

УДК 541.64:543.422.23

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ МОЧЕВИНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ
СМОЛ ЦИКЛОЦЕПНОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C**

*И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман,
Б. М. Аришава, Б. Я. Аксельрод, Л. Н. Смирнова*

Разработан метод определения строения мочевино-формальдегидных смол, содержащих имидазолидоновые, триазиноновые и уроновые циклы, по спектрам ЯМР ^{13}C . Показано, что при реакции мочевины и формальдегида с аммиаком или гексаметилентетрамином образуются триазиноновые циклы, стабилизированные метилольными группами у «аминного» азота цикла. В системе мочевина-формальдегид при большом избытке формальдегида в кислой или щелочной среде образуются уроновые циклы. Циклы обоих типов присоединяют формальдегид с образованием метилольных групп и метиленовых и метиленэфирных мостиков. Получающиеся циклоцепные структуры дополняют линейно-разветвленные структуры, образованные остатками мочевины с присоединенными к ним метилольными группами и мостиками между ними.

Производные мочевины циклической структуры используются для получения мочевино-формальдегидных смол (МФС), применяемых в качестве аппретов для текстиля, облагораживания бумаги и в других отраслях промышленности [1, 2]. Строение этих продуктов определяют главным образом по данным химического анализа [3] и другими методами, дающими информацию лишь о суммарном составе системы.

Имеются указания на то, что циклы могут образовываться и при взаимодействии мочевины с формальдегидом (ФА), однако литературные данные по этому вопросу противоречивы (см., например, [2, 4, 5]), что также, по-видимому, объясняется отсутствием прямых методов определения структуры.

В данной работе для изучения МФС циклоцепной структуры использован метод ЯМР ^{13}C , применяющийся нами ранее при определении строения олигомеров формальдегида [6] и линейно-разветвленных МФС [7].

В работе использованы модельные соединения, синтезированные описанными в литературе методами*: триацетилгексагидротриазин [8], оксиэтилтриазинон [9], диметоксиметилурон [10], метилтриазинон [9], *n*-бутилтриазинон [9]; структура этих соединений подтверждена спектрами ЯМР ^1H [11]. Спектры ЯМР ^{13}C снимали на частоте 22,63 MHz при температуре $\sim 30^\circ$ на фурье-спектрометре WH-90 «Брукер» с шумовой связью спин-спинового взаимодействия $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ в растворах в D_2O , воде или в смеси вода — ДМСО (1:3 по весу). Для стабилизации резонансных условий при съемке в водном ДМСО в ампулу с образцом вставляли тонкую ампулу с $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; химические сдвиги калибровали по сигналу $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, для которого $\delta=40,5$ м.д. [12]. В водных растворах в качестве внутреннего стандарта использовали диоксан ($\delta=67,4$ м.д.). В тех случаях, когда добавление диоксана было нежелательным, для стабилизации поля и калибровки сдвигов применяли внешний стандарт — раствор ДМСО в D_2O (1:4); в этом случае сигналу $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ отвечает $\delta=39,7$ м.д.

* Авторы благодарят М. М. Донскую за синтез метил- и бутилтриазинона; Ф. Г. Журину и Р. А. Лапину за предоставление реагентов и консультацию.

