; $r_2 \approx 0$.

Сополимеры глицидилового эфира *n*-изопропенилфенола со стиролом легко отверждаются полиэтиленполиамином, *пара*-фенилендиамином, малеиновым и фталевым ангидридами, а также термически и под действием УФ-облучения. Потеря веса «сшитых» сополимеров при температуре 250°С за 24 ч зависит от состава продукта и колеблется в пределах 10—30% (в случае полистирола 38—40%) [166].

При взаимодействии с эпихлоргидрином из соолигомеров *n*-изопропенилфенола или 2-метил-4-изопропенилфенола со стиролом и акрилонитрилом получен реакционноспособный олигомер, содержащий одновременно окисное кольцо и фенольный гидроксил [167].

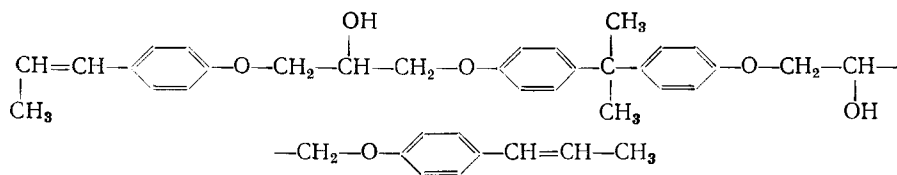
Введением звеньев глицидиловых эфиров изопропенилфенолов в полистирольную цепь, с последующим их термическим отверждением, можно повысить тепло- и термостойкость указанных пластиков. Хорошо сополимеризуется глицидиловый эфир *n*-изопропенилфенола с малеиновым ангидридом и стиролом в присутствии инициатора ДАК и без него [168]. Сополимеризация глицидилового эфира *n*-изопропенилфенола с малеиновым ангидридом (1:1) и смесью малеинового ангидрида и стирола (1:2:1) как в блоке, так и в растворе (в кетонах) при температуре 60°С протекает с промежуточным образованием КПЗ и приводит к получению, соответственно, двойных и тройных соолигомеров с чередующимися звеньями мономеров. Указанные соолигомеры в присутствии влаги, а также аминов при температуре 100—180°С легко отверждаются с раскрытием содержащихся в соолигомере ангидридных и эпоксидных групп. Покрытия на основе этих соолигомеров до и после отверждения характеризуются, соответственно, прочностью на удар 10 и 50 кГс/см², эластичностью 1 и 10 мм, твердостью 0,72 и 0,9, адгезионной прочностью 4,0 и 89,9 кГс/см².

В работе [169] приведены результаты по сополимеризации *n*-изопропенилфенилацетата и *n*-изопропенилфенилбензоата со стиролом в блоке в присутствии ПТВ. Под действием УФ-облучения происходит перегруппировка Фриса в звеньях сложных эфиров *n*-изопропенилфенола полимерной цепи с образованием гидроксиацетофеноновых или гидроксibenзофеноновых группировок, что увеличивает светостойкость сополимеров.



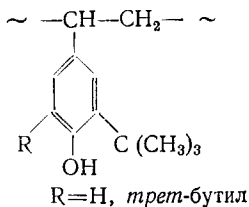
Известен также способ [170] модификации сополимера *n*-изопропенилфенола и стирола (гидроксильный индекс 112—116) глицидиловым эфиром *n*-изопропенилфенола в присутствии гидроокиси натрия. Модифицированная смола желтого цвета размягчается при 85°С и растворима в большинстве органических растворителей. Для модификации свойств, в частности, для повышения теплостойкости полистирола, в качестве сомономера-модификатора рекомендован диизопропенилдифениловый эфир [171]. Предложено [172] также использовать линейный гомополимер *n*-изопропенилфенола и эпоксидные смолы для получения термореактивных полимерных материалов, обладающих высокой теплостойкостью и хемостойкостью.

В патенте [173] предлагается способ получения «сшитых» сополимеров (теплостойкость по Мартену 87°, прочность на изгиб по Динстату 976 кг/см², удельная ударная вязкость 4,3 кг/см² и твердость 1415 кг/см²) сополимеризацией ≈ 95% винилового мономера (например, стирола) с 5% тетрафункционального мономера, получающегося при взаимодействии 2 молей глицидилового эфира *n*-пропенилфенола с 1 молем бис-фенола:

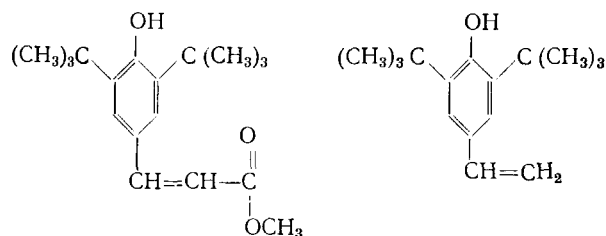


Экранированные производные винилфенолов, в частности 2,6-ди-*трет*-бутил-4-винилфенола и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропенилфенола представляют интерес для синтеза высокомолекулярных антиоксидантов сополимеризацией их с другими мономерами [174]. Димеры 2,6-диалкил-4-изопропенилфенолов и их соли могут быть использованы также в качестве антиоксидантов каучуков и масел [175].

На основе полипропилена и поли-трет-бутил-*n*-винилфенола получена



композиция с повышенной стабильностью к действию окислителей [176]. Для повышения стабильности полимеров стирола, винилацетата, винилхлорида, метилакрилата, акрилонитрила, бутадиена предложено [177] сополимеризовать последние с непредельными соединениями ряда пространственно-затрудненных фенолов:



Реакции проводят под высоким давлением в присутствии 0,5% азобис-изобутиронитрила в растворе в толуоле. Фенольные соединения используют в количествах около 3%.

V. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ВИНИЛФЕНОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ

Алкенилфенолальдегидные смолы, в отличие от фенол- или алкилфенолальдегидных смол, способны отверждаться через алкенильные группы без выделения или с небольшим выделением летучих продуктов. Кроме того, они могут быть структурированы виниловыми мономерами с получением «сшитых» сополимеров с улучшенными водостойкостью, хемостойкостью, диэлектрическими свойствами. Близкими свойствами обладают и аллилфенолформальдегидные смолы. Так, способные к термическому отверждению при 180—250°С аллилфенолформальдегидные смолы были получены путем аллилирования новолачной фенолформальдегидной смолы и полимеризации аллилового эфира 2,6-дигидроксиметил-*n*-крезола с последующей термической перегруппировкой полиаллиловых эфиров [178—180]. Процесс сшивания аллилфенолформальдегидных смол изучен также с применением сшивающих мономеров (стирол, α -метилстирол, акрилонитрил, 2-метил-4-винилпиридин) в присутствии катионных катализаторов [180]. Показано, что сополимеризация аллилового эфира новолака в присутствии катионных катализаторов протекает гладко и с достаточно высокой скоростью, в то время как под действием свободнорадикальных инициаторов реакция либо не идет, либо характеризуется низкой завершенностью.

Синтезированы также поликонденсационные смолы с применением *o*-аллилфенола [126], транс-оксиметилфенилаллилового эфира [181] и кардонола (одноатомного фенола с боковой цепью C_{15} , содержащей двойные связи в *meta*-положении), полученного отгонкой масла семян *Anacardium occidentale* [182].

Аллиловые смолы имеют высокую термо-, влаго- и хемостойкость, низкую токсичность и используются в качестве слоистого и прессовочного материала, а также в виде лакового покрытия [183, 184].

В отличие от аллилфенолформальдегидных смол, винил- и изопропенилфенолформальдегидные смолы легко отверждаются по свободнорадикальному механизму при более низких температурах.

Описан [185—187] способ получения винил- и изопропенилфенолформальдегидных смол поликонденсацией *m*-винилфенола, *o*- и *n*-изопропенилфенолов с формальдегидом. Полученная ненасыщенная смола способна легко отверждаться и может применяться в масляных изоляционных лаках для изготовления пресспорошков и адгезивов.

Поликонденсацией *n*-изопропенилфенола или его олигомера с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора получают смолу с улучшенной гибкостью (без ухудшения ее электрических свойств), термостойкостью, стабильностью размеров; эта смола служит связующим в производстве слоистых электроизоляционных материалов [188].

Конденсация *n*-изопропенилфенола или его димера с формальдегидом

может происходить в присутствии оснований [189], например 28%-ного водного раствора аммиака, при температуре 95°С. Слоистый пластик, полученный с применением синтезированной смолы, характеризуется более высокими объемными и поверхностными сопротивлениями ($4,5 \cdot 10^{12}$), по сравнению с обычной фенолформальдегидной смолой (10^9 — 10^{10}).

Этими работами и ограничиваются имеющиеся в литературе сведения о поликонденсации винил- и изопропенилфенолформальдегидных смол. Таким образом, в настоящее время далеко не полностью использованы имеющиеся возможности синтеза алкенилфенолформальдегидных смол реакцией поликонденсации. Научный и практический интерес представляет также синтез *n*-алкилфенолформальдегидных и мочевиноформальдегидных смол, модифицированных винил- и изопропенилфенолами.

Из вышеизложенного литературного материала можно заключить, что химия винил- и изопропенилфенолов за последние годы интенсивно развивается как в направлении создания эффективных процессов их получения, так и в направлении исследования их олигомеризации, гомо-, сополимеризации и поликонденсации. С учетом различия в реакционной способности этиленовой связи, фенольного гидроксила, эфирных и других функциональных групп определенные успехи достигнуты в области синтеза новых и модификации существующих олигомеров и полимеров с применением этих полифункциональных мономеров. Особенно следует отметить успехи в области создания ненасыщенных фенолформальдегидных олигомеров, отверждающихся без выделения летучих продуктов, самостабилизирующихся сополимеров и новых композиционных материалов, характеризующихся улучшенными физико-механическими и диэлектрическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Викторова Е. А., Шуйкин Н. И. В кн.: Проблемы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1970, с. 237.
2. Smith R. A., Niederl J. B. J. Amer. Chem. Soc., 1931, v. 53, p. 806.
3. Niederl J. B., Smith R. A., McGreal M. E. Ibid., 1931, v. 53, p. 3390.
4. Bader A. B. Ibid., 1955, v. 77, p. 4155.
5. Williams J. L. R., Barden D. G., Loakso T. M. J. Organ. Chem., 1956, v. 21, p. 1461.
6. Coson B. B., Heintzelman W. J., Schwartzman L. H., Teifenthal H. E., Lokken R. J., Nickels J. E., Awood G. R., Pavlik F. J. Ibid., 1958, v. 23, p. 544.
7. Wolf F., Hoffman M. Z. Chem., 1964, B. 4, S. 30.
8. Морлян Н. М., Мурадян А. Г., Кирокосян Д. Е. В сб.: Методы получения хим. реактивов и препаратов, вып. 23. М.: ИРЕА, 1971, с. 103.
9. Байсер В. Л., Рябов В. Д., Пирятинский Б. М. Докл. АН СССР, 1960, т. 132, с. 349.
10. Яп. пат. 18173 (1962); С. А., 1962, v. 56, p. 4677.
11. Морлян Н. М., Мурадян А. Г., Кирокосян Д. Е. В сб.: Методы получения хим. реактивов и препаратов, вып. 23, М.: ИРЕА, 1971, с. 101.
12. Büchi G., Burgess E. M. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3104.
13. Яп. пат. 5484536 (1979); С. А., 1979, v. 91, 612.
14. Dale W. J., Hennis E. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 2543.
15. Яп. пат. 5129139 (1976); С. А., 1977, v. 86, 503.
16. Пат. США 4101590 (1978); С. А., 1978, v. 89, 216041.
17. Колесников Г. С. Синтез винильных производных ароматических соединений. М.: Изв. АН СССР, 1960. 302 с.
18. Dietrich B., Wolfgang W. Makromol. Chem., 1980, B. 181, S. 557.
19. Пат. ФРГ 2363464 (1975); С. А., 1975, v. 83, 527.
20. Joseph B. N., Edward A. S. J. Amer. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 284.
21. Шостаковский М. Ф., Грачева Е. П., Кумбовская Н. К. Журн. общ. химии, 1959, т. 29, с. 1546.
22. Dhekne V. V., Kulkarni B. D., Rao A. S. Indian J. Chem., 1977, v. 15B, p. 755.
23. Верховская Э. Н. Дифенилпропан. М.: Химия, 1971. 196 с.
24. Braun V. J. Ann. Chem., 1929, B. 472, S. 1.
25. Leibnitz E., Naumann K. Chem. Techn., 1951, H. 1, S. 5.
26. Echnell H., Krimm H. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 662.
27. Пат. Бельгии 487307 (1962).
28. Пат. Бельгии 611184 (1961); С. А., 1962, v. 57, 12383.
29. Пат. Бельгии 503367 (1960).
30. Алиев С. М., Исмаилов Р. Г., Байрамов М. Р. Азерб. хим. журн., 1967, № 5, с. 56.
31. Исмаилов Р. Г., Алиев С. М., Байрамов М. Р., Алиев С. А. Там же, 1969, № 6, с. 100.
32. Яп. пат. 53—13619 (1973); РЖХим., 1979, 11Н125.
33. Верховская Э. Н., Клименко М. Я., Вставкина Л. Б., Макарова Л. Н. Авт. свид. СССР № 303314 (1970); Бюл. изобр., 1971, № 16, с. 91.

34. Пат. США 4242528 (1980); РЖХим., 1981, 19Н110.
35. Яп. заявка 55—27108 (1980); РЖХим., 1981, 12Н102.
36. Пат. США 4054611 (1977); РЖХим., 1978, 11Н143.
37. Радзевенчук И. Ф., Цветкова А. В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975; Деп. ВИНТИ, № 2828-75.
38. Новахатка Д. А., Матюцинский Б. В., Мохова В. С. Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1963, т. 8, с. 593.
39. Исмаилов Р. Г., Алиев С. М., Майстер Э. И. Азерб. хим. журн., 1966, № 1, с. 29.
40. Яп. пат. 5455529 (1979); С. А., 1979, v. 91, p. 629.
41. Яп. заявка 5528958 (1980); РЖХим., 1981, 6Н110.
42. Баландин А. А., Мирукян Г. М., Сейтович Р. Г. Докл. АН СССР, 1961, т. 141, с. 616.
43. Алиев С. М., Исмаилов Р. Г., Мамедалиев Г. М., Байрамов М. Р. Азерб. нефт. хоз-во, 1967, № 3, с. 38.
44. Алиев С. М., Исмаилов Р. Г., Байрамов М. Р. Там же, 1968, № 5, с. 34.
45. Исмаилов Р. Г., Алиев С. М., Байрамов М. Р., Алиев С. Г., Алиев С. А. Сборник СФ ИНХП АН АзербССР, 1974, с. 8.
46. Яп. пат. 5443491 (1978); РЖХим., 1979, 21Н174.
47. Avar L. Organ. Prep. and Proceed. Intern., 1982, v. 14, p. 198.
48. Яп. заявка 5655329 (1981); РЖХим., 1982, 7Н136.
49. Пат. ФРГ 1193031 (1965); С. А., 1965, v. 63, 9879.
50. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Рзаева Ш. З., Исмаилов В. М., Гасанов К. Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, с. 1578.
51. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Рзаева Ш. З., Гасанов Г. Ш. Журн. общ. химии, 1976, т. 46, с. 435.
52. Пат. ФРГ 2508512 (1976); С. А., 1976, v. 85, 519.
53. Danusso F., Ferruti O., Gazzanica C., La Chimica E. L. Industria, 1965, Anno 47, p. 493.
54. Яп. заявка 54122257 (1979); С. А., 1980, v. 92, 94573.
55. Сергеев В. А., Неделкин В. И., Лепилин В. Я., Алиев С. М., Байрамов М. Р., Керова Х. И. Авт. свид. СССР № 734198 (1977); Бюл. изобр., 1980, № 18.
56. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Ахмедова Р. А., Гасанов К. Г. Уч. записки МВ и ССО АзербССР. Сер. хим., 1977, № 2, с. 24.
57. Яп. заявка 145630 (1980); РЖХим., 1981, 23Н140.
58. Пат. СССР 107473 (1963); С. А., 1964, v. 60, 5460.
59. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Алиев С. А., Аббасов М. А. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 561.
60. Tanimoto S., Horikawa J., Okano M., Oda R. Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, Japan, 1968, v. 26, p. 1102; С. А., 1969, v. 70, 97273.
61. Пат. Италия 705414 (1966); С. А., 1967, v. 67, 21805.
62. Алиев С. М., Азмамедов П. Г., Аллаhverдиев И. К., Байрамов М. Р., Джавадов М. А. Авт. свид. СССР № 927796 (1979); Бюл. изобр., 1982, № 18.
63. Органические реакции, сб. 2, 1950, с. 34.
64. Шуйкин Н. И., Викторова Е. А., Покровская И. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1961, с. 1094.
65. Rhoands S. J., Raulins R., Reynolds R. D. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 2531.
66. Реутов О. А. Теоретические основы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964. 200 с.
67. Фоменко А. С., Миклухин Г. П., Садовникова Е. А. Докл. АН СССР, 1948, т. 62, с. 91.
68. Фоменко А. С., Садовникова Е. А. Журн. общ. химии, 1950, т. 10, с. 1898.
69. Феоктисов В. М., Бунина-Криворукова Л. И., Бальян Х. В. Журн. орг. химии, 1975, т. 11, с. 1704.
70. Habich A., Borner R., Roberts R. M., Schmidt H. Helv. Chim. Acta, 1962, B. 45, S. 1943.
71. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М. Высокомолек. соед., 1962, т. 4А, с. 987.
72. Бунина-Криворукова Л. И., Ягодин В. Г., Бальян Х. В. Журн. орг. химии, 1972, т. 8, с. 140.
73. Schmidt H., Schmidt K. Helv. Chim. Acta, 1953, B. 36, S. 489.
74. Schmidt K., Schmidt H. Ibid., 1953, B. 36, S. 687.
75. Hart H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 40.
76. Conroy H., Raymond F. A. Ibid., 1953, v. 75, p. 2530.
77. Hart H. Ibid., 1954, v. 76, p. 4033.
78. Anderson J. C., Reese C. B. Proc. Chem. Soc., 1960, p. 217.
79. Anderson J. C., Reese C. B. J. Chem. Soc., 1963, p. 1781.
80. Shizuka H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 52.
81. Shizuka H., Morita T., Mori Y., Tanaka J. Ibid., 1969, v. 42, p. 1831.
82. Kobsa H. J. Organ. Chem., 1962, v. 27, p. 2293.
83. Bellug D. Adv. Photochem., 1971, v. 8, p. 1089.
84. Shizuka H., Tanaka J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 2343.
85. Kalmus C. E., Herlules D. M., David M. A. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 449.
86. Meyer J. W., Hammond G. S. Ibid., 1972, v. 94, p. 2219.
87. Meyer J. W., Hammond G. S. Ibid., 1970, v. 92, p. 2187.
88. Shizuka H., Tanaka J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 909.
89. Sander M. R., Trecker D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 5725.

90. Sander M. R., Trecker D. J., Hedaya E. Ibid., 1968, v. 90, p. 7249.
91. Meyer L. W., Clarhart W. M. Ind. Engng. Chem., 1951, v. 6, p. 1585.
92. Coppinger G. M., Bell E. R. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 3479.
93. Иванов В. Б., Ефимов А. А., Кутимов Г. В. Высокомолек. соед., 1976, т. 18Б, с. 42.
94. Heller H. J., Blaimann H. R. Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, № 1, p. 145.
95. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972, с. 342.
96. Шляпникох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979.
97. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Аллахвердиев И. Г., Азмамедов Н. Г., Салимова Б. С. Азерб. хим. журн., 1979, № 6, с. 52.
98. Ибрагимова М. Д. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: ИНХП АН Азерб.ССР им. Ю. Г. Мамедалиева, 1977.
99. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Аббасов Г. У., Байрамов М. Р., Жданов А. А., Астапова Т. В., Алиев С. М. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1846.
100. Шитиков В. К., Аббасов Г. У., Байрамов М. Р., Сергеев В. А., Жданов А. А. Высокомолек. соед., 1984, т. 26А, с. 172.
101. Максимов В. И., Ярцева Н. Г., Залеская Т. Е., Мадаева О. С. Журн. общ. химии, 1950, т. 20, с. 2194.
102. Франц. пат. 843421 (1939); С. А., 1940, v. 34, p. 6773.
103. David I. H., Jacobs S. Пат. ФРГ 1004168 (1957); С. А., 1960, v. 54, 22497.
104. Katagami S., Yamagi I. Kobunshiron bunshu, 1978, v. 35, p. 665.
105. Франц. пат. 1111248 (1956); РЖХим., 1958, 19835.
106. Katagami S., Hamashima M. Kobunshiron bunshu, 1977, v. 34, p. 179.
107. Пат. США 3294746 (1967); С. А., 1967, v. 66, 66138.
108. Яп. заявка № 5210869 (1977); РЖХим., 1979, 3Н166П.
109. Яп. заявка 5363360 (1976); С. А., 1978, v. 89, 146609.
110. Яп. заявка 54132562 (1979); РЖХим., 1980, 19Н108.
111. Яп. заявка 54132557 (1979); С. А., 1980, v. 9271896.
112. Пат. США 4260831 (1981); РЖХим., 1981, 24Н139.
113. Яп. заявка 5476561 (1970); С. А., 1979, v. 91, 192985.
114. Пат. США 4201877 (1980); РЖХим., 1981, 3Н106.
115. Яп. пат. 4816061 (1973); С. А., 1974, v. 80, 121530.
116. Яп. заявка № 54703862 (1978); РЖХим., 1980, 12Н105.
117. Tamao M. L., Panizo F. M. Anales fis. quim. (Madrid), 1945, v. 41, p. 1151; С. А., 1947, v. 41, p. 6539.
118. Яп. заявка 5450591 (1979); С. А., 1979, v. 91, 580880.
119. Яп. заявка 2833393 (1979); С. А., 1979, v. 91, 5905.
120. Яп. заявка 5443291 (1979); С. А., 1979, v. 91, 58076.
121. Яп. заявка 5312985 (1978); С. А., 1978, v. 89, 111157.
122. Яп. заявка 5433590 (1979); С. А., 1979, v. 91, 40614.
123. Яп. заявка 52138594 (1977); С. А., 1978, v. 88, 171350.
124. Яп. заявка 52138594 (1977); С. А., 1978, v. 88, 171350.
125. Яп. заявка 5448893 (1979); С. А., 1979, v. 91, 58074.
126. Коршак В. В., Виноградова С. В., Валецкий П. М., Деборин М. Г. Лакокрасочные материалы и полупрод., 1963, № 1, с. 3.
127. Яп. заявка 5443291 (1979); РЖХим., 1980, 4Т257.
128. Яп. заявка 5433590 (1979); РЖХим., 1980, 3С382.
129. Пат. США 4202805 (1980); РЖХим., 1981, 2Т370.
130. Kodaira K., Onishi Y., Ito K. Chem. Rapid Commun., 1980, v. 1, p. 427.
131. Пат. Великобрит. 409132 (1952); С. А., 1953, v. 31, 3297.
132. Пат. Великобрит. 691087 (1953); Rubber Abstr., 1953, v. 31, p. 335.
133. Takahashi A., Yamamoto H. Polym. J., 1980, v. 12, p. 79.
134. Пат. Великобрит. 517245 (1978); РЖХим., 1979, 2С284.
135. Франц. заявка 2346376 (1977); РЖХим., 1978, 20С367.
136. Пат. США 4028340 (1977); РЖХим., 1978, 9С289.
137. Пат. ФРГ 2608407 (1976); С. А., 1976, v. 85, 160858.
138. Hatakeyama T., Nakamura K., Hatakeyama H. Polymer, 1978, v. 19, p. 593.
139. Яп. пат. 5347489 (1978); РЖХим., 1979, 8С356.
140. Яп. заявка 5533009 (1981); РЖХим., 1982, 23С420.
141. Modern Plastics International, 1982, v. 12, № 11, p. 76.
142. Пат. США 2647883 (1953); С. А., 1954, v. 48, 402.
143. Яп. пат. 5250236 (1977); РЖХим., 1978, 21С294.
144. Пат. США 2583638 (1952); С. А. 1952, v. 463801.
145. Imanishi Y., Kanagawa S. Kagaku, 1971, v. 28, № 316, p. 666.
146. Романова В. С., Булатов М. А. Рукопись деп. в ВИНТИ 26 апр. 1976, № 1418-76 Деп.
147. Пат. США 2668802 (1954); С. А., 1954, v. 48, 4250.
148. Braun D., Bertold M. Macromol. Chem., 1974, v. 175, S. 791.
149. Алиев С. М., Ахмедов Ш. Т., Байрамов М. Р., Алиева С. Г. Авт. свид. СССР № 448742 (1975), РЖХим., 1976, 14Т124.
150. Яп. заявка 114598 (1979); РЖХим., 1980, 14Т135.
151. Ito K., Kodaira K., Onishi J. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 423.
152. Пат. Великобрит. 948961 (1964); С. А., 1964, v. 60, 14691.
153. Пат. Великобрит. 948962 (1964); С. А., 1964, v. 60, 14683.
154. Kato M., Katogawa H. J. Polym. Sci. A, 1968, v. 6, p. 2993.

155. Алиев В. С., Алиев С. М., Азизов А. Г., Ахмедов Д. Б., Вырищиков К. В., Мамедалиев Г. А., Столоногова В. Г. Авт. свид. СССР № 687083 (1979); РЖХим., 1980, 10С432.
156. Яп. пат. 4935835 (1974); РЖХим., 1975, 11С353.
157. Пат. ФРГ 1153527 (1964); РЖХим., 1965, 17С162.
158. Коган Л. М., Езриелев А. И., Пейзнер А. Б., Лебедев А. В. Высокомолек. соед., 1968, т. 10А, с. 2028.
159. Коган Л. М., Езриелев А. И., Лебедев А. В., Пейзнер А. Б. Журн. общ. химии. 1970, т. 40, с. 2305.
160. Исмаилов Р. Г., Алиев С. М., Байрамов М. Р., Аллахвердиев И. К. Азерб. хим. журн., 1969, № 4, с. 8.
161. Исмаилов Р. Г., Алиев С. М., Байрамов М. Р., Алиев С. А. Там же, 1970, № 1, с. 18.
162. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Ибрагимова М. Д. Высокомолек. соед. 1979, т. 21А, с. 1368.
163. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Ибрагимова М. Д. Сб. тр. АН АзербССР, 1980, вып. 11, с. 75.
164. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Ибрагимова М. Д., Алиев С. А. А. с. СССР № 443874 (1972); Бюл. изобр., 1974, № 35.
165. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Алиев С. А., Аллахвердиев И. К. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2227.
166. Алиев С. А. Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Баку: ИНХП им. Ю. Г. Мамедалиева, 1972.
167. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Алиев С. А., Аллахвердиев И. К., Кулиева С. А. Докл. АН АзербССР, 1975, т. 31, с. 31.
168. Алиев С. М., Байрамов М. Р., Ибрагимова М. Д. Авт. свид. СССР № 478026 (1972); Бюл. изобр. 1975, № 27.
169. Байрамов М. Р., Алиев С. М., Рзаева Ш. З., Ахмедова Р. А. Высокомолек. соед., 1983, т. 25Б, с. 118.
170. Пат. Бельгии 625987 (1963); С. А., 1964, v. 60, 459.
171. Барони Е. Е., Каречешвили Л. И., Ковырзина К. А., Шония Б. М. А. с. СССР № 210364 (1968); РЖХим., 1969, 9С279.
172. Пат. США 4273889 (1981); РЖХим., 1982, 7Т161.
173. Пат. Бельгии 625987 (1963); С. А., 1964, v. 60, 458.
174. Meyer G. E., Kavachak R. W., Naples F. J. Rubber Chem. Technol., 1973, v. 46, p. 106.
175. Пат. Англ. 971753 (1964); С. А., 1964, v. 6116287.
176. Пат. США 4243581 (1981); РЖХим., 1981, 15Т83.
177. Яп. пат. 5360273 (1978); РЖХим., 1978, 19С22.
178. Таишходжаева М. А., Сергеев В. А., Коршак В. В., Комарова Л. И. Пласт. массы, 1967, № 1, с. 19.
179. Таишходжаева М. А., Сергеев В. А., Коршак В. В., Комарова Л. И. Там же, 1967, № 2, с. 20.
180. Маринача М. и др. Кабунси Каганку, 1965, v. 22, p. 246.
181. Пат. США 2917481 (1959); РЖХим., 1962, 6П502.
182. Англ. пат. 941084 (1961); РЖХим., 1965, 18С633.
183. Veatch H. H., Thomas J. Machine Design, 1966, v. 38, p. 102.
184. Пат. США 4179429 (1978); РЖХим., 1980, 13Т252.
185. Danki C. I. Bull. Electrotechn. Lab., 1956, v. 20, № 4, S. 3.
186. Исмаилов Р. Г., Алиев С. М., Байрамов М. Р., Касынкина Л. С. Докл. АН Азерб. ССР, 1968, т. 24, с. 21.
187. Байрамов М. Р. Автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Баку: ИНХП им. Ю. Г. Мамедалиева, 1968.
188. Яп. заявка 5471188 (1977); С. А., 1979, v. 91, 158756.
189. Пат. ФРГ 2647321 (1977); С. А., 1977, v. 87, 6889.

Азербайджанский государственный
университет им. С. М. Кирова, Баку;

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