

УДК 541.6 : 541.315.2

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

B. B. Америк и Б. А. Кренцель

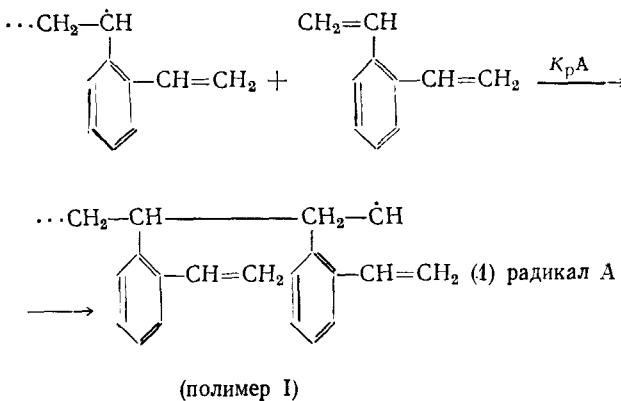
Развитие процессов линейной и стереоспецифической полимеризации, позволивших значительно расширить круг полимеризующихся соединений и открывших новые возможности в регулировании роста макромолекул, вызвало естественный интерес к полимеризации бифункциональных мономеров. В полимеризации этих мономеров открыт ряд новых закономерностей, имеющих научное и практическое значение.

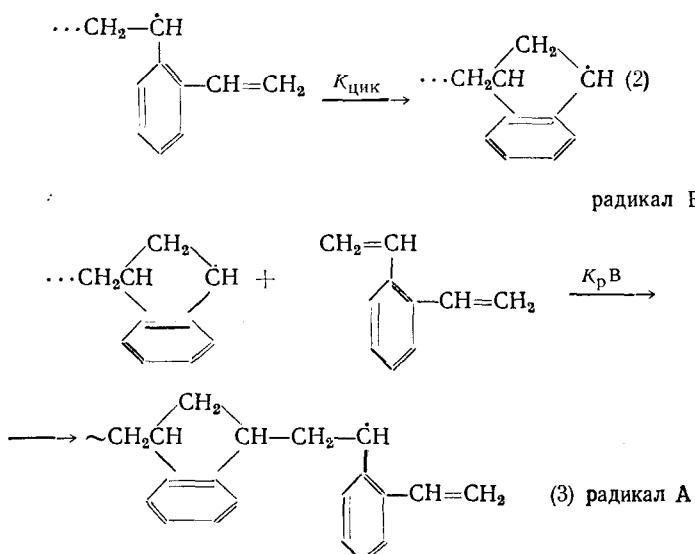
Известно, что при полимеризации простейшего симметричного бифункционального мономера — бутадиена возможно 1—2- или 1—4-присоединение. Желаемую структуру полимерной цепи можно получить, используя определенный тип катализатора.

В случае полимеризации бифункциональных соединений, у которых пара углерод-углеродных двойных связей обладает различной электронной плотностью, влияние типа катализатора (катионный, анионный) и растворителя проявляется в еще большей степени.

Если в качестве мономера используется бифункциональное соединение, содержащее гетероатом у одной из двойных связей, то структура образующегося полимера зависит не только от природы применяемого катализатора и растворителя, но также и от температуры полимеризации. Несмотря на ряд исследований, опубликованных в мировой периодической печати, эти вопросы выяснены еще далеко не полностью.

Полимеризация бифункциональных соединений, содержащих две двойные связи в орто-положении, изучалась на примере орто-дивинилбензола¹. Этот мономер полимеризовался по радикальному механизму (инициатор — $\alpha\alpha'$ -азобисизобутиронитрил) в растворе бензола. Полученный растворимый полимер содержал еще двойные связи, что подтверждалось их спектрами и бромированием в четыреххлористом углероде. Поэтому можно предположить следующие три реакции роста полимерной цепи:





Молярная доля мономерных единиц, содержащих непрореагировавшие винильные группы, определяется следующим уравнением:

$$-\frac{dm}{dM} = \frac{2[M]}{2(M) + r_c} \quad r_c = \frac{K_{\text{цик}}}{K_p A}$$

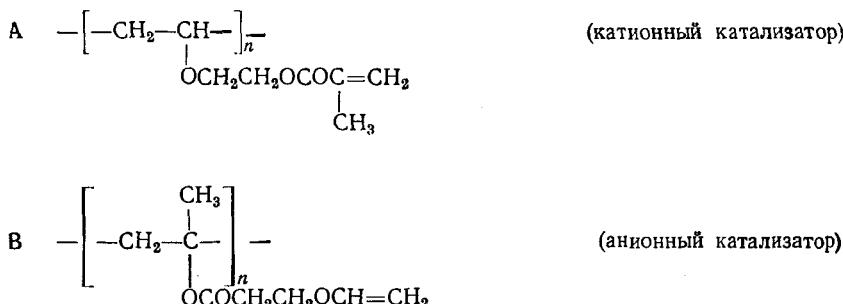
где $[M]$ — концентрация мономера в моль/л, m — концентрация полимера I.