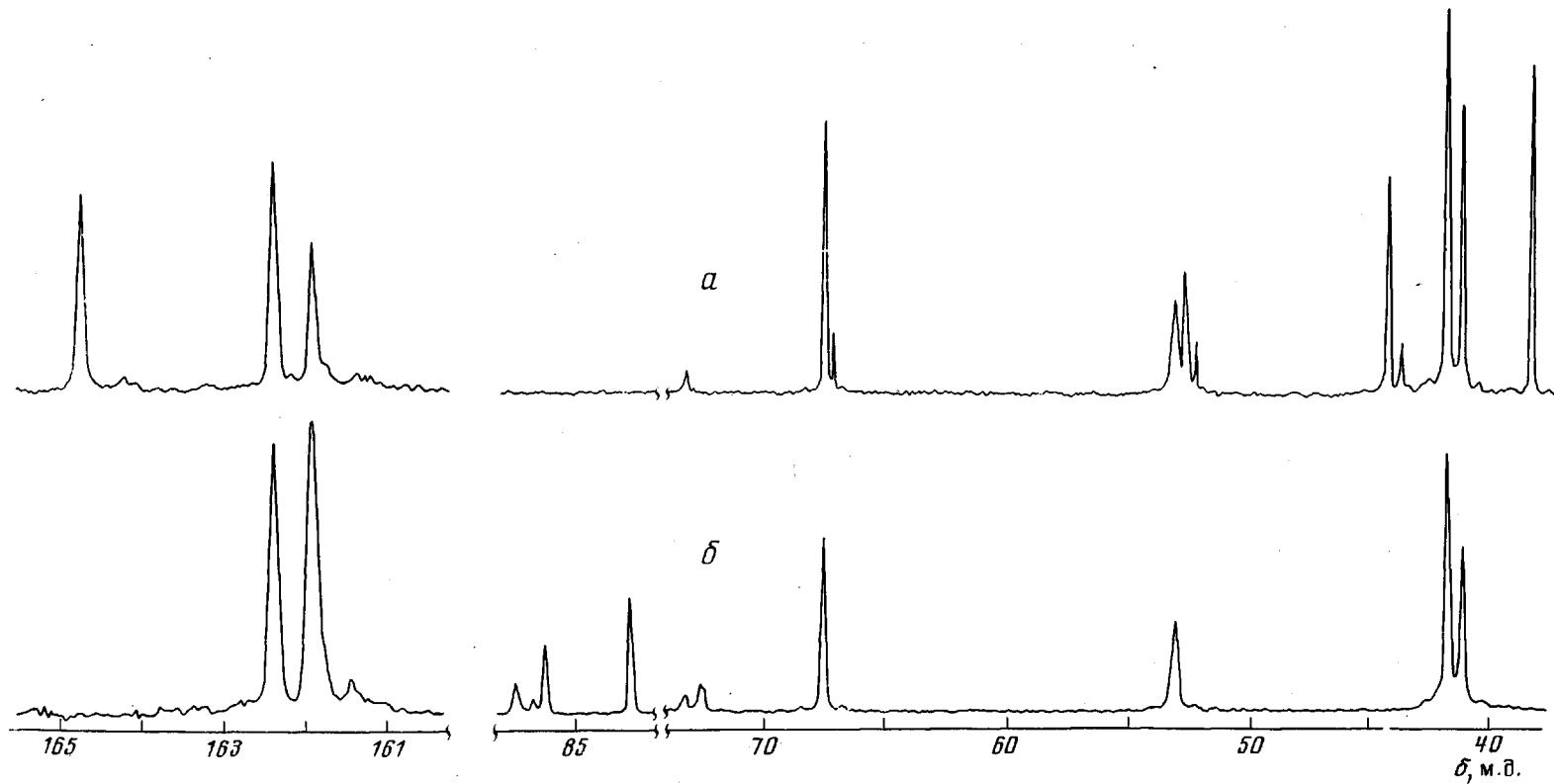


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C продуктов взаимодействия этиленмочевины с формальдегидом в растворе в D_2O :

Исходные концентрации ЭМ и ФА, моль/л: а — 4,0 и 4,0; б — 4,0 и 8,0. Число накоплений: а — 4200; б — 2500. Области сигналов $^{13}\text{CH}_2$ и ^{13}CO на этом рисунке и на рис. 3—6 показаны в разных масштабах

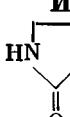
Таблица 1

Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C водных растворов продуктов реакции этиленмочевины с формальдегидом
(Выделен атом С, дающий сигнал)

δ , м.д.		Фрагмент	
экспериментальный	расчитанный	структура	название
38,5	-		Монозамещенная ЭМ
38,6	-		
41,4	-		Дизамещенная ЭМ
41,5	-		Незамещенная ЭМ
41,9	-		Дизамещенная ЭМ
42,1	-		
43,9	-		Монозамещенная ЭМ
44,6	-		
52,4	52,33		Метиленовые мостики
52,8	52,74		
53,2	53,14		
67,3	67,51		Метилольные группы
67,6	67,99		

Таблица 1 (продолжение)

δ , м.д.		Фрагмент	
эксперимен- тальный	расчитан- ный	структура	название
72,5	72,55		Метиленэфирные груп- пы
73,3	73,31		Метиленэфирные мости- ки
161,2	161,16		Дизамещенная ЭМ
161,3	161,33		
161,5	161,50		
161,8	161,71		
162,3	162,26		
164,1	164,23		Монозамещенная ЭМ
164,7	164,78		
167,3	167,30		Свободная ЭМ

Имидазолидоновые циклы. Имидазолидон, или этиленмочевина (ЭМ)
 (I), реагирует с формальдегидом значительно быстрее,

чем мочевина [13]. При реакции образуются метилольные производные, а также цепи, состоящие из циклов, соединенных метиленовыми и метиленэфирными мостиками. Описано [14] определение строения продуктов лишь косвенным методом: по разнице в скорости гидролиза мостиков $-NCH_2N-$ и $-NCH_2OCH_2N-$.

На рис. 1 приведены спектры смесей ЭМ–ФА, прогретых 2 часа при 100°. Видно, что сигналы CH_2 -групп в цикле в области 38–45 м.д., метилен-

новых групп, образовавшихся из формальдегида (50–90 м.д.), а также карбонильных атомов углерода (161–168 м.д.), весьма чувствительны к образованию метилольных групп и мостиков. Отнесение сигналов, приведенное в табл. 1, сделано по спектрам этиленмочевины и продуктов, образующихся при отношении ЭМ:ФА от 1:0,5 до 1:4 на разных стадиях реакции, а также по изменению спектра при кислотном гидролизе.

При большом содержании формальдегида (рис. 1, б) значительное количество его остается в виде метиленгликоля и олигомеров [6] (сигналы в области 83–88 м.д.), и все NH-группы замещены. При меньшем количестве формальдегида (рис. 1, а) он вступает в реакцию практически полностью и остается много незамещенных NH-групп. В обоих случаях большая часть формальдегида расходуется на образование метилольных групп (сигналы при 67 м.д.) и метиленовых мостиков (52–53 м.д.). Содержание метиленэфирных мостиков, дающих сигналы в области 73 м.д., невелико. Для их образования необходимо вести реакцию при более высокой температуре в присутствии катализатора [14].

Отнесение сигналов ЯМР ^{13}C в системе ЭМ – ФА подтверждается спектром ПМР (рис. 2) того же раствора, для которого был приведен углеродный спектр на рис. 1, а. В спектре имеется сложный мультиплет протонов метиленовых групп в цикле при 3,3–3,5 м.д., сигнал NH- и OH-протонов при 4,2 м.д. и хорошо разрешенные сигналы трех типов метиленовых мостиков (4,53; 4,56; 4,60 м.д.) и двух типов метилольных протонов (4,64; 4,68 м.д.). Отношение интенсивностей этих сигналов такое же, как для соответствующих сигналов ЯМР ^{13}C (52,4; 52,8; 53,2 и 67,3; 67,6 м.д.). Интересно, что в протонном спектре расщепление сигналов CH_2 -групп, вызванное влиянием замещения в α -положении (разность химических сдвигов $\rangle \text{NCH}_2\text{OH} \text{ и } \rangle \text{NCH}_2\text{N} \langle$), того же порядка, что и связанное с замещением у второго атома азота в цикле (разность между $\text{HN}(\text{CH}_2)\text{CON}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ и $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{CON}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$), в то время как в углеродном спектре в первом случае (α -замещение) изменение химического сдвига в 30–50 раз больше, чем во втором.

Положение сигналов атомов углерода метиленовых и карбонильных групп удовлетворительно описывается аддитивной схемой. Для $^{13}\text{CH}_2$ инкременты (относительно HOCH_2OH) равны $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CONH}(\text{CH}_2) - 15,9$; $-\text{N}(\text{CH}_2)\text{CON}(\text{CH}_2)\text{CH}_2 - 14,78$; $-\text{OCH}_2\text{O} + 4,63$; $-\text{OCH}_2\text{N} \langle + 5,39$ м.д.; среднее квадратичное отклонение $\sigma = 0,18$ м.д. Для ^{13}CO инкременты (относительно ЭМ) равны: $-\text{CH}_2\text{N} \langle - 2,52$; $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{N} \langle - 2,90$; $-\text{CH}_2\text{OH} - 3,07$ м.д.; $\sigma = 0,08$ м.д.

Триазиноновые циклы. Триазинон (ТА) структурной формулы

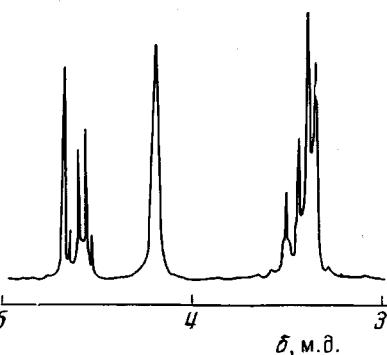
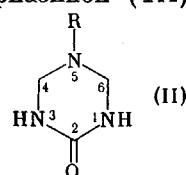


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H продукта взаимодействия этиленмочевины (4 моль/л) с формальдегидом (4 моль/л) в D_2O . Частота 90 МГц, число накоплений 25

ниум и CH_2OH и $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{CON}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$, в то время как в углеродном спектре в первом случае (α -замещение) изменение химического сдвига в 30–50 раз больше, чем во втором.

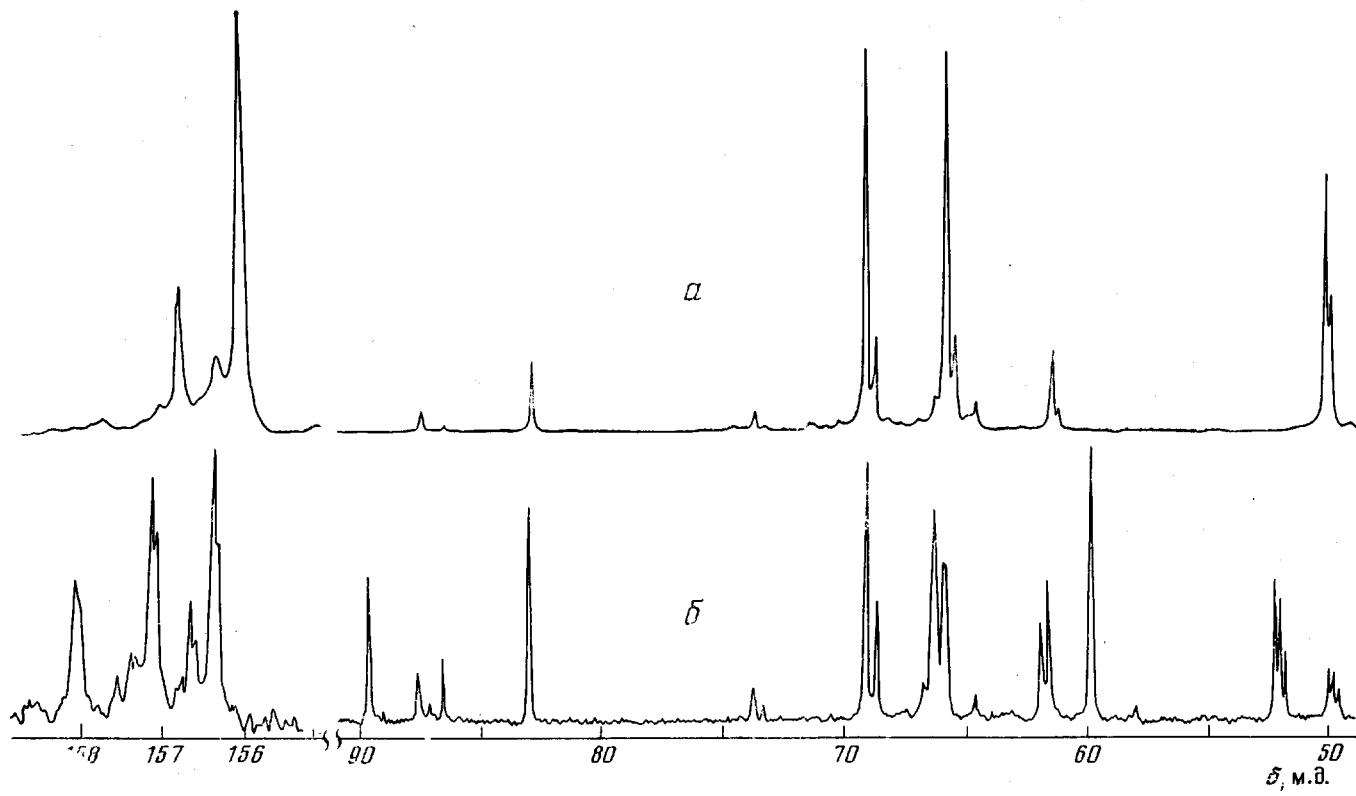


Рис. 3. Спектры ЯМР
 ^{13}C :

a — раствор *n*-бутилтриазинона (2 моль/л) и формальдегида (4 моль/л) в D_2O , прогретый 2 часа при 100° С; *b* — раствор оксиэтилтриазинона (2 моль/л) и формальдегида (4 моль/л) в воде, выдержаный 1 сутки при комнатной температуре, pH 10; число накоплений 37 000 (*a*) и 3500 (*b*)

где R=H в свободном состоянии, по-видимому, неустойчив. При попытке его получения образуется гексаметилентетрамин [15]. 5-Алкилтриазины легко доступны [9], реагируют с формальдегидом и используются при получении МФС для аппретов [1].

Система -бутилтриазинон — формальдегид. ФА реагирует с *n*-бутил-ТА (формула (II), R=CH₂CH₂CH₂CH₃) так же, как с этиленмочевиной. В спектре продуктов реакции (рис. 3, а) видны сигналы метилольных групп (66 м.д.) и метиленэфирных мостиков (74 м.д.). Метиленовые группы в циклах дают сигналы при 69 ($N_{(1)}\underline{CH_2N}_{(5)}$) и 62 м.д. ($N_{(1)}\underline{HCH_2N}_{(5)}$). Каждый из этих сигналов расщеплен под влиянием замещения у второго атома азота в цикле. В области слабого поля наблюдаются сигналы ¹³CO в незамещенных (слабый пик 157,8 м.д.), монозамещенных (156,8; 157,1 м.д.) и дизамещенных (156,1; 156,3 м.д.) циклах в положениях 1 и 3. Атомы углерода групп CH₃CH₂CH₂CH₂N дают сигналы при 14,1; 20,6; 29,8 и 50,6 м.д. (на рисунке показан только последний, расщепленный под влиянием замещения в цикле).

Система оксиэтилтриазинон — формальдегид. Спектр реакционной смеси оксиэтил-ТА (структура (II), R=—CH₂CH₂OH) — формальдегид (рис. 3, б) снят на ранней стадии взаимодействия. Раствор, выдержаный при комнатной температуре, содержит значительное количество не вступившего в реакцию формальдегида (сигналы в области 83–88 м.д.) и полуацетала, образующегося вследствие присоединения ФА к гидроксильным группам (сигнал 89,6 м.д.). Боковые оксиэтильные группы дают сигналы при 60,2 м.д. ($\text{N}_{(5)}\underline{CH_2CH_2OH}$) и 52,3–52,7 ($\text{N}_{(5)}\underline{CH_2CH_2OH}$, расщепление за счет замещения в цикле). Остальные сигналы: 50,1–50,5 (метиленовые мостики); 62,0–62,3 ($N_{(1)}\underline{HCH_2N}_{(5)}$ в цикле); 66,3–66,7 ($N_{(1)}\underline{CH_2OH}$); 68,9–69,3 м.д. ($N_{(1)}\underline{CH_2N}_{(5)}$ в цикле); 73,6–74,0 м.д. (метиленэфирные CH₂ группы); 158,1 м.д. (карбонил незамещенных циклов); 157,2–157,4 (CO монозамещенных циклов); 156,4–156,6 (CO дизамещенных циклов в положениях 1 и 3) — аналогичны наблюдавшимся для бутилтриазина.

Система метилтриазинон — формальдегид. При получении МФС для аппретов синтез триазинонового цикла и конденсацию проводят обычно одновременно. На рис. 4 показаны спектры смолы, полученной конденсацией мочевины с формальдегидом в присутствии метиламина (отношение H₂NCONH₂:CH₂O:CH₃NH₂=1:4:0,5) в слабощелочной среде [16]. В смоле имеются линейно-разветвленные структуры, образованные остатками мочевины, и цикло-цепные структуры, включающие метилтриазинон (структура (II), R=CH₃). Линейным структурам отвечают сигналы (δ , м.д. для водного раствора, рис. 4, а): 47,3 (—NHCH₂NH—); 53,8 (—N(CH₂)CH₂NH—); 55,4 (—NHCH₂OCH₃); 65,0 (—NHCH₂OH); 73,4 (—NHCH₂OCH₃); 160,0–163,2 (NCON); циклическим структурам — сигналы 51,6 ($N_{(1)}\underline{CH_2N}_{(1)}$, метиленовые мостики между циклами); 56,6 ($N_{(1)}\underline{CH_2OCH_3}$); 63,2–63,5 ($N_{(1)}H-\underline{CH_2-N}_{(5)}$) и 69,0–69,4 ($N_{(1)}(CH_2)CH_2N_{(5)}$), метиленовые группы в цикле); 67,3–67,8 ($N_{(1)}\underline{CH_2OH}$, метилольные группы у циклов), а также не показанные на рисунке сигналы CH₃-групп при 38,3–38,7 м.д. Карбонильные атомы углерода в три-, ди- и монозамещенных циклах дают сигналы при 155,9–156,3; 156,7–157,1; 157,6 м.д.

Система мочевина — формальдегид — аммиак. В патентной литературе имеются указания о возможности получения модифицированных МФС реакцией мочевины или ее производных с формальдегидом в присутствии аммиака или гексаметилентетрамина [17–19]. Экзотермичность реакции свидетельствует об образовании химического соединения, но строение продуктов, как отмечают Снупарек и Черный [20], не изучено. Высказы-

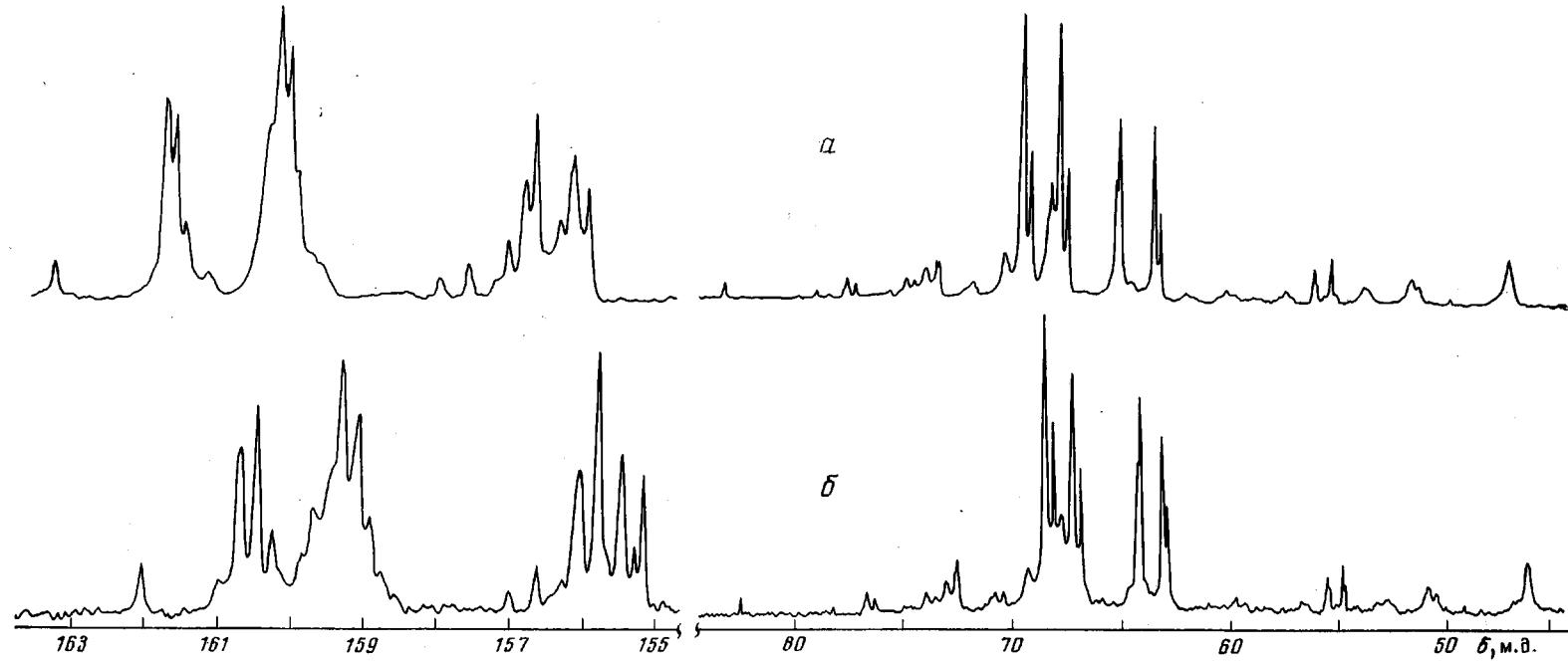
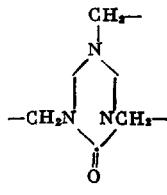
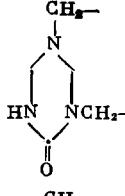
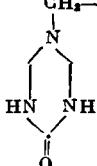


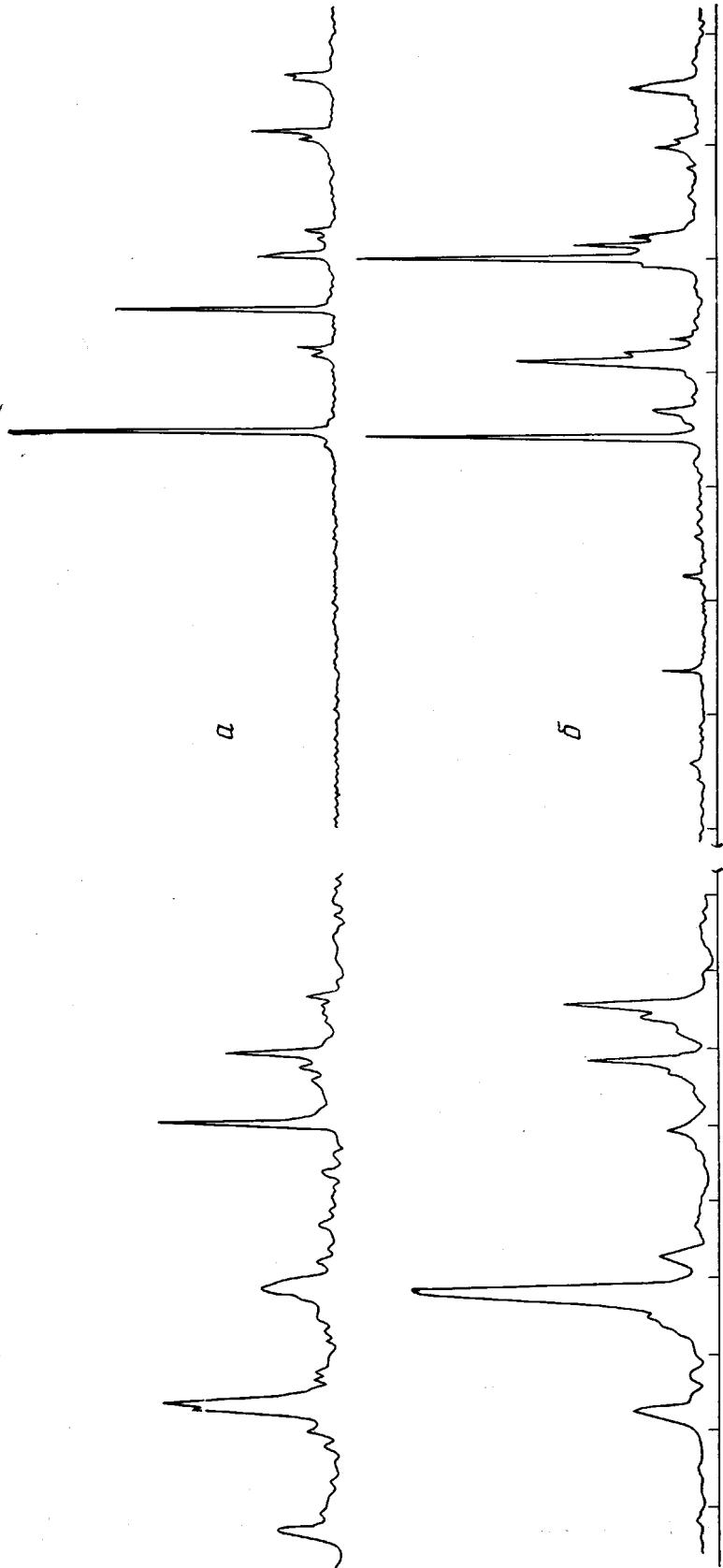
Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C мочевино-формальдегидной смолы, полученной в присутствии метиламина:
 а — 40%-ный водный раствор; б — 25%-ный раствор в смеси вода — ДМСО; число накоплений 34 000 (а) и 36 000 (б)

Таблица 2

Сигналы в спектрах ЯМР ^{13}C водных растворов продуктов взаимодействия мочевины с формальдегидом и аммиаком, связанные с наличием триазиноновых циклов

δ , м.д.	Фрагмент	
	структура	название
57,1–57,3	$\text{>N}_{(5)}\text{CH}_2\text{OH}$	Метилольные группы у «аминного» азота цикла
59,6–59,9	$-\text{N}_{(1)}\text{HCH}_2\text{N}_{(5)}$	Метиленовые группы в цикле
69,0–69,4	$-\text{N}_{(1)}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{N}_{(5)}$	
61,8–62,2	$\text{>N}_{(5)}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{N}_{(5)}$	Метиленэфирные мостики между «аминными» атомами азота двух циклов
63,8–64,2	$\text{>N}_{(1)}\text{CH}_2\text{OH}$	Метилольные группы у «амидного» азота цикла
156,4–156,8	 $-\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{NCH}_2-$	^{13}CO в тризамещенных циклах
157,2–157,6	 $-\text{HN} \begin{array}{c} \text{CH}_2- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{NCH}_2-$	^{13}CO в дизамещенных циклах
158,1	 $-\text{HN} \begin{array}{c} \text{CH}_2- \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{NH}$	^{13}CO в монозамещенных циклах

вались предположения [2] о возможности образования триазиноновых циклов, однако, поскольку нам известно, прямых доказательств получено не было. Механизм процессов, происходящих в системе мочевина – ФА – аммиак, весьма сложен, так как включает в себя образование олигомеров формальдегида [6], взаимодействие мочевина – ФА с образованием метилольных производных и линейно-развилченных структур [7]; взаимодействие ФА – аммиак с образованием промежуточных циклических соединений и гексаметилентетрамина [21] и, наконец, образование из мочевины, формальдегида и аммиака циклов, которые, в свою очередь, включаются в цикло-цепные структуры. Вследствие большой длительности съемки спектров ЯМР ^{13}C (несколько часов) этим методом удается выяснить структуру лишь сравнительно устойчивых образований. Сопоставление спектров производных алкилтриазинона со спектрами продуктов взаимодействия мочевина – ФА – аммиак, наиболее чувствительных к строению сигналов карбонильных атомов углерода (см., например, области 155–164 м.д. на рис. 4, а и 5, в для водных растворов и рис. 4, б и 5, г для растворов в смеси вода – ДМСО), однозначно доказывает образование триазиноновых циклов. Устойчивость этих циклов, очевидно, обусловлена тем, что у «вторичного аминного» атома азота $\text{N}_{(5)}$, основность которого зна-



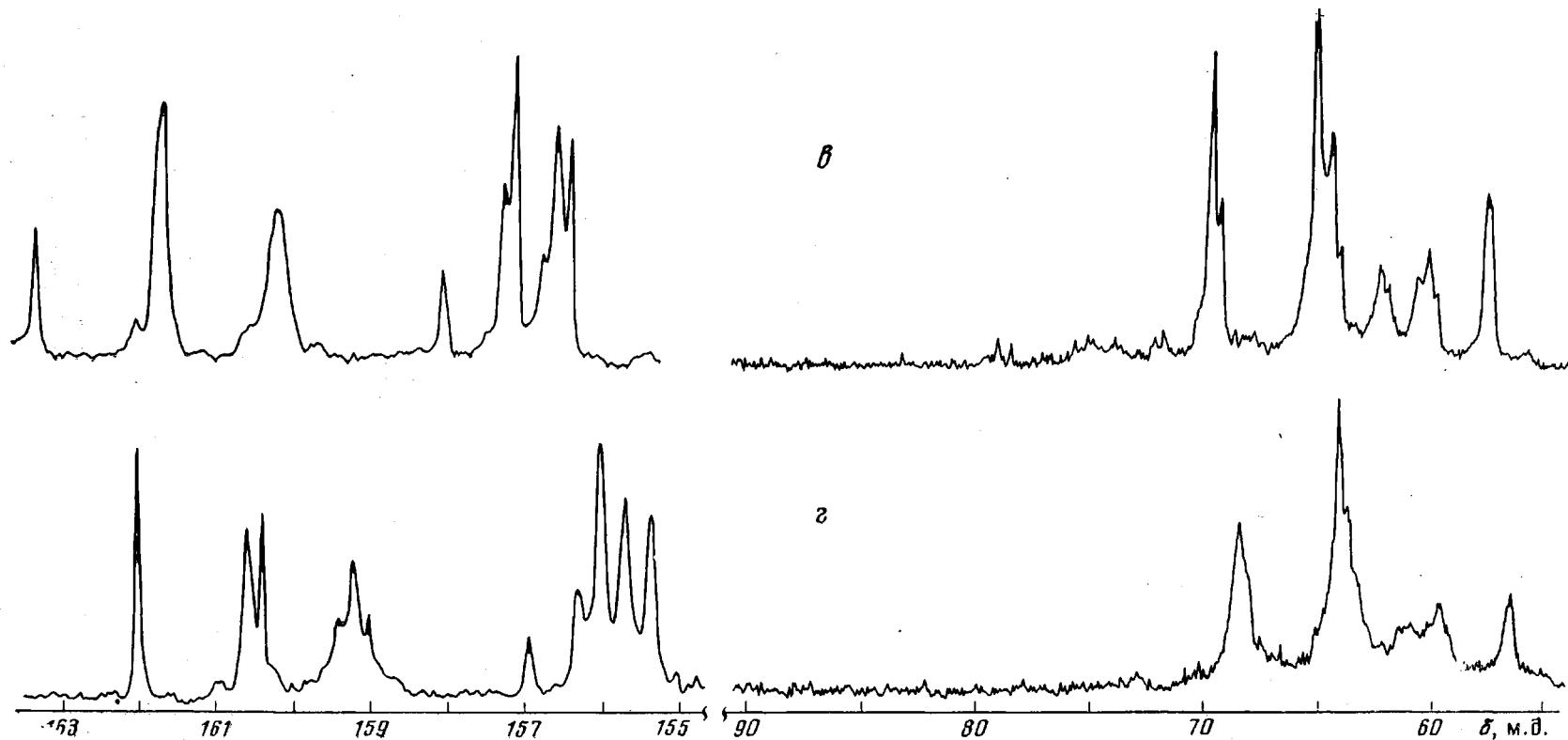


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C продуктов реакции:

a — диметилмочевина с аммиаком (1:1); внутренний стандарт диоксан ($\delta=67,4$ м.д.); *б* — диметилмочевина с формальдегидом и аммиаком (1:1:1); *в* — мочевина с формальдегидом и гексаметиленететрамином (1,0:1,6:0,14); *а*—*в* — раствор в воде; *г* — в смеси вода — ДМСО; число накоплений 5000 (*а*), 13 000 (*б*) и 43 000 (*в*, *г*)

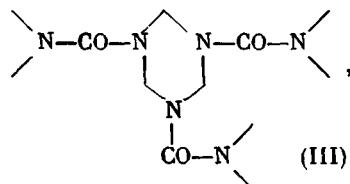
чительно выше, чем у «амидных» атомов $N_{(1)}$ и $N_{(2)}$, водород замещен на метиольную группу или метиленовый мостик $N_{(3)}CH_2N$. Спектры на рис. 5, а, б, в отвечают системам, в которых мольное отношение остатков мочевины к метиленовым группам и атомам аминного азота $NCON:CH_2:N_{\text{амин}}=1:2:1; 1:3:1; 1:2,4:0,53$. Помимо сигналов линейно-разветвленных структур [7], в них имеются пики, связанные с наличием триазиноновых циклов. Отнесение, сделанное с помощью описанных выше модельных систем, а также по зависимости спектра от состава и длительности реакции, приведено в табл. 2. Некоторое различие в форме сигналов ^{13}CO в разных растворителях (рис. 5, в и 5, г) объясняется, по-видимому, различиями в конформации цикла; этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Спектры рис. 5, а и 5, б сняты в системах, в которых реакция не дошла до равновесия и имеется большое количество гексаметилентетрамина (сигнал при 72,8 м.д.), который быстро образуется из аммиака и формальдегида после смешения реагентов. При длительном (в течение нескольких часов) прогреве растворов при 100° практически весь гексаметилентетрамин расходуется на образование циклов.

Из табл. 2 видно, что замещение водорода в группе $N_{(1)}H$ триазинонового цикла на метиольную группу вызывает сдвиг сигнала ^{13}CO в сторону сильного поля на 1,1 м.д. Для этиленмочевины этот сдвиг равен 3,1, а для мочевины — 1,5 м.д. [7]. Уменьшение инкремента замещения в ряду ЭМ — мочевина — ТА коррелирует с падением в этом же ряду скорости реакции метилолирования и уменьшением частоты полосы «Амид 1» в ИК-спектре (эта частота может служить мерой электронной плотности на азоте [13]).

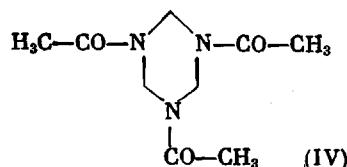
Штаудингер с сотр. [22, 23] указывают на возможность образования триазиноновых циклов в продуктах реакции мочевины или тиомочевины с формальдегидом за счет взаимодействия концевой NCH_2OH -группы с NH -группой соседней молекулы мочевины в цепи с метиленовыми мостиками. В согласии с данными ИК-спектроскопии [24], мы не обнаружили триазиноновых циклов в смолах и модельных системах, полученных без аммиака или аминов.

Гексагидротриазиновые циклы. В работах Мервелла с сотр. [25] (см. также [4]) на основе изучения аминов и амидов развита теория, согласно которой в МФС имеются гексагидротриазиновые (триметилентриаминовые) циклы структурной формулы



образующиеся в результате тримеризации ненасыщенного метиленового производного мочевины.

В качестве модельного соединения может служить триацетилгексагидротриазин структурной формулы



Оказалось, что замена аминогруппы в ацетамиде CH_3CONH_2 на цикл смещает сигнал CO на 3,7 м.д. в слабое поле (в растворах в смеси вода —

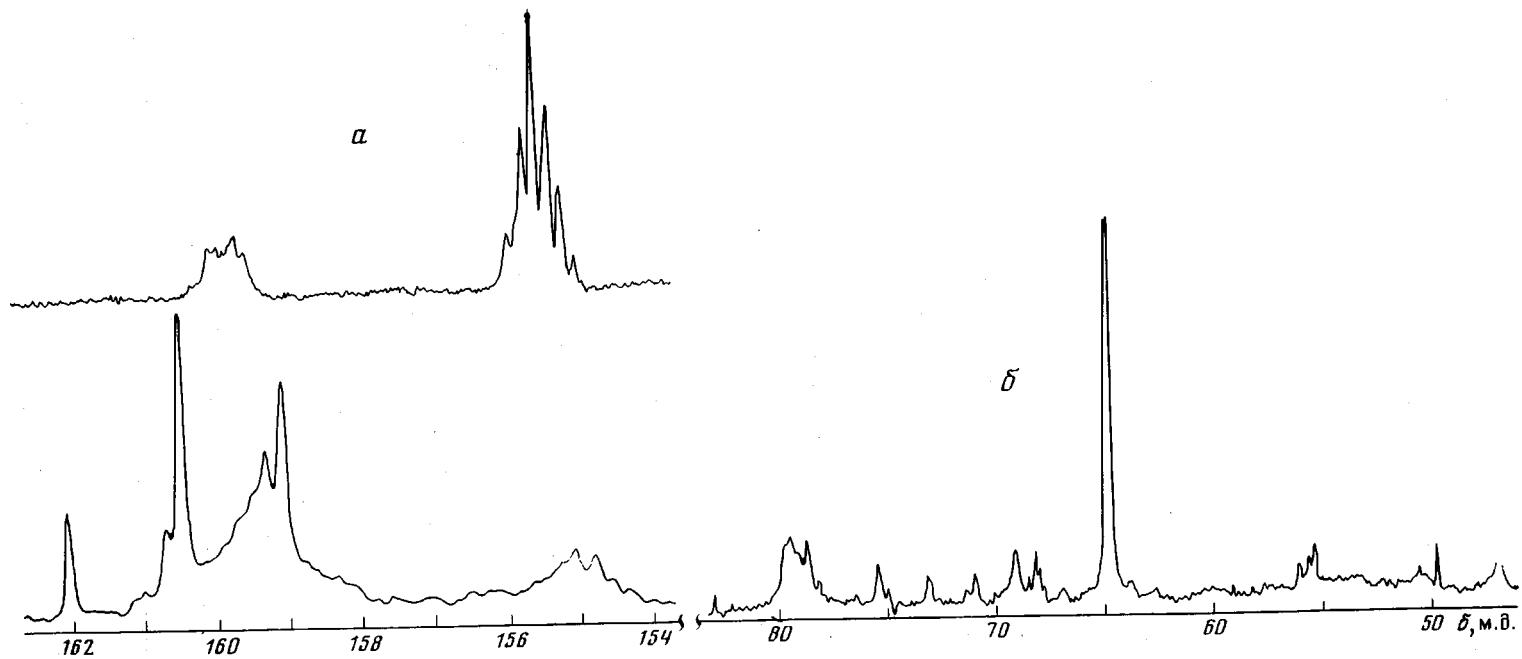
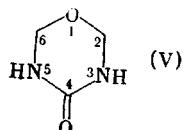


Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C :

a — водный раствор продуктов кислотного гидролиза диметоксиметилуриона (область сигналов ^{13}CO); *б* — 30%-ный раствор уронсодержащей МФС в смеси вода — ДМСО; число накоплений 28 000 (*а*) и 31 000 (*б*)

ДМСО). При наличии гексагидротриазиновых циклов должен был бы наблюдаваться сигнал в области 157–158 м.д. Однако ни в одной из изученных систем сигнала не было. Отсутствие таких циклов подтверждается также данными химических анализов [22, 26].

Уроновые циклы. Производные урона структурной формулы



образуются в результате внутримолекулярной конденсации метилольных производных мочевины. Эта реакция может идти как в кислой [27], так и в щелочной [28] средах, но обязательно при большом избытке формальдегида (отношение мочевина: $\Phi_A < 1:3$). Образование циклов было доказано методами ксиленольного расщепления и хроматографией на бумаге [27]. На рис. 6, б показан спектр уронодержащей МФС, полученной по [29] конденсацией мочевины с формальдегидом в соотношении 1:4 при pH 1,9 с последующей добавкой мочевины до отношения мочевина: $\Phi_A = 1:1,6$ и дополнительной конденсацией в нейтральной среде. Отнесение сигналов, связанных с уроновыми циклами, сделано по спектрам диметоксидиметилуруона и продуктов его кислотного гидролиза (рис. 6, а). Метиленовые группы в цикле $N_{(3)}CH_{(2)}O_{(1)}$ дают сигналы при 78,3–78,8 м.д.; метилольные группы у циклов $N - CH_2OH$ при 67,9–68,3 м.д., карбонильные группы в области 154–155 (в водном растворе 155–156 м.д.). Остальные сигналы в спектре рис. 6, б отвечают линейно-разветвленным структурам, в которых содержится $\approx 80\%$ всего связанного формальдегида.

Заключение. Приведенное в данной и в предыдущей [7] работах отнесение в спектрах ЯМР ^{13}C мочевино-формальдегидных смол позволяет полностью описать их строение. Качественное представление о структуре смолы можно сразу получить по виду сигналов карбонильных групп. В растворе в смеси вода – ДМСО пики в области 162–159 м.д. отвечают остаткам мочевины в линейно-разветвленных структурах; 155–157 м.д. – триазиноовым циклам, образующимся в присутствии аммиака; 154–155 м.д. – уроновым циклам. Других циклических структур в смолах не обнаружено. Более детальную характеристику дает сопоставление интенсивностей всех сигналов. Разумеется, для этого требуется съемка спектров в условиях [12], обеспечивающих пропорциональность между площадями сигналов в спектре и числом соответствующих атомов углерода в структуре.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
14 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. T. March, *Self-smoothing fabrics*, London, 1962, p. 76.
2. Вирша, Я. Бжезинский, Аминопласти, «Химия», 1973, стр. 276, 284.
3. Z. R. Bepnewitz, G. Foth, *Faserforsch. und Textiltechn.*, 19, 37, 1968.
4. Г. М. Цейтлин, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Энциклопедия», 310, 1974.
5. G. Wildmer, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, v. 2, 1965, p. 1.
6. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Б. Я. Аксельрод, Я. Г. Урман, Высокомолек. соед., B17, 919, 1975.
7. И. Я. Слоним, С. Г. Алексеева, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава, Б. Я. Аксельрод, И. М. Гурман, Высокомолек. соед., A19, 776, 1977.
8. M. A. Gradstein, M. W. Pollock, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3079, 1948.
9. W. J. Burke, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2136, 1947.
10. C. D. Egginton, C. P. Valle, *Text. Res. J.*, 39, 140, 1969.
11. R. H. Barker, J. Boudreax, S. L. Vail, *Appl. Spectroscopy*, 20, 414, 1966.
12. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков, «Мир», 1975.

13. Г. Петерсен, Химия и технол. полимеров, 1965, № 12, 67.
 14. Meng Shung Yen, H. Tonami, J. Soc. Fiber. Sci. Technol. Japan, 31, 58, 1975.
 15. A. M. Paquin, Angew. Chemie., 460, 267, 1948.
 16. T. Oshima, Япон. пат., 17800, 1962; Chem. Abstrs, 59, 11722, 1963.
 17. F. Pollak, Англ. пат., 514507, 1939; Chem. Abstrs, 35, 4519, 1941.
 18. F. Pollak, Пат. США, 2134235, 1939; Chem. Abstrs, 33, 1061, 1939.
 19. F. Köhler, Пат. ФРГ, 875945, 1953; Chem. Zbl., 1953, 5423.
 20. J. Snuparek, J. Cerny, Aminoplasty, Praha, 1963, p. 93.
 21. H. H. Richmond, G. S. Myers, G. F. Wright, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3659, 1948.
 22. H. Staudinger, K. Wagner, Makromolek. Chem., 12, 168, 1954.
 23. H. Staudinger, H. Krässig, G. Welzel, Makromolek. Chem., 20, 1, 1956.
 24. H. J. Becher, F. Griffel, Chem. Ber., 91, 2032, 1958.
 25. C. S. Marvel, J. R. Elliot, F. E. Boettner, H. Yuska, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1681, 1946.
 26. J. I. Jong, J. Jonge, Recueil. trav. chim., 72, 1027, 1953.
 27. G. Zigeuner, H. Fitz, Monatsh. Chem., 90, 211, 1959.
 28. H. Kadowaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 11, 248, 1936.
 29. K. Erhart, H. Petersen, Пат. ФРГ, 2207921, 1974.
-