

УДК 531.1:541.64

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ***И. А. Титорский, С. В. Новиков и Б. А. Догадкин***ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	191
II. Влияние фактора включения функциональной группы в полимерную цепь на кинетические параметры реакций этой группы	191
III. Влияние взаимодействия функциональных групп в полимерной цепи на кинетику реакций	193

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение кинетических особенностей гомогенных реакций макромолекул привлекает в последнее время пристальное внимание ряда исследователей¹⁻³⁷. Интерес к этой проблеме определяется поиском путей регулирования химических превращений полимеров и проведения направленных реакций для получения химических производных с требуемыми свойствами.

Сравнивая кинетические параметры реакций функциональных групп, включенных в полимерную цепь, с аналогичными параметрами тех же групп в низкомолекулярных соединениях, можно предположить ряд факторов, снижающих предэкспоненциальный член уравнения Аррениуса в случае больших молекул¹. Во-первых, из кинетической теории следует, что с увеличением размера (массы) молекулы скорость броуновского движения молекулы понижается. Во-вторых, высокая вязкость полимерных растворов уменьшает число столкновений реагирующих групп. В-третьих, велик стерический фактор вследствие экранирования функциональных групп в результате свертывания полимерных цепей.

При регулярном чередовании функциональных групп в полимерной цепи, взаимодействие соседних групп (двух непрореагировавших или прореагировавших с еще не вступившей в реакцию и т. п.) может отразиться на энергии их активации.

Выяснению влияния фактора включения функциональной группы в полимерную цепь и взаимодействия регулярно чередующихся функциональных групп на кинетические параметры реакций макромолекул и посвящен настоящий обзор.

**II. ВЛИЯНИЕ ФАКТОРА ВКЛЮЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ
В ПОЛИМЕРНУЮ ЦЕПЬ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ
ЭТОЙ ГРУППЫ**

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что включение функциональной группы в полимерную цепь существенно не меняет ни энергию активации, ни предэкспоненциальный член уравнения Аррениуса в реакциях этой группы с низкомолекулярными агентами. Гак, Фуосс с сотрудниками², исследуя реакцию образования чет-

вертикальных солей поливинилпиридина и низкомолекулярных пиридиновых соединений, получил следующие значения констант скоростей реакции и энергий активации (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры реакции Меншуткина для поливинилпиридина и низкомолекулярных пиридинов

	$K_2 \times 10^3$			E_a
	25°	50°	75°	
Пиридин C_5H_5N	0,463	3,70	23,1	16,04
4-Изопропилпиридин $C_3H_7C_5H_4N$	0,904	6,95	39,7	15,6
Поливинилпиридин (первая стадия реакции)	0,64	5,4	29,4	15,7
4-Пиколин $CH_2C_5H_4N$	0,83	6,58	40,1	15,95

Реакцию проводили в тетраметилсульфоне; в качестве галоидальной соли был выбран *n*-бутилбромид.

Из табл. 1 видно, что включение пиридина в полимерную цепь не меняет ни энергии активации, ни константы скорости реакции. Аналогичные результаты получены при использовании в качестве растворителей пропиленкарбоната³, 2,4-диметилсульфана⁴, смеси пропиленкарбонат — дифенилэфир⁵.

Луше и Бандере⁶ исследовали кинетические параметры реакций макромолекул с одной и несколькими группами. В области концентраций функциональных групп от 10^{-6} до 10^{-8} (на 1 см³) скорость реакции моноангидрида с анилином одинакова как для функциональной группы макромолекулы, так и для низкомолекулярного ангидрида. Скорость реакции не зависит от вязкости раствора даже после точки гелеобразования.

Моэнс и Сметс⁷ обнаружили идентичность констант скорости и параметров уравнения Аррениуса для щелочного гидролиза диэтилполиакриламида и диэтилизобутирамида (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Щелочной гидролиз амидов

	$K_1 OH, \text{сек.}^{-1} \times 10^4$			E_a	$\lg PZ$
	60°	70°	80°		
Диэтилполиакриламид	0,14	0,415	1,15	22,05	9,47
Диэтилизобутирамид	0,20	0,51	1,24	21,70	9,07

При щелочном гидролизе амидов⁸ параметры уравнения Аррениуса для полиакриламида и изобутирамида идентичны ($E_a = 14,16$ ккал/моль и $\lg PZ = 5,63$ для первой стадии гидролиза полиакриламида и $E_a = 14,2$ ккал/моль и $\lg PZ = 5,56$ для гидролиза изобутирамида).

Аналогичные результаты получены при кислотном гидролизе *N*-диэтилполиакриламида и *N*-диэтилизобутирамида: энергия активации в первом случае составляла 24,6 ккал/моль, число эффективных соударений характеризовалось величиной $\lg PZ = 9,49$; для модельного низкомолекулярного соединения $E_a = 23,7$ ккал/моль и $\lg PZ = 9,20$.

Кошикс и Сметс⁹ получили следующие данные при гидролизе низкомолекулярных и высокомолекулярных лактамов (табл. 3).

Изучая реакцию ацетилирования целлюлозы и обратную реакцию гидролиза, Хиллер¹⁰ показал, что скорость реакции и энергия активации

ТАБЛИЦА 3

Гидролиз лактамов

	E_a , ккал/моль	$\lg PZ$
Поли-N-винилпирролидон	25 ± 1	11,7
N-изопропил-2-метилпирролидон	$27 \pm 0,5$	12,3
Сополимер винилпирролидона с малеиновой кислотой (68:32)	16 ± 1	6,3
N-пирролидонацетокислота	$17 \pm 0,5$	7,3

ацетилирования первичных гидроксильных групп в целлюлозе имеют тот же порядок, что и аналогичные реакции *n*-бутилового спирта.

Саломон с сотрудниками¹¹⁻¹² отмечают, что активность хлорида натурального каучука, содержащего 20—30% аллильного хлора, по отношению к анилину идентична активности низкомолекулярных аллилхлоридов.

Лосев и Тростянская¹³ указывают на то, что в растворах реакция между полимером и мономером протекает со скоростью, аналогичной скорости взаимодействия двух низкомолекулярных веществ.

Бильмейер¹ следующим образом объясняет аналогию кинетических параметров реакций функциональных групп в полимерах и низкомолекулярных соединениях при реакциях поликонденсации.

Во-первых, подвижность функциональных групп в полимерной цепи значительно больше подвижности самой цепи. Функциональные группы легко перемещаются в пределах значительной области в результате изменения конфигураций соседних участков цепи. Частота столкновений этих групп с соседними сравнима с частотой столкновений низкомолекулярных соединений.

Во-вторых, наряду с понижением скорости диффузии вследствие высокой вязкости растворов полимеров и повышением времени, необходимого для сближения реагирующих групп, повышается также время нахождения этих групп рядом, а, следовательно, и число их столкновений.

В-третьих, эффект экранирования может проявиться лишь в разбавленных растворах; при высоких концентрациях цепи макромолекул так сильно перепутаны, что собственная цепь, с точки зрения экранирования входящих в нее функциональных групп, не имеет никаких преимуществ перед цепями других молекул.

Вероятно, те же факторы приводят к аналогии кинетических параметров реакций функциональных групп в полимерах и низкомолекулярных соединениях в рассмотренных выше случаях.

III. ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ

Подобие кинетических параметров реакций функциональных групп в высокополимерных и низкомолекулярных соединениях может нарушаться, если в ходе реакции молекула высокополимера заряжается и заряженные группы находятся рядом с функциональными непрореагировавшими группами.