Из этого уравнения очевидно, что содержание мономерных единиц, имеющих непрореагировавшие винильные группы, зависит от начальной концентрации мономера, так как $r_c = \text{const}$.

Если в полимере содержится одна винильная группа на мономерную единицу, то содержание полимера I принимается за 100%. Однако оно обычно всегда ниже 100% и колеблется от 30 до 90% в зависимости от условий полимеризации. Содержание мономерных единиц с винильными группами уменьшается при понижении концентрации мономера в исходной смеси и повышении температуры полимеризации, так как создаются благоприятные условия для реакции циклизации (2). Этот факт объясняется различной энергией активации для бимолекулярной реакции роста полимерной цепи (1) и внутримолекулярной реакции циклизации (2). Присоединение *o*-дивинилбензола в реакции роста имеет такую же природу, как у стирола. Растущий радикал А имеет несколько большую энергию сопряжения, чем радикал стирола, а циклический радикал В обладает гораздо меньшей энергией сопряжения. Следовательно, для внутримолекулярной реакции циклизации необходима большая энергия активации, чем для присоединения мономера. Поэтому термическая полимеризация *o*-дивинилбензола приводит к образованию линейного полимера, содержащего пятичлененные циклы. Реакция роста цепи протекает, в основном, по уравнению (2).

Были синтезированы² различные бифункциональные мономеры, содержащие две или более двойных углерод-углеродных связей, которые сильно отличаются по их тенденции образовывать растущие ионы или свободные радикалы в зависимости от способа иницирования реакции. Виниловые эфиры фенолов, содержащие ненасыщенную боковую связь,

$\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$, где R — фенил, аллилфенил, металлизированный, 2-аллил-4-хлорфенил, 2-кротил, подвергались низкотемпературной полимеризации в присутствии трехфтористого бора. Получены линейные полимеры, ИК спектры которых подтверждают, что винилоксигруппа включается в реакцию полимеризации. Это объясняется большей плотностью электронов на винилокси-связи и большей ее реакционной способностью по сравнению с аллильной функциональной группой. Безуспешная попытка подвергнуть полимеризации полученные олигомеры по аллильной двойной связи с применением радикальных инициаторов объясняется так называемым деградационным механизмом передачи цепи³. В результате образуется радикал, который сильно стабилизирован за счет делокализации неспаренного электрона. При полимеризации β -винилоксиэтилметакрилата с катионными и анионными катализаторами были получены полимеры различной структуры. β -Винилоксиэтилметакрилат $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ содержит два типа двойных связей — электронодефицитная метакрилатная двойная связь и электронодобывающая винилокси двойная связь⁴. Рост цепи при полимеризации β -винилоксиэтилметакрилата происходит различно с катионными и анионными катализаторами, давая полимеры структуры А и В соответственно



В литературе описана⁵ полимеризация β -винилоксиэтилметакрилата на четыреххлористом олове. Полимеризацию проводили при 0° в растворе четыреххлористого углерода. В ИК спектрах полимера полоса 1780 cm^{-1} , характерная для винилоксигруппы, полностью исчезает, а полосы 1000—1650 cm^{-1} , характерные для метакрилатной двойной связи, остаются. Следовательно, полученный полимер имеет структуру А. При полимеризации β -винилоксиэтилметакрилата на катализаторе Циглера при —20° получается полимер структуры В, который растворим в бензоле. Полимеризация на том же катализаторе при +25° дает уже смесь полимеров структуры А и В (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Полимеризация β -винилоксиэтилметакрилата на различных катализаторах

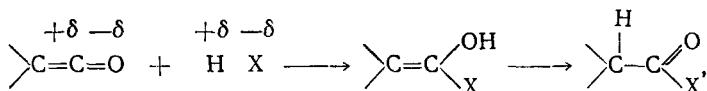
Катализатор	Растворитель	Температура, °C	Конверсия, %
SnCl_4	CCl_4	—20	90A
$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	C_5H_{12}	—20	13B
Al/Ti 1,2:1			
$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	C_5H_{12}	+25	12A
Al/Ti 1,2:1			2B
Li три-n-бутиламин	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	—25	30B
Триэтилбор	C_6H_6	25	12A

На основании этих результатов можно допустить, что природа активных центров катализаторов Циглера зависит не только от соотношения компонентов, но и от температуры полимеризации. По-видимому, этим и объясняется противоречивость данных многих авторов при попытке классифицировать эти катализаторы как анионные или катионные.

Не менее интересным классом бифункциональных соединений являются соединения, содержащие, наряду с углерод-углеродной двойной связью, карбонильную двойную связь. К таким мономерам относятся

кетен, диметилкетен, дикетен, акролеин. Кетены $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ >C=C=O \\ \diagup \\ R' \end{array}$ благо-

даря присутствию кумулированных углерод-углеродной двойной и карбонильной связи обладают высокой реакционной способностью и реагируют с полярными и неполярными молекулами. Неполярные молекулы присоединяются по углерод-углеродной двойной связи, а полярные — по карбонильной. Однако во многих реакциях продукты присоединения к карбонильной группе, имеющие енольную форму, переходят в карбонильные соединения:

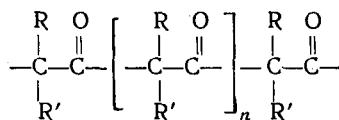


где Х — компонент, содержащий полярные группы.

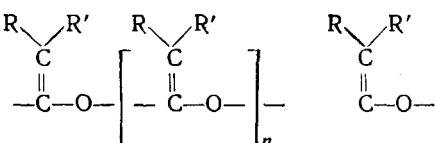
Поэтому структурные единицы, сохраняющие начальную форму, можно наблюдать только в том случае, когда кето-еночная перегруппировка в продуктах реакции невозможна, т. е. при полимеризации кетенов. Линейные и регулярные полимеры кетенов могут содержать два структурных элемента:



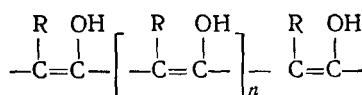
Регулярное присоединение «голова к хвосту» α -мономерных звеньев дает макромолекулы, имеющие α -кетонную структуру:



Аналогичное присоединение β -мономерных звеньев дает поликарбонатную структуру:



Если R и R' — атомы водорода, то α -кетеновая структура находится в равновесии с енольной структурой:

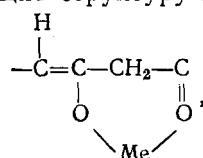


Следует отметить, что в большинстве случаев при полимеризации кетена были выделены только низкомолекулярные продукты (см. табл. 2).

ТАБЛИЦА 2
Продукты полимеризации кетена

Условия полимеризации	Полученные продукты	Ссылки на литературу
0—50° без катализатора	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CO}}{\text{C}}}=\text{CH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{C=O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$	6
70—120°, катализатор — пиридин		7
—78° в растворе ацетона	$(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_4$	8

Натта с сотрудниками⁹ при попытке полимеризовать кетен с катализаторами Фриделя—Крафтса (ZnCl_2 ; AlCl_3) и металлоорганическими катализаторами (триэтилалюминий и бутиллитий, *n*-дибутилцинк) получили соединения, имеющие структуру хелатного типа:



где Me — металл. При этом наблюдалась низкая конверсия в результате дезактивации катализатора.

Отсутствие водородных атомов в мономере предотвращает образование хелатных структур. Еще Штаудингер^{7, 10} наблюдал полимеризацию диметилкетена в присутствии триметиламина как катализатора при —80°. Полимер не имел регулярной химической структуры и в интервале температур 100—200° полностью превращался в мономер. Используя некоторые типы катализаторов, удалось получить полимеры диметилкетена, имеющие регулярную структуру^{9, 11}. В качестве катализаторов применялись:

1. Кислотные катализаторы, которые в большинстве случаев действуют по катионному механизму, имеющие формулу: $\text{AlX}_n\text{R}_{3-n}$, где X — галоид, R — алкильный или арильный радикал; n = 1—3.

2. Катализаторы анионного типа, содержащие металлы небольшого ионного радиуса и обладающие электроотрицательностью не выше 1,6, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; LiC_2H_5 и др. (см. табл. 3).

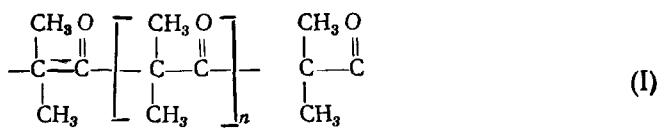
ТАБЛИЦА 5

Полимеризация диметилкетена в присутствии различных катализаторов при -78°

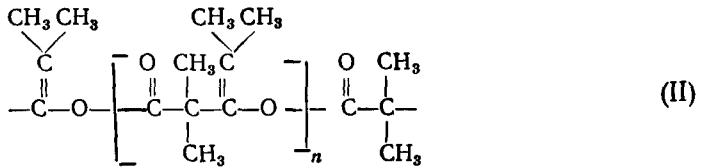
Катализатор	Растворитель	Конверсия, %	Время, мин.	Структура полимера		
				поликетон	полиэфир	поли-ацеталь
AlBr ₃ * (C ₂ H ₅) ₂ O	толуол	18	360	+		
AlBr ₃	эфир	22	1800	+		
Na-нафталин	толуол	32	1440		+	
Na-нафталин	диметилформамид	55	1440			
C ₂ H ₅ ONa	толуол	100	10			+
Na-нафталин	толуол	93	3			++
C ₄ H ₉ Li	тетрагидрофуран	86	12			++
C ₄ H ₉ Li	толуол	18	1440		+	
Al(C ₂ H ₅) ₃	толуол	8	1440		+	
BrMgC ₂ H ₅	толуол	15	1440	+	+	
Zn(C ₂ H ₅) ₂	—	10	1440		+	
(C ₂ H ₅) ₂ NH	толуол	35	1440		+	+

* Полимеризацию проводили при -50° .

В случае использования катализаторов первой группы полимеризация диметилкетена при низкой температуре приводит к получению белого полимера с содержанием кристаллической структуры 60—80%. Полимер растворим только в сильно полярных высококипящих растворителях; температура плавления близка к 250° . Термически стабилен до 300° и в этих температурных пределах не деполимеризуется до мономера. Интенсивные полосы поглощения в области $5,9 \mu$ в ИК спектрах и в области 259 cm^{-1} в УФ спектрах указывают на присутствие в полимере карбонильных групп, что позволяет предположить α -кетенную структуру:



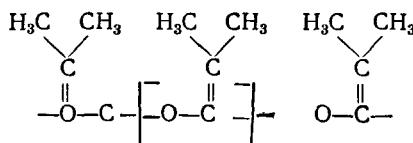
Химическая структура полимера диметилкетена (II), полученного в присутствии катализаторов второй группы, резко отличается от структуры полимера (I). ИК и УФ спектры подтверждают полиэфирную структуру, так как ослаблена полоса поглощения карбонильных групп, а наблюдается полоса поглощения в области $5,74 \mu$, характерная для эфирных групп:



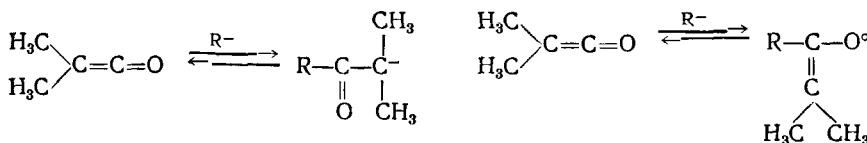
Структура полимеров (I) и (II) подтверждена также и химическим путем.

Полимеры диметилкетена, которые преимущественно имеют поли-ацетальную структуру, получены^{11, 12} в результате полимеризации с анионными катализаторами (LiC₄H₉, LiOC₄H₉, Na-нафталин, C₂H₅ONa). Следует отметить влияние полярности растворителя на структуру получаемого полимера¹². При полимеризации диметилкетена на катализа-

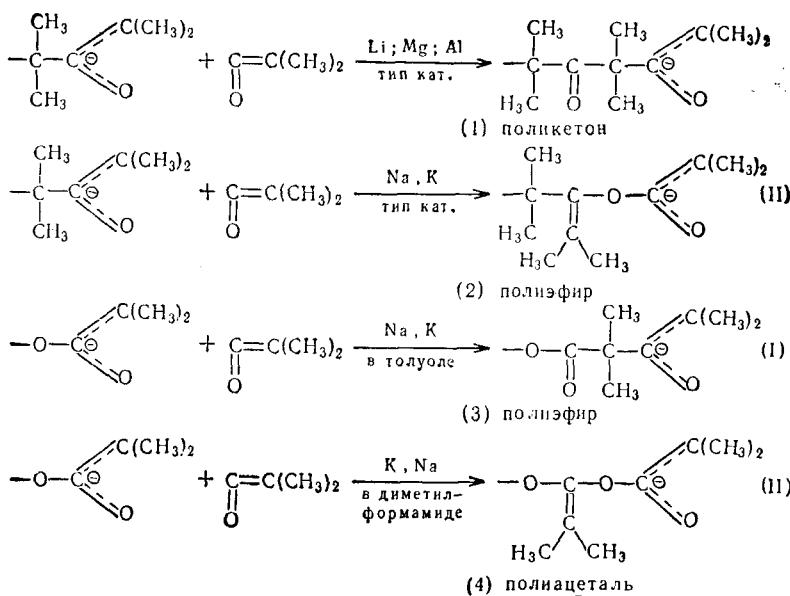
торе — комплекс натрий-нафталин в растворе толуола получены полимеры полиэфирной структуры. Замена толуола $\epsilon = 2,379$ на диметилформамид $\epsilon^* = 35,0$ приводит к получению полимера полиацетальной структуры. В ИК спектрах этих полимеров проявляется полоса, характерная для углерод-углеродных двойных связей, а продукты кислотного алкоголиза и гидрогенолиза в присутствии LiAlH_4 указывают на наличие ацетальных связей:



Для объяснения различных направлений реакции полимеризации диметилкетена можно предположить следующую схему иницирования и роста полимерной цепи ^{11, 13, 14}:



В стадии роста цепи можно предположить следующие четыре типа реакций:



Движущими силами реакции кетенов с нуклеофильными реагентами является электростатическое взаимодействие поляризованной кетеновой молекулы с электроноизбыточными центрами ¹⁵. Анион (I) обычно реагирует со следующей молекулой диметилкетена через более электротриципательный атом кислорода по уравнению (2). Эфирный ион (II) благодаря влиянию атома кислорода легче реагирует со следующей

* ϵ — диэлектрическая постоянная растворителя.

мономерной молекулой через карбанионную структуру по уравнению (3). Возможна также одновременно полимеризация по уравнению (2) и (3) с катализаторами, включающими ионы натрия и калия, в растворе толуола, что приводит к образованию полиэфиров. Полиацетали получаются (уравнение 4) преимущественно в полярных растворителях, таких как диметилформамид, триэтиламин, которые стабилизируют енольную структуру (II) сольватацией. В работе японских авторов¹⁴ приводятся данные по полимеризации диметилкетена на третичных алифатических аминах. Более подробное изучение показало¹⁶, что активность третичных аминов определяется их константой диссоциации, с увеличением которой растет катализическая активность амина. Возрастание полярности растворителя приводит к повышению содержания полиацетальной структуры в полимере (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Влияние природы растворителя на полимеризацию диметилкетена — 40°, растворитель 50 мл $(C_2H_5)_3N$ 0,4 об. %

Растворитель	Диметилкетен, мл	Время реакции, мин.	Выход полимера, %	$\frac{D_5,85}{D_5,66}$
Циклогексанон	10	30	70	4,7
Ацетон	10	15	65	11,7
Диэтилкетон	10	15	65	9,0
Ацетонитрил	10	15	83	6,3
Диэтиловый эфир	10	15	4	(a)
Диметилформамид (б)	10	15	100	5,3

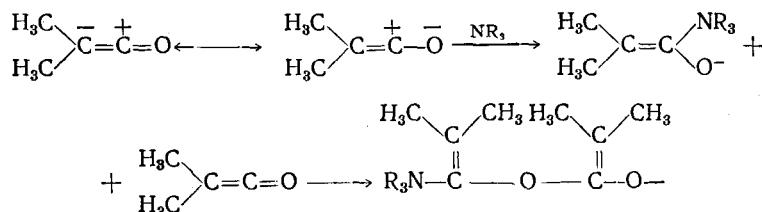
* $D_{5,851}$ — интенсивность полосы поглощения, характеризующей полиацетальную структуру.

$D_{5,66\mu}$ — интенсивность полосы поглощения, характеризующей изолированные полиэфирные связи.

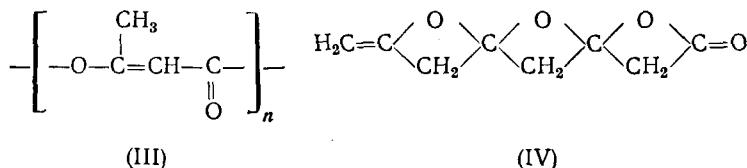
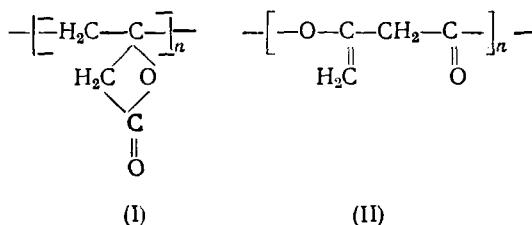
(а) — получена смесь полиэфирной и полиацетальной структур.

(б) — без катализатора.

При полимеризации диметилкетена в толуоле также образуется значительное количество полимера полиацетальной структуры, что является исключением из общего правила влияния полярности растворителя на структуру полимера. Интересно отметить, что диметилкетен полимеризуется без катализатора в растворе диметилформамида. Повидимому, основность диметилформамида достаточно велика, чтобы инициировать полимеризацию диметилкетена в отсутствие какого-либо другого катализатора. В любом случае увеличение температуры приводит к уменьшению доли полиацетальной структуры в образующемся полимере. Предполагаемый механизм полимеризации при использовании в качестве катализаторов ряда аминов следующий: первая ступень — это нуклеофильные атаки оснований на карбонильную группу:



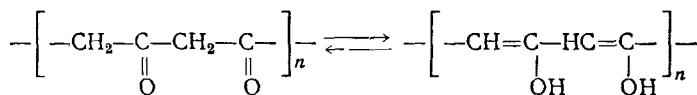
Менее подробно изучена полимеризация дикетена и структура образующегося полимера в зависимости от условий полимеризации. Можно представить следующие четыре структуры полимерных молекул^{17, 18}:



Известно, что дикетен полимеризуется при комнатной температуре, давая димер.

Сравнительно недавно¹⁹ получен полимер дикетена в присутствии катализатора $HgCl_2$. Молекулярный вес полимера ~ 1630 . Полимер дикетена имеет полиэфирную структуру (II). Полимеризация дикетена в присутствии $Al(OCH_2CH_5)_3$ приводит также к образованию полимера полиэфирной структуры²⁰.

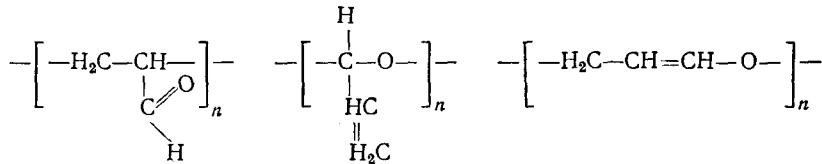
При полимеризации дикетена на BF_3 был получен^{21, 22} аморфный полимер, структура которого отличается от предполагаемых ранее структур. Молекулярный вес этого полимера сравнительно небольшой (2080) и ИК спектры подтверждают β -дикетонную структуру:



В растворе этиленгликоля кетонная форма полимера находится в равновесии с енольной формой. Эту структуру полимера подтверждает и продукт реакции полимерной молекулы с фенилгидразином. ИК-спектр этого полимера имеет полосу в области $1600-1500 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для группировки $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$.

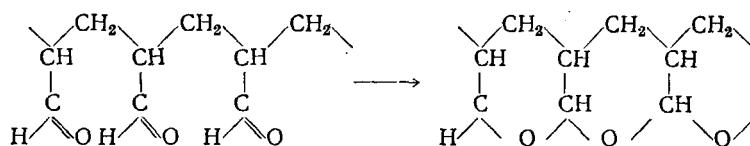
Кетен трудно полимеризуется в этих условиях, однако применение бензонитрила как катализатора позволило получить полимер β -дикетонной структуры²².

В отличие от диметилкетена в молекуле акролеина две двойные связи — углерод-углеродная и углерод-кислородная сопряжены. В реакции Дильса—Альдера акролеин играет роль диена^{23, 24}, что дает основание предположить образование полимеров следующих структур:



Исследование полимеризации акролеина и изучение свойств полученных полимеров было осуществлено рядом авторов^{25, 26, 27}. Катионная полимеризация акролеина на AlCl_3 , ZnCl_2 , эфиратах BF_3 в различных растворителях (0—30°) приводит к получению растворимых полимеров с реакционноспособными альдегидными группами (15—20%).

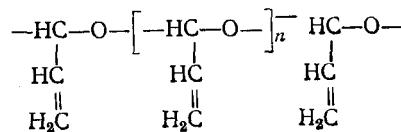
Полимеризацию акролеина с газообразным трехфтористым бором и различными добавками в интервале 0—80° исследовал Котон с сотрудниками²⁸. Был получен стеклообразный полимер, который не содержал свободных альдегидных групп. По-видимому, альдегидная группа активно участвует в реакции полимеризации. Полимер не растворим в органических растворителях, но легко растворяется в серной кислоте. Можно утверждать, что полимеризация протекает по схеме «голова к хвосту», и при этом все альдегидные группы располагаются по одну сторону цепи, что способствует циклизации по $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ -группе.



На образование полимера циклической структуры указывает высокая термическая стабильность полимера. Наличие же четкой температуры плавления подтверждает отсутствие сшитых структур. При полимеризации в разбавленных растворах циклизация не идет.

В положении 1—4 акролеин полимеризуется в присутствии металлического натрия в кипящем бензоле²⁹. Образующийся полимер содержит 5 мол.% альдегидных групп и от 10 до 15% двойных связей.

Данные ИК спектров и ЯМР подтверждают следующую структуру полимера $[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}]_n$. Анионная полимеризация акролеина в интервале от +25 до —78° в присутствии различных катализаторов (см. табл. 5) приводит к образованию полимеров, в ИК спектрах которых значительно ослаблена или совсем отсутствует полоса поглощения карбонильной группы (5,85 μ)³⁰. Количество двойных связей $-\text{C}=\text{C}-$, определенное путем гидрирования раствора полимера в ледяной уксусной кислоте, составляет 50—70%. Альдегидные группы в полимере идентифицировались путем обработки его фенилгидразином с последующим определением азота. Содержание альдегидных групп в полиакролеине, полученном с анионными катализаторами, колеблется от 1 до 9%. Природа растворителя влияет не только на скорость полимеризации, но и на химическую структуру образующегося полимера. Причем с понижением температуры полимеризации и увеличением полярности растворителя уменьшается количество свободных карбонильных групп в полимере. Полимер имеет полиацетальную структуру:



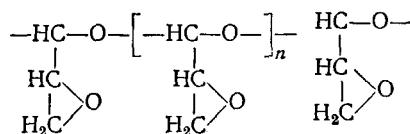
Молекула глицидилового альдегида, так же как и молекула акролеина, имеет реакционноспособную карбонильную группу, но место винильной группы занимает гетероцикл, который может быть рассмотрен как одна из функциональных групп. Глицидиловый альдегид легко полимеризуется с катализаторами различного типа²⁰. Так, в присутствии

ТАБЛИЦА 5

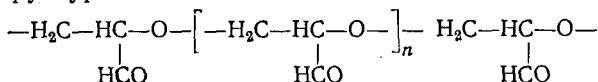
Полимеризация акролеина

Растворитель	Количество растворителя, мл.	Акролен, мл.	Катализатор	Количество катализатора, мол., %	Время, мин.	Температура, °С	Выход полимера, %
Петролейный эфир	25	5	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	0,5	300	—20÷30	—
Толуол	25	5	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	1,0	780	—20÷—30	16
Толуол	30	5	<i>n</i> -C ₄ H ₉ Li	1,0	600	комн.	91
Толуол	25	5	фенил MgBr	4,5	60	комн.	следы
Дизтиловый эфир	30	5	тритил Na	0,5	180	—20	36
Дизтиловый эфир	25	5	CH ₃ ONa	1,0	240	—30	46
Метилаль	45	5	К-бензофенон	0,5	150	—30	33
Тетрагидрофuran	25	5	Na-нафталин	0,5	840	—78	5
То же	45	5	Na-нафталин	0,5	285	—50	79
» »	145	5	Na-нафталин	1,0	240	—50÷60	66
» »	50	5	К-бензофенон	0,5	150	—50÷60	55
» »	30	5	тритил Na	1,0	180	—30÷—40	93
» »	25	5	CH ₃ ONa	1,0	150	—40	—
» »	25	5	амид Na	1,0	180	—40	54
» »	45	5	Na	1,0	225	—50	48
» »	15	5	Пиперидин	1,0	105	0	40
Гликолдиметиловый эфир	20	5	C ₄ H ₉ MgBr	2,0	480	комн.	следы
Ацетонитрил	40	5	Na-нафталин	1,0	120	—40	86
Метилацетат	30	5	CH ₃ ONa	1,0	25	—35	48
Без растворителя	—	15	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	5,0	1440	комн.	30

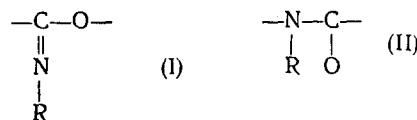
триэтилалюминия при -78° образуется полимер полиацетальной структуры:



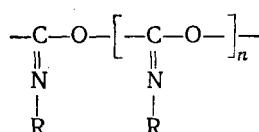
При полимеризации же с $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ получается полимер поли-эпоксидной структуры:



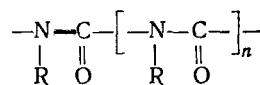
Известно, что изоцианаты в присутствии оснований — триэтиламина, пиридина — дают димеры и тримеры³¹. При стереоспецифической полимеризации изоцианатов возможны две основные структуры полимера:



Регулярное раскрытие карбонильной двойной связи дает макромолекулу полиацетальной структуры:



а регулярное раскрытие углерод-азотной двойной связи — амидную структуру:

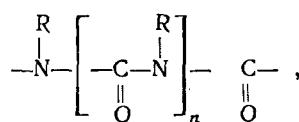


Полимеры фенил- и бутилизоцианатов были получены Натта с сотрудниками при низкотемпературной полимеризации^{32, 33}. В присутствии катализаторов катионного типа образовывались лишь следы полимера, напротив, при использовании соответствующих анионных катализаторов образуются кристаллические полимеры *n*-фенил- и бутилизоцианатов (см. табл. 6).

ТАБЛИЦА 6
Полимеризация *n*-фенил- и бутилизоцианатов

Изоцианат	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	Конверсия, %
Фенил-	AlBr ₃ в гептане	толуол	-60	следы
Бутил-		толуол	-78	—
Фенил-	C ₂ H ₅ Li в бензole	CS ₂	-78	34,5
Бутил-		CS ₂	-78	76,0
Фенил-		толуол	-78	45
Бутил-	C ₂ H ₅ Li	толуол	-78	43

Присутствие в ИК спектрах полимеров интенсивной полосы, характерной для дизамещенных амидов, дает возможность предположить полиамидную структуру полимера



где R — фенил или бутил. Полимеры поликацетальной или смешанной структуры не были получены.

Анализ приведенных данных по полимеризации бифункциональных мономеров позволяет сделать следующие общие заключения:

1. При полимеризации бифункционального соединения, содержащего двойные связи с различной электронной плотностью, структура образующегося полимера в значительной степени определяется выбором катализатора (анионный или катионный).

2. Рост полимерной цепи определяется не только реакционной способностью каждой связи, но и полярным эффектом. Например, в случае полимеризации диметилкетена наблюдается образование полиэфирной структуры, т. е. сильно выражена тенденция чередующейся полимеризации по углерод-углеродной и карбонильной двойной связи. В результате образуется своеобразный сополимер.

3. Снижение температуры полимеризации мономеров, содержащих углерод-углеродные и карбонильные двойные связи, приводит к повышению удельного веса в полимере поликацетальной структуры.

По-видимому, структура полимера определяется термодинамикой процесса.

При снижении температуры становится возможной полимеризация с меньшим тепловым эффектом, т. е. возможно образование полимера смешанной и поликацетальной структуры.

4. Полярность растворителя влияет не только на скорость процесса полимеризации, но и определяет структуру полимерной цепи. Крайним случаем является диметилформамид, полимеризация диметилкетена в котором протекает без катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheyi Aso, Takanaki Nawata, Makrom. Chem., **56**, 1 (1963).
2. G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc., **77**, 482 (1955).
3. R. C. Laible, Chem. Revs., **58**, 807 (1958).
4. J. Lal, E. F. Devlin, G. S. Trick, J. Polymer Sci., **44**, 523 (1960).
5. H. G. Haas, M. S. Simon, Там же, **17**, 421 (1953).
6. F. Chick, N. Wilsmoke, J. Chem. Soc., **93—94**, 946 (1908).
7. H. Staudinger, Helv. Chim. Acta, **8**, 306 (1925).
8. Ch. D. Hurd, A. D. Sweet, Ch. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **55**, 335 (1933).
9. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, Makrom. Chem., **44—46**, 537 (1961).
10. H. Staudinger, H. Scheneider, P. Schotz, Helv. Chim. Acta, **6**, 291 (1923).
11. Yoya Jamasito, Sadaeki Nunomoto, Makrom. Chem., **58**, 244 (1962).
12. G. Natta, G. Mazzanti, Makrom. Chem., **51**, 148 (1962).
13. R. H. Hasek, R. D. Clark, E. U. Elam, J. C. Martin, J. Org. Chem., **27**, 60 (1962).
14. Yoya Jamasito, Sadayashi Miuso, Makrom. Chem., **68**, 31 (1963).
15. A. Brängstoröm, Arkiv kemi, **6**, 155 (1953); **7**, 81 (1954); **13**, 51 (1958).
16. G. Pregaglia, M. Binaghi, M. Cambini, Makrom. Chem., **67**, 10 (1963).
17. E. A. Miller, Jr. I. Koch, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1890 (1948).
18. D. H. Whiffen, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., **1946**, 1005.
19. I. Furukawa, T. Saegusa, Makrom. Chem., **39**, 243 (1960).
20. I. Furukawa, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, 1961 г., секция IV.
21. Ryohei Oda, Sumao Munemiya, Masaysa Akapo, Makrom. Chem., **43**, 149 (1961).
22. R. Oda, S. Munemiya, J. Org. Chem., **26**, 2178 (1961).
23. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5274 (1951).
24. R. Longley, W. Emerson, Там же, **72**, 3079 (1950).
25. R. Schulz, Angew. Chem. **69**, 153 (1957).
26. R. Schulz, Makrom. Chem., **17**, 62 (1955).
27. R. Schulz, Kunststoffe Plastics, **6**, 32 (1959).
28. И. А. Андреева, М. М. Котон, Высокомол. соед., **4**, 528 (1962).
29. И. А. Андреева, М. М. Котон, Там же, **4**, 1537 (1962).
30. R. Schulz, P. Wolfram, Makrom. Chem., **60**, 139 (1963).
31. H. Shape, J. Chem. Soc., **49**, 254 (1886).
32. V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, J. Am. Chem. Soc., **82**, 866 (1960).
33. G. Natta, I. Dipietro, M. Cambini, Makrom. Chem., **56**, 200 (1962).

Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР