

СИНТЕЗ ФУРФУРОЛИДЕНАЦЕТОНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

© И. В. Бессонов,* М. Н. Копицына, В. А. Нелюб

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана
Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5/1; e-mail: ivanbessonov@gmail.com

Синтезированы различные фурфуролацетоновые смолы и оценена их способность выступать в качестве активных разбавителей в системе диглицидиловый эфир бисфенола А–триэтаноламинотитанат. Показано, что синтезированные смолы снижают вязкость композиций, не ухудшая при этом термомеханические свойства полученных полимеров. Применение подобных систем открывает возможность использования смол, полученных из растительного биовозобновляемого сырья, для изготовления терmostойких полимерных композиционных материалов безавтоклавными методами формования.

Ключевые слова: фурфуролацетоновая смола, активный разбавитель, растительное сырье, полимерные композиционные материалы.

В последние годы большое внимание исследователей уделяется разработке методов использования растительного биовозобновляемого сырья для получения новых ценных химических продуктов. В этом отношении перспективен фурфурол, получаемый кислотнокатализируемой дегидратацией полисахаридсодержащих отходов сельскохозяйственного производства [1, 2].

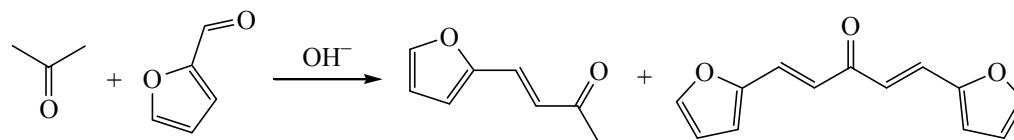
Благодаря устойчивости к горению и воздействию кислот, хорошим физико-механическим характеристикам и малой вязкости, сравнительно недорогие синтетические смолы на основе фурфурола широко применяются в качестве связующих для получения полимербетонов и антикоррозионных покрытий [3, 4]. В то же время в литературе практически отсутствуют систематические исследования по применению фурфуролацетоновых смол и их смесей с эпоксидными смолами в качестве связующих для стекло- и углепластиков.

Современные технологии получения полимерных композиционных материалов накладывают строгие ограничения на реологические свойства применяемых связующих [5]. Например, для эф-

фективного использования высокопроизводительных приемов, таких как вакуумная инфузия и инъекция в закрытую форму (resin transfer moulding, RTM) вязкость пропиточных композиций не должна превышать 300–400 мПа·с, тогда как распространенные эпоксидные производные бисфенола А обладают вязкостью выше 3500 мПа·с. Для снижения вязкости композиций в их состав вводятся активные разбавители, природа и количество которых влияют как на технологические свойства связующего (вязкость и эффективность пропитки), так и на эксплуатационные свойства продукта (часто ухудшаются термомеханические характеристик).

Данная работа посвящена получению фурфуролацетоновой смолы и изучению ее использования в качестве активного разбавителя для системы диглицидиловый эфир бисфенола А–триэтаноламинотитанат. Кроме того, оценены термомеханические свойства полученных полимеров.

Фурфуролацетоновые смолы представляют собой сложную смесь продуктов, образующихся при катализируемой основанием конденсации фурфурола и ацетона. Основными ее компонентами являют-



Поступило в Редакцию 23 октября 2014 г.

ся монофурфурилиденацетон и дифурфурилиденацетон. Среди минорных компонентов выделяются олигомерные продукты, окись мезитила, а также исходные фурфурол и ацетон [6].

Фурановый цикл и α,β -ненасыщенная карбонильная группа в моно- и дифурфурилиденацетоне способны реагировать с эпоксидными смолами и их отвердителями, при этом компоненты фурфуролацетоната химически встраиваются в образующийся полимер [7]. Индивидуальные моно- и дифурфурилиденацетон – твердые легкоплавкими вещества, но их смеси при комнатной температуре представляют собой низковязкие жидкости (≤ 100 мПа·с) [8]. Можно ожидать, что повышение доли дифурфурилиденацетона в смеси приведет к образованию структур с большей плотностью сшивки (из-за повышенного содержания реакционноспособных групп), что позволит улучшить термомеханические характеристики конечного продукта [9]. В данной работе мы варьировали условия синтеза фурфуролацетонной смолы [10, 11] для повышения выхода дифурфурилиденацетона. Условия получения образцов фурфуролацетонных смол приведены в таблице. При концентрации NaOH выше 3 моль/л вместо жидких смол образуются хрупкие порошки, непригодные для использования в качестве активного разбавителя.

Соотношение моно- и дифурфурилиденацетона в полученных фурфуролацетонных смолах определяли с помощью спектроскопии ЯМР ^1H . Сигнал метильной группы при 2.3 м. д. относится к монофурфурилиденацетону, а в слабом поле резонируют протоны этиленовых и фурфурильных фрагментов,

содержащихся и в моно-, и в дифурфурилиденацетоне. Таким образом, соотношение дифурфурилиденацетона и монофурфурилиденацетона в полученной смоле определяется следующим соотношением.

$$\text{ДФА:МФА} = 0.3X - 0.5$$

Здесь X – отношение интегральной интенсивности сигналов в диапазоне 7.7–6.2 м. д. к интегральной интенсивности сигнала при 2.3 м. д.

Из анализа спектров ЯМР ^1H продуктов реакции определили, что были получены фурфуролацетонные смолы с соотношением моно- и фурфурилиденацетона от 0.3 до 3.8 (см. таблицу).

Вязкость полученных фурфуролацетонных смол практически не зависит от соотношения моно- и дифурфурилиденацетона в составе продукта и составляет около 100 мПа·с. В то же время состав фурфуролацетонной смолы оказывает заметное влияние на вязкость ее смеси с эпоксидной смолой LE-828 (30:100), а именно, вязкость такой композиции повышается с увеличением содержания дифурфурилиденацетона в системе (рис. 1). Для предварительной оценки эффекта от введения фурфуролацетонных смол на рисунке приведена вязкость смолы LE-828, разбавленной диглицидиловым эфиром полипропиленгликоля (7 частей на 100 частей диглицидилового эфира бисфенола А). Видно, что, действительно, введение фурфуролацетонной смолы заметно снижает вязкость композиции по сравнению с использованием традиционного разбавителя.

Условия синтеза фурфуролацетонной смолы

Продукта	Ацетон:фурфурол	T , °C	Время, ч	H_2O , экв	NaOH, моль/л	ДФА:МФА ^а
ФА1	1:1	70–75	4	5	1.11	0.3:1
ФА2	1:1	70–75	4	5	1.11	0.6:1
ФА3	1:1	20–25	2	27	1.37	0.7:1
ФА4	1:1	70–80	4	5	1.11	0.7:1
ФА5	1:1.25	20–25	2	33	1.13	1:1
ФА6	1:1.25	20–25	2	33	1.13	1.2:1
ФА7	1:1.5	70–75	4	5	1.11	1.6:1
ФА8	1:1.5	70–75	4	5	1.11	1.7:1
ФА9	1:1.5	20–25	2	41	1.36	3.8:1

Примечание. а) МФА – монофурфурилиденацетон, ДФА – дифурфурилиденацетон.

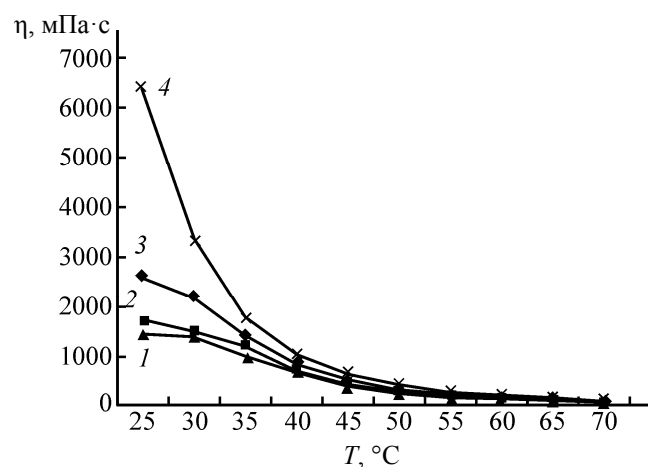


Рис. 1. Температурная зависимость динамической вязкости для смесей диглицидилового эфира бисфенола А со смолой ФА2 (100:30) (1), ФА5 (100:30) (2), ФА7 (100:30) (3) и диглицидиловым эфиром полипропиленгликоля (100:7) (4).

Следует отметить, что фурфуролацетоновые смолы с высоким содержанием дифурфурилиденацетона (ФА6–ФА9) нестабильны при хранении и твердеют в течение нескольких дней при комнатной температуре. Смолу можно вновь перевести в жидкое состояние нагреванием, но это нежелательно с точки зрения технологичности связующего.

Для выбора наиболее эффективного активного разбавителя из стабильных смол ФА1–ФА5 необходимо учесть следующие соображения. Во-первых, снижение количества дифурфурилиденацетона в смеси фурфуролиденацетонов понижает вязкость композиций с диглицидиловым эфиром бисфенола А. Во-вторых, как отмечалось выше, повышение содержания фурфуролиденацетона в смеси улучшает свойства конечного продукта отверждения из-за более плотно сшитой сетки полимера.

Из рис. 1 видно, что разница вязкости композиций на основе продуктов ФА2 и ФА5 не слишком велика, поэтому решающее значение имеет содержание активных групп в фурфуролиденацетоновой смоле. Поэтому для дальнейшего более подробного изучения мы выбрали смолу ФА5.

На рис. 2 приведены температурные зависимости вязкости смесей LE-828:ФА5 с различным соотношением компонентов. Для сравнения на том же рисунке приведена зависимость вязкости для чистой смолы LE-828. Из представленных данных видно, что введение смолы ФА5 в соотношении диглицидиловый эфир бисфенола А–ФА5 до 100:15 не приводит к существенному снижению вязкости композиций, тогда как начиная с соотношения

100:20 фурфуролацетоновая смола эффективна для снижения вязкости смеси.

Действительно, вязкость композиции, приемлемой для формования методом RTM, не должна превышать 300–400 мПа·с, причем с точки зрения уменьшения энергозатрат желательно, чтобы эта вязкость достигалась при минимально возможной температуре. Как видно из рис. 2, смола LE-828 приобретает приемлемую вязкость при температуре выше 65 °С. Введение 20 частей смолы ФА5 на 100 частей эпоксидной смолы позволяет достичь приемлемой вязкости уже при 45 °С.

Рассмотрим влияние введения разбавителя ФА5 на термомеханические свойства отвержденного связующего на основе смолы ФА5.

На рис. 3 и 4 показаны, соответственно, температурные зависимости модуля упругости E' и тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$ для отвержденного связующего, полученного при различном содержании смолы ФА5.

Следует отметить, что форма температурных зависимостей эластического модуля и фактора механических потерь не зависит от количества введенного активного разбавителя. При увеличении концентрации смолы ФА5 наблюдается уменьшение температуры стеклования образцов, что выражается в смещении перегиба на температурной зависимости E' и максимума на температурной зависимости $\text{tg}\delta$ в сторону более низких температур. Наличие единственного пика на температурных зависимостях $\text{tg}\delta$ указывает на гомогенность полученных композиций, т. е. на отсутствие фазового

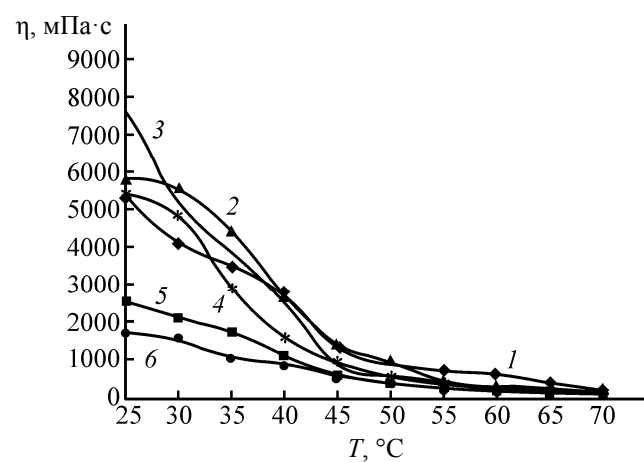


Рис. 2. Температурная зависимость динамической вязкости для эпоксидной смолы LE-828 (1) и смесей диглицидилового эфира бисфенола А со смолой ФА5 различного состава: 100:5 (2), 100:10 (3), 100:15 (4), 100:20 (5) и 100:25 (6).

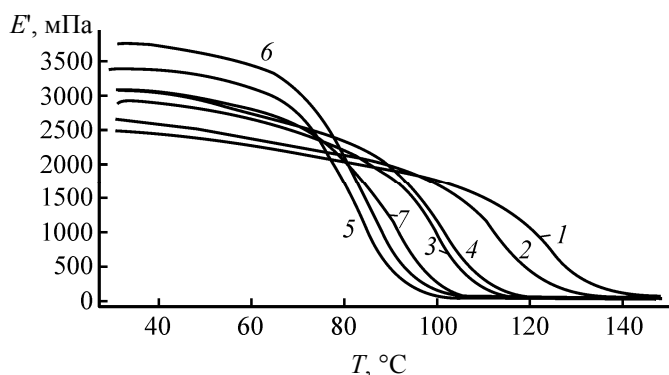


Рис. 3. Модуль упругости эпоксиуретановых композиций, полученных на основе смесей диглицидилового эфира бисфенола А со смолой ФА5 различного состава: 100:0 (1), 100:5 (2), 100:10 (3), 100:15 (4), 100:20 (5), 100:25 (6), 100:30 (7) мас%.

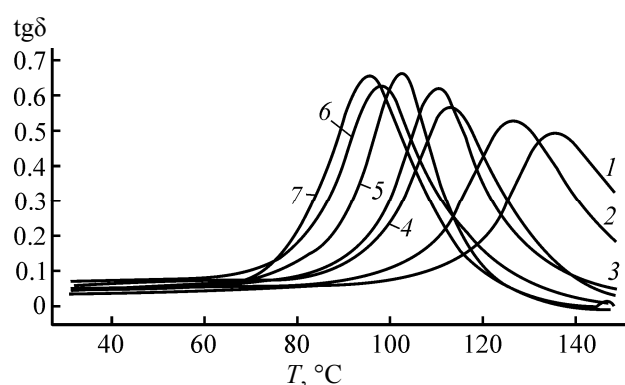


Рис. 4. Тангенс угла механических потерь эпоксиуретановых композиций, полученных на основе смесей диглицидилового эфира бисфенола А со смолой ФА5 различного состава: 100:0 (1), 100:5 (2), 100:10 (3), 100:15 (4), 100:20 (5), 100:25 (6), 100:30 (7) мас%.

разделения (расслоения) при отверждении эпоксиуретановых композиций.

Из кривой ДСК эпоксиуретановых композиций, записанной на первом цикле нагрева, видно, что экзотермический пик отверждения эпоксиуретанового связующего триэтаноламинотитанатом лежит в области температур от 95 °С до 180 °С с максимумом при 140–160 °С. Отсутствие экзотермического теплового эффекта на последующих циклах нагрева показывает, что связующее полностью отверждается в течение первого цикла нагрева. Кроме того, на кривых, соответствующих второму и третьему циклам нагрева хорошо виден скачок, соответствующий температуре стеклования сшитого образца. То, что этот скачок единственный, дополнительно указывает на гомогенность отверждаемой композиции.

Следует отметить, что содержание смолы ФА5 в смеси практически не влияет на положение и величину экзотермического эффекта отверждения композиции. Таким образом, фурфуролацетоновая смола не оказывает влияния на каталитическую реакцию отверждения эпоксидной составляющей.

В то же время увеличение содержания фурфуролацетоновой смолы в композиции закономерно снижает температуру стеклования конечного продукта. Независимо от способа определения (из кривых ДСК или данных динамического механического анализа) измеренная разность между температурами стеклования практически одинакова и составляет около 20 °С при содержании смолы ФА5 в смеси 10 мас. частей на 100 частей эпоксидной смолы и около 30 °С при максимальном изученном содержании ФА5 (30 мас. частей).

Обратимся теперь к механическим свойствам полученных сшитых полимеров. Прочности исследуемых матриц при разрушении σ , их начальные модули упругости E и предельные деформации ϵ , определенные из диаграмм растяжения, показаны на рис. 5 и 6.

Как видно из представленных данных, модуль упругости материала практически не зависит от концентрации введенного разбавителя ФА5. Колебания значений модуля, вероятно, связаны с качеством полученных образцов. Отметим, что постоянство модуля упругости при изменении концентрации введенного модификатора наблюдается не всегда. Например, при введении в эпоксидные смолы каучуков модуль упругости монотонно снижается с ростом содержания модифицирующей добавки [11, 12]. При модифицировании эпоксидных смол ДЭГ-1, как и в случае смолы ФА5, измеренный модуль

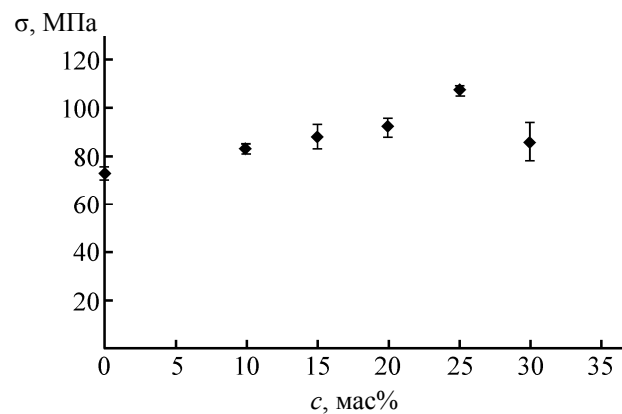


Рис. 5. Прочность эпоксидных матриц, модифицированных смолой ФА5 в зависимости от содержания последней.

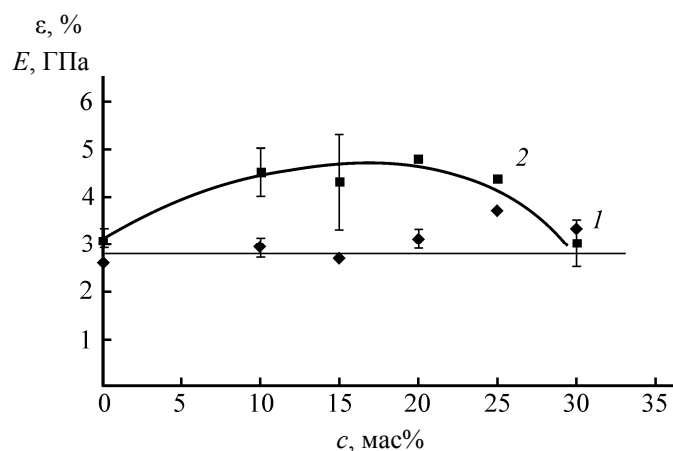


Рис. 6. Модуль упругости E' (1) и удлинение при разрушении ϵ (2) эпоксидных матриц, модифицированных смолой ФА5, в зависимости от содержания последней.

упругости не зависит от количества активного разбавителя [13].

Зависимость прочности при растяжении полученных матриц σ при введении фурфуролацетоновой смолы описывается кривой с максимумом при содержании смолы ФА5, равном 25 мас%, при этом прочность композиции на 45% выше, чем прочность немодифицированной композиции. Увеличение прочности отмечалось и при введении в эпоксидную смолу активного разбавителя ДЭГ-1 [14], хотя наблюдаемый эффект в последнем случае был соизмерим с разбросом данных.

Изменение максимального относительного удлинения от содержания модификатора ФА5 также описывается кривой с максимумом, и при содержании активного разбавителя 20 мас% предельное удлинение на 40% превышает аналогичную характеристику для немодифицированной матрицы. Увеличение деформируемости связующего также отмечалось в случаях эпоксидных смол, модифицированных каучуками и активным разбавителем ДЭГ-1 [14]. Рост предельного удлинения, вероятно, связан с пластификацией матрицы, что, в частности, подтверждается отмеченным ранее снижением температуры стеклования материала.

Таким образом, синтезирована серия различных фурфуролацетоновых смол с различным соотношением компонентов и изучено их влияние на технологические и эксплуатационные характеристики эпоксидного связующего. Оптимальным сочетанием характеристик обладала фурфуролацетоновая смола с равным содержанием моно- и дифурфуролиденацетона. Показано, что фурфуролацетоновая

смола значительно снижает вязкость отверждаемой системы, но лишь немного снижает температуру стеклования сшитого полимера. Применение рассмотренных в работе систем открывает возможность применения смол, полученных из растительного биовозобновляемого сырья, для получения маловязких связующих, и последующего изготовления термостойких полимерных композиционных материалов безавтоклавными методами формования.

Экспериментальная часть

В качестве модельного объекта для изучения влияния активного разбавителя использовали эпоксидную смолу LE-828. Активный разбавитель (фурфуролацетоновая смола) был получен по адаптированной методике из [10, 11]. Содержание фурфуролацетоновой смолы в эпоксидной смоле изменяли от 0 до 30 мас. частей на 100 частей смолы LE-828. Смеси эпоксидной смолы и фурфуролацетоновой смолы получали при температуре 50°C при непрерывном перемешивании в течение 6 ч, после чего смеси вакуумировали. В результате модификатор полностью совмещался с эпоксидной смолой. Отвердителем служил триэтаноламинотитанат, содержание которого во всех композициях составляло 14 мас%.

Вязкость образцов измеряли с помощью визкозиметра Brookfield-LV с измерительной ячейкой конус–плоскость. Каждый образец испытывали в широком диапазоне скоростей сдвига от 30 до 900 с^{-1} при постоянной температуре. Для проведения испытаний при повышенной температуре (до 70°C) использовали термостат LOIPLT 200. Для каждой системы проводили не менее трех измерений вязкости, полученные значения усредняли.

Из приготовленных связующих получали три вида образцов для физико-механических испытаний. Для изготовления полимерных образцов смолу заливали в силиконовые формы. Затем связующее вакуумировали несколько раз в течение 1 ч при 70°C. Далее композиции отверждали в течение 2 ч при 100°C, 2 ч при 140°C и 2 ч при 160°C, а затем отливки обрабатывали на фрезерном станке, получая бруски размером 56×10×4.5 мм для испытаний методом динамического механического термoанализа либо лопатки сечением 2 мм с длиной рабочей части 35 мм для испытаний на растяжение.

Термомеханические испытания проводили с помощью динамического механического анализатора Netzsch DMA 242 E Artemis, используя трехточечную схему нагружения. База измерения составляла 50 мм. Измерения проводили при постоянном нагреве со скоростью 2 К/мин от 25°C до 300°C при частоте внешнего воздействия 1 Гц. Для каждой композиции испытывали не менее трех образцов.

Растяжение образцов проводили на испытательной машине Zwick Z-100 при постоянной температуре (25°C) и скорости нагружения 1 мм/мин. Деформацию определяли с помощью экстензометра makroXtens. Для каждой концентрации модификатора испытывали по 6 образцов.

Теплофизические исследования проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC 204 F1Phoenix. Измерения каждого образца проводили трижды в температурном диапазоне от 20 до 200°C со скоростью нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона. В качестве образцов использовали неотвержденные композиции эпоксидной и фурановой смол и триэтаноламинотитаната в качестве отвердителя. Температуры стеклования образцов, отвержденных в калориметре, определялись усреднением точек перегиба на второй и третьей кривых нагрева для двух независимо отвержденных образцов.

Данная работа частично выполнена в рамках реализации Соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0103 с Министерством образования и науки РФ [уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0103].

Список литературы

- [1] Gandini A. // Green Chem. 2011. Vol. 13. P. 1061. DOI: 10.1039/C0GC00789G.
- [2] Cai C.M. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2014. Vol. 89. N 1. P. 2. DOI: 10.1002/jctb.4168.
- [3] Xiaomei S., Zhen L., Tao W., Liang C. // J. Chem. Pharm. Res. 2014. Vol. 6. N 1. P. 641.
- [4] Johannes K.F. Reactive Polymers Fundamentals and Applications. New York: Wiliam Andrew Publ., 2005. P. 139.
- [5] Bader S. Crystic Composites Handbook. Wollaston: Scott Bader Company, 2005. P. 45.
- [6] Advanced Fibre-Reinforced Matrix Products for Direct Processes. Stamford: Hexcel Corp., 2011. P. 5.
- [7] Gandini A., Belgacem M.N. // Prog. Polym. Sci. 1997. Vol. 22. P. 1203.
- [8] Isacescu D.A., Avramescu F. // Rev. Roumaine Chim. 1978. Vol. 23. N 5. P. 661.
- [9] Каменский И.В., Унгуреан Н.В. // Пластические массы. 1960. № 8. С. 17.
- [10] Бессонов И.В., Полежаев А.В., Кузнецова М.Н., Нелюб В.А., Буянов И.А., Чуднов И.В., Бородулин А.С. // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 4. С. 29.
- [11] Полежаев А.В., Бессонов И.В., Нелюб В.А., Буянов И.А., Чуднов И.В., Бородулин А.С. // Энциклопедия инженера-химика. Интенсификация химико-технологических процессов. 2013. № 1. С. 36.
- [12] Справочник по композиционным материалам / Под ред. Б.Э. Геллера. М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
- [13] Солодилов В.И., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. // Механика композитных материалов. 2003. Т. 39. № 6. С. 745.
- [14] Бологов Д.В., Куперман А.М., Карпман М.Г. // Механика композиционных материалов и конструкций. 1999. Т. 5. № 4. С. 33.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Красилин А.А., Гусаров В.В.</i> Энергетика образования нанотрубок со структурой хризотила	1937
<i>Егорова С.Р., Ламберов А.А.</i> Особенности формирования и распределения фаз при дегидратации крупных флокул гиббсита	1942
<i>Анисимов К.С., Малков А.А., Малыгин А.А.</i> Механизм термоокисления карбида кремния, модифицированного хромоксидными структурами	1954
<i>Чежина Н.В., Федорова А.В.</i> Состояние атомов и межатомные взаимодействия в перовскитоподобных оксидах. XXXIII. Межатомные взаимодействия в манганите лантана, допированном иттрием, кальцием и стронцием, $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	1962
<i>Калинкин А.М., Балякин К.В., Калинкина Е.В.</i> Влияние механической активации на кинетические закономерности образования BaZrO_3	1969
<i>Хрипун В.Д., Крапивин М.А., Суходолов А.О., Кондратьев Ю.В.</i> Состояние кластеров молибдена в растворах. I. Устойчивость иона $[\text{Mo}_2(\text{SO}_4)_4]^{4-}$ в растворах H_2SO_4	1975
<i>Ефимова Т.П., Липина Э.С., Кузьмина Н.В.</i> Химия производных β -оксоалкансульфокислот как СН-кислот	1979
<i>Трофимов Б.А., Малышева С.Ф., Артемьев А.В., Белогорова Н.А., Клыба Л.В., Гусарова Н.К.</i> Фосфорилирование ацетилен элементарным фосфором в системе КОН–ДМСО	1983
<i>Андросов Д.А., Попова Е.А., Петров М.Л., Поняев А.И.</i> Синтез 2-аминобензо[<i>b</i>]тиофенов из 4-(2-галогенарил)-1,2,3-тиадиазолов	1987
<i>Черемушкин А.И., Иозеп А.А.</i> Азиды карбоксиметилалгиновой кислоты и их реакции с N-нуклеофилами	1991
<i>Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.</i> Формирование и свойства циглеровских систем на основе бис(диметилглиоксимата) никеля в катализе реакций гидрирования	1996
<i>Фомин В.М., Зайцева К.С., Козлова А.А.</i> Окисление ферроценилборной кислоты пероксидом водорода в органических растворителях и в воде	2003
<i>Симонова О.Р., Зайцева С.В., Койфман О.И.</i> Кинетика реакции порфиринов никеля с перекисью дикумола	2012
<i>Калиновская И.В., Задорожная А.Н.</i> Люминесцентные и фотохимические свойства полиэтилена, активированного соединениями европия и иттрия	2020
<i>Бессонов И.В., Копицына М.Н., Нелюб В.А.</i> Синтез фурфуролиденацетонов и их использование в качестве активных разбавителей при получении эпоксидных смол	2023
<i>Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Соловьева И.В.</i> Кинетический анализ полимеризации анилина с учетом образования комплекса с переносом заряда	2029

Письма в Редакцию

<i>Арбенин А.Ю., Земцова Е.Г., Валиев Р.З., Смирнов В.М.</i> Особенности синтеза пленок TiO_2 золь-гель методом на поверхности титана	2037
<i>Бутлак А.В., Кондратьев Ю.В., Тимошкин А.Ю.</i> Определение энтальпии сублимации амминборана ..	2039
<i>Тришин Ю.Г., Шафеева М.В.</i> Присоединение трифторуксусной кислоты к (<i>R</i>)-(+)-лимонену в присутствии $\text{Mo}_2(\text{OOC}(\text{CF}_3)_4$	2041
<i>Мусалова М.В., Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В.</i> Синтез <i>Z,Z</i> -бис(2-хлорвинил)дителлурида ..	2044
<i>Потапов В.А., Мусалова М.В., Мусалов М.В., Амосова С.В.</i> Региоселективная реакция тетрабромид теллура с аллилфениловым эфиром	2046

<i>Ивлева Е.А., Баймуратов М.Р., Журавлева Ю.А., Климочкин Ю.Н., Куликова И.А., Поздняков В.В., Шейкина Н.А., Тыщенко В.А.</i> Влияние строения адамантансодержащих диэфиров на термоокислительную стабильность	2048
<i>Низамов И.С., Теренжес Д.А., Батыева Э.С., Шуматбаев Г.Г., Фасхетдинов Р.Ф., Черкасов Р.А.</i> Дитиофосфорилирование триметилсилиловых эфиров энантиомерно чистых ментолов	2051
<i>Ляменкова Д.В., Викторов Н.Б., Поняев А.И., Догадина А.В.</i> Фосфорилированные формазаы	2054
<i>Исламова Р.М., Ярмухамедова Э.И.</i> Азиниловые производные ферроцена для синтеза полиметилметакрилата с улучшенными характеристиками.....	2056
<i>Фазылов С.Д., Нуркенов О.А., Аринова А.Е., Сатпаева Ж.Б., Сейлханов Т.М., Жакупова А.Н., Толепбек И.С.</i> Синтез, строение и гидразинолиз 4-(4-бром-3,5-диметил-1 <i>H</i> -пиразол-1-ил)бензальдегида	2059
<i>Салькеева Л.К., Войтичек П., Тайшибекова Е.К., Жортарова А.А., Шibaева А.К., Сугралина Л.М., Муратбекова А.А., Салькеева А.К.</i> Необычное фосфорилирование 2-амино-4-фенилтиазола эфироидами фосфористой кислоты	2061
<i>Миронович Л.М., Подольникова А.Ю.</i> Синтез и реакционная способность 7-амино-3- <i>трет</i> -бутилпиразоло[5,1- <i>c</i>][1,2,4]триазин-4(6 <i>H</i>)-она	2064
Именной указатель.....	2067