Фуосс с сотрудниками¹⁴ исследовали кинетику реакции Меншуткина для поливинилпиридина. Общая кинетика реакции не соответствует кинетике реакций низкомолекулярных пиридинов. Так как пиридиновые группы входят в состав молекулярных цепей, последовательная реакция

образования четвертичных солей должна проходить на небольших расстояниях от уже прореагировавших групп. В растворителях с высокой диэлектрической постоянной значительная часть ионов брома покидает расположение пиридиниевых ионов, создавая на полимерной цепи положительное электрическое поле высокой интенсивности. В результате, после того, как прореагирует $1/3$ всех групп, каждая оставшаяся будет иметь в среднем одну заряженную соседнюю группу, когда же прореагирует половина всех групп, оставшиеся группы будут иметь по две заряженных соседних группы. Благодаря действию силового поля положительного заряда азота, прореагировавшего первым на группу соседнего азота, константа скорости уменьшается до $1/10$ ее первоначального значения.

Моэнс и Сметс⁷ показали влияние накопления заряда на макромолекуле в ходе реакции на кинетические параметры щелочного гидролиза полиакриламидов.

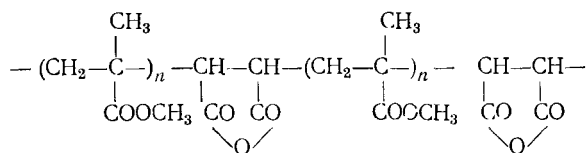
Гидролиз можно разделить на две ярко выраженные ступени, первую — быструю, скорость которой аналогична скорости гидролиза модельного низкомолекулярного соединения, и вторую — медленную. В начальной стадии реакция имеет первый порядок, однако после достижения $\sim 40\%$ превращения константа скорости понижается.

При низкой степени гидролиза молекула имеет свернутую конфигурацию. При $\sim 40\%$ превращения цепь вытягивается вследствие электростатического отталкивания карбоксильных групп, входящих в одну молекулу. Накопление зарядов на макромолекуле ведет к повышению жесткости цепи, изменению ее конфигурации и снижению константы скорости.

Каргин с сотрудниками¹⁵ показали влияние электростатического фактора на кинетические параметры гидролиза этилацетата, катализируемого полистиролсульфокислотой (ПССК). В качестве низкомолекулярного аналога ПССК служила толуолсульфокислота (ТСК). В присутствии ПССК скорость гидролиза выше в 1,3—1,8 раза. Разница в скоростях реакций, катализируемых ПССК и ТСК, увеличивается при уменьшении концентрации катализатора.

Большая активность ПССК объясняется увеличением концентрации протонов (в форме гидроксониевых ионов H_3O^+) вблизи полимерных цепей. В гидроксониевом облаке вокруг макроаниона коэффициенты активности ионов H_3O^+ выше, чем в растворе ТСК, где ионы H_3O^+ распределены равномерно по всему объему. При этом возрастание скорости гидролиза в гидроксониевом облаке не компенсируется снижением скорости реакции в областях раствора, обедненных ионами H_3O^+ . Естественно, что чем сильнее разбавлен раствор, тем более выражен этот эффект.

Луше и Бандере⁶ исследовали реакцию анилина с сополимером метилметакрилата с малеиновым ангидридом, в котором ангидридные группы не были соседними:



Скорость реакции тем меньше, чем большее число ангидридных групп входит в макромолекулу, при всех прочих равных условиях эксперимента. Причина этого явления заключается в том, что в неполярном растворителе — бензоле, макромолекула с небольшим содержанием ангидрид-

ных групп хорошо взаимодействует с растворителем. С увеличением количества ангидридных групп в макромолекуле повышается ее полярность, что приводит к запутыванию полимерной цепи в более тесный клубок. При этом доступ к ангидридным группам затрудняется и скорость реакции понижается.

Кинетическое подобие реакций полимеров и низкомолекулярных соединений нарушается, если в полифункциональном полимере возможны внутримолекулярные реакции. Аркус¹⁶ показал это на примере щелочного гидролиза полиметилметакриламида. В начале реакции полимер содержит только амидные группы, являясь монофункциональным. В процессе реакции наряду с амидными группами появляются карбоксильные группы. Благодаря тому, что последние фиксированы в полимерной цепи рядом с амидными, между ними образуются водородные связи, повышающие энергию активации гидролиза амидных групп, в результате чего скорость реакции резко снижается. Когда каждая амидная группа имеет две соседние карбоксильные группы, реакция прекращается. В тех же условиях низкомолекулярные амиды гидролизуются до конца. Сметс⁸ считает, что не водородные связи, а электростатическое отталкивание и стерические препятствия приводят к прогрессивному замедлению реакции щелочного гидролиза полиакриламида.

Мознс и Сметс⁷ наблюдали эффект внутримолекулярного химического взаимодействия функциональных групп на кинетические параметры их реакций на примере кислотного гидролиза поливиниламидов. Гидролиз, по мнению авторов, сопровождается имидизацией, что снижает скорость реакции и повышает энергию активации на 3,5 ккал.

Сметс и Пти³⁸ наблюдали повышение энергии активации, благодаря ассоциации функциональных групп в монофункциональном полимере. Так, при ацетилировании поливинилового спирта при концентрации серной кислоты 0,5 *N* и 0,05 *N* энергия активации была соответственно 9,5 и 15 ккал. Повышение E_a на 5,5 ккал во втором случае происходит вследствие ассоциации гидроксильных групп.

В полужункциональных полимерах на кинетические параметры может влиять каталитическое действие, оказываемое одной функциональной группой на другую.

Мознс и Сметс⁷ сравнивали щелочной гидролиз полиакриламида с гидролизом низкомолекулярных амидов. Результаты приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Гидролиз амидов

	K_2OH^- , $\text{моль}^{-1} \text{сек}^{-1} \times 10^4$					E_a	$\lg PZ$
	55°	65°	70°	75°	85°		
Полиакриламид	6,66	—	18,6	—	38,8	13,7	5,99
Изобутирамид	1,16	2,36	—	3,95	—	14,2	5,56
Глутарамид	—	3,80	—	6,94	12,7	14,8	6,01
Акриламид	1,47	3,70	—	6,66	13,8	16,6	7,24
Пропионамид	5,24	9,98	—	17,7	—	14,6	6,10

Как видно из табл. 4, скорость реакции функциональных групп в полимере выше, чем в низкомолекулярных соединениях. Моравец объясняет это специфическим катализом карбоксильными группами на первой стадии реакции.

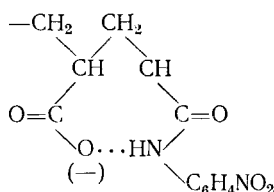
Природа внутримолекулярного катализа гидролитических реакций подробно изучена Бендером с сотрудниками на примере кислотного и щелочного гидролиза фтальамидной кислоты^{39, 40} и гидролиза метил-

фталата⁴¹. Кинетическое сравнение на ряде низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений показало большое различие между внутримолекулярным и межмолекулярным гидролизом⁴².

Сметс и Пти³⁸ наблюдали каталитическое действие гидроксильной группы, находящейся непосредственно по соседству с ацетальной группой при гидролизе поливинилацетата.

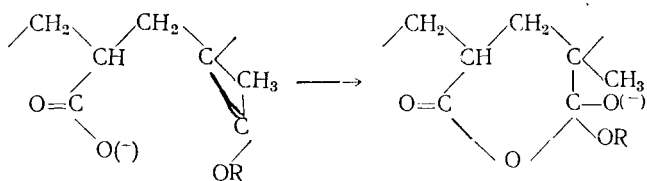
Шафжен и Сарасон¹⁷ проводили количественное термическое разложение полибутилакрилата на изобутилен и полиакриловую кислоту. В начале реакция следует статистическому закону. При достижении глубины превращения $9,4 \pm 2\%$ начинается быстрое автокаталитическое разложение эфирных групп благодаря действию соседних карбоксильных групп.

Исследования Мораветца с сотрудниками^{18,19} показали, что введение метакрил-*p*-нитроанилидных групп в поликислотную молекулу делает эти группы в тысячу раз более стабильными к гидроперекиси натрия по сравнению с *p*-нитроанилидами триметилуксусной и глутаровой кислот. Стабилизация происходит из-за образования кольца,



увеличения стерического эффекта и увеличения электростатического отталкивания. Это объяснение подтверждается ускоряющим эффектом при добавлении малого количества ионов Ba^{2+} , которые, связывая карбоксилатные группы, освобождают анилидную группу.

Гидролиз *p*-нитрофенилметакриловых групп, введенных в цепь полиакриловой кислоты в количестве $\sim 1\%$, идет в миллион раз быстрее, чем гидролиз *p*-нитрофенилового эфира триметилуксусной кислоты^{20,21}. Моравец объясняет это избирательным каталитическим действием соседнего карбоксилатного иона с образованием промежуточного комплекса:



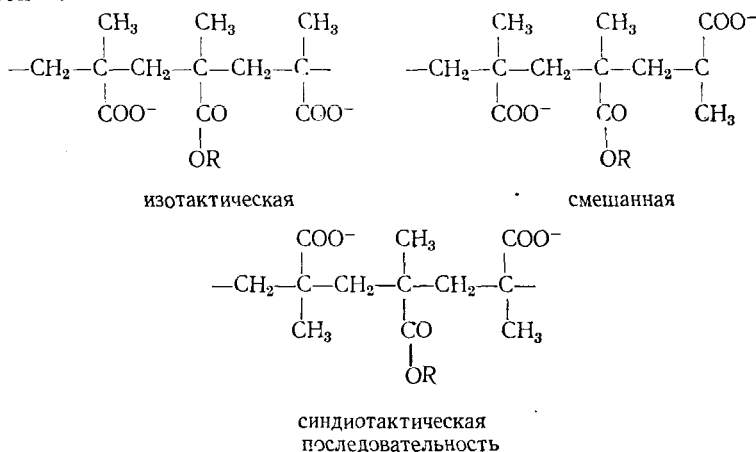
Де Лекер и Сметс²² исследовали гидролиз сополимеров метакриловой кислоты с метакриловым эфиром при разных соотношениях компонентов. В подобных условиях эксперимента сополимер метилметакрилата с винилпирролидоном гидролизует в 1000 раз медленнее, так как в последнем случае отсутствует каталитическое действие карбоксильной группы.

Сметс и Хесбейн²³ изучали гидролиз полиакриламида и сополимеров акриламида и акриловой кислоты в ацетатном буферном растворе. Присутствие карбоксильной группы рядом с амидной в сополимере повышает скорость гидролиза в 3000 раз по сравнению со скоростью гидролиза полиакриламида.

Значительное влияние на кинетические параметры функциональных групп в макромолекуле может оказывать стереорегулярность их распо-

ложения, если полимер полифункционален — или когда прореагировавшие группы оказывают каталитическое действие на соседние функциональные группы, не принявшие участия в реакции. Так, Главис²⁴ на примере щелочного гидролиза полиметилметакрилатов разной тактичности показал, что стандартный (атактический) и синдиотактический полимеры гидролизуются сравнительно медленно, изотактический — очень быстро и до более глубокого превращения. Сметс и Де Лекер⁸ проводили гидролиз атактического и изотактического сополимеров метакриловой кислоты с эфиром (72% кислоты). Изотактический сополимер гидролизуется в 10—15 раз быстрее атактического и на большую глубину (40% вместо 20%).

Гидролиз сополимера метакриловой кислоты с 1—2% *p*-нитрофенилметакрилата при изотактической последовательности карбоксильных и эфирных групп идет в 12 раз быстрее, чем при смешанной последовательности²⁵:



Сметс и Де Лекер^{26, 27} исследовали гидролиз сополимеров метакриловой кислоты с метилметакрилатом одинакового химического строения, но разной тактичности. Константы скорости гидролиза синдиотактического сополимера в 4—5 раз больше, чем для атактического. Синдиотактический сополимер гидролизуется в одну ступень, после чего реакция прекращается; атактический — в две ступени с соотношением скоростей $K_1 : K_2 = 1 : 6$.

Из сравнения с гидролизом сополимера метилметакриловой кислоты и N-винилпирролидона ясно, что эфирные и карбоксильные группы взаимодействуют между собой, что приводит к понижению энергии активации с 23 до 16 ккал.

Чапман²⁸ изучал кислотный гидролиз сильноокристаллического изотактического и аморфного атактического поли-N,N-диметилакриламидов. Изотактический полимер гидролизуется быстрее, так как благодаря внутримолекулярной природе гидролиза энергия активации снижается с 29 до 22,6 ккал. На основании своих исследований Чапман предлагает метод определения степени тактичности с помощью гидролитических измерений.

Сметс и Ван Хамбик²⁹ изучали гидролиз сополимеров акриловой кислоты и этилэтакрилата с содержанием кислоты 50, 67, 77 и 85%. Скорость гидролиза прямо пропорциональна содержанию триад кислота — эфир — кислота, причем изотактический полимер гидролизуется в 3—5 раз быстрее атактического и глубже его. Гидролиз сополимеров

акриловой кислоты и третичного бутилакрилата и полимеров политрет-бутилакрилатов не зависит от их стереорегулярности, так как внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп исключается вследствие сильного стерического эффекта.

Фуджи с сотрудниками³⁰⁻³² показал влияние стереорегулярности на кинетические параметры реакций полимеров на примере гидролиза поливинилацетата и ацетализации поливинилового спирта.

Кинетическое подобие реакции полимеров и низкомолекулярных соединений нарушается, если функциональные группы или двойные связи могут осуществлять электронное взаимодействие через полимерную цепь.

Каннин⁴²⁻⁴⁴ показал снижение реакционной способности двойных связей относительно электрофильных агентов при переходе от низкомолекулярных моноолефинов к 1,5-полиенам на примере реакций полиизопрена и циклогексена с этилтиолом, изопентатиолом, тиофенолом, тиогликолевой кислотой⁴³, три- и гексаметилендитиолами⁴⁴, тио- и хлортиоуксусными кислотами⁴⁵. Реакционная способность понижается в порядке: циклогексен > дигидромирцен > сквален > натуральный каучук.

Нами установлена полная инертность *цис*- и *транс*-полиизопренов относительно этилового эфира тиогликолевой кислоты, в то время как присоединение его к изопентену протекает очень легко⁴⁶.

Бейтман⁴⁷ отмечает понижение реакционной способности двойных связей в полиизопрене по сравнению с низкомолекулярными олефинами в реакции гидрирования.

Мы полагаем, что снижение реакционной способности двойных связей в 1,5-полиеновых системах относительно электрофильных агентов связано с взаимодействием двойных связей, регулярно чередующихся в положении 1,5. Механизм этого взаимодействия рассмотрен нами ранее⁴⁷. Подобное взаимодействие двойных связей в диеновых полимерах приводит к развитию ряда реакций этих полимеров по внутримолекулярному цепному механизму^{46, 48}.

Алфрей и Ллойд^{33, 44} показали внутримолекулярный цепной механизм реакции дегидрохлорирования поливинилхлорида. Акт реакции в одном мономерном звене превращает соседнее звено в аллильную структуру с повышенной тенденцией к дегидрохлорированию, что должно привести к цепному развитию процесса и к образованию блока сопряженных связей.

Имеется ряд теоретических работ по кинетике реакций макромолекул, в которых определятся среднее количество прореагировавших функциональных групп как функция времени при условии, что реактивность каждой группы зависит от того, сколько соседних групп (одна, две или ни одной) уже вступило в реакцию^{14, 33-37}.

Отмеченные особенности, конечно, не исчерпывают всей специфики кинетики полимерных реакций. Задачей будущих исследований в этой интересной и мало изученной области является накопление данных по влиянию растворителя на течение полимерных реакций, а также по влиянию вторичных структур в растворах полимеров на топохимические и кинетические особенности реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, ИЛ, М., 1958, стр. 189.
2. B. D. Coleman, R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5472 (1955).
3. P. L. Kronick, R. M. Fuoss, Там же, **77**, 6114 (1955).
4. E. Hirsch, R. M. Fuoss, Там же, **77**, 6115 (1955).
5. M. Watanabe, R. M. Fuoss, Там же, **78**, 527 (1956).

6. М. Х. Луше, А. Бандере, Межд. симпоз. по макромолекулярной химии, М., 1960, III, стр. 13.
7. J. Moens, G. Smets, J. Polymer. Sci., **23**, 931 (1947).
8. G. Smets, Makromol. Chem., **34**, 190 (1959).
9. A. Conix, G. Smets, J. Polymer. Sci., **15**, 221 (1955).
10. L. A. Hiller, мл., J. Polymer Sci., **10**, 385 (1953).
11. G. Salomon, C. Koningsberger, A. J. Ultee, Rub. Chem. Techn., **23**, 447 (1950).
12. G. Salomon, C. Koningsberger, Там же, **25**, 573 (1952).
13. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, ГХИ, М., 1960, стр. 171.
14. R. M. Fuoss, M. Watanabe, B. D. Coleman, Межд. симпоз. по макромолекулярной химии, М., 1960, III, стр. 134.
15. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, ДАН, **153**, 845 (1963).
16. C. L. Arcus, J. Chem. Soc., **1949**, 2732.
17. J. R. Schaefgen, J. M. Sarasohn, J. Polymer Sci., **58**, 1049 (1962).
18. H. Morawetz, E. W. Westhead, Там же, **16**, 273 (1955).
19. E. W. Westhead, мл., H. Morawetz, J. Am. Chem. Soc., **80**, 237 (1958).
20. H. Morawetz, P. E. Zimmering, J. Physic. Chem., **58**, 753 (1954).
21. H. Morawetz, J. Oreskes, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2591 (1958).
22. G. Smets, W. DeLoecker, J. Polymer Sci., **41**, 375 (1959).
23. G. Smets, A. M. Hesbain, Там же, **40**, 217 (1959).
24. F. J. Glavis, Там же, **36**, 547 (1959).
25. H. Morawetz, E. Gaetjens, Там же, **32**, 526 (1958).
26. G. Smets, W. DeLoecker, Там же, **45**, 461 (1960).
27. W. DeLoecker, G. Smets, Там же, **40**, 203 (1959).
28. C. B. Чапман, Там же, **45**, 237 (1960).
29. G. Smets, W. VanHumbecck, Там же, **A1**, 1227 (1963).
30. K. Fujii, J. Ukida, M. Matsumoto, Там же, **B1**, 687 (1963).
31. K. Fujii, J. Ukida, M. Matsumoto, Там же, **B1**, 693 (1963).
32. K. Fujii, J. Ukida, M. Matsumoto, Там же, **B1**, 697 (1963).
33. T. Alfrey, мл., W. G. Lloyd, J. Chem. Soc., **38**, 318 (1963).
34. J. B. Keller, J. Chem. Phys., **37**, 2584 (1962).
35. J. B. Keller, Там же, **38**, 325 (1963).
36. C. B. Arends, J. Chem. Phys., **38**, 322 (1963).
37. L. Lazare, Там же, **39**, 727 (1963).
38. G. Smets, B. Petit, Makromol. Chem., **33**, 41 (1959).
39. M. L. Bender, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1258 (1957).
40. M. L. Bender, Yuan-Lang Chow, F. Chloupek, J. Chem. Soc., **80**, 5380 (1958).
41. M. L. Bender, F. Chloupek, M. C. Neven, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5384 (1958).
42. M. L. Bender, M. C. Neven, Там же, **80**, 5388 (1958).
43. J. I. Cunneen, J. Chem. Soc., **1947**, 36.
44. J. I. Cunneen, J. Appl. Chem., **2**, 353 (1952).
45. J. I. Cunneen, J. Chem. Soc., **1947**, 134.
46. И. А. Тютюрский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Высокомолекулярные соединения, **6**, 2163 (1964).
47. L. Bateman, R. W. Glazebrook, C. G. Moore, J. Appl. Polym. Sci., **1**, 257 (1959).
48. И. А. Тютюрский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, ЖФХ **39**, 2157 (1965).

Московский ин-т тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова