

УДК 547.5 : 541.64 : 542.952.6

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*С. Г. Мацоян*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

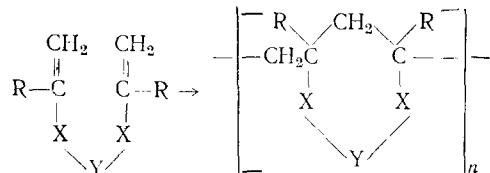
I. Введение . . . . .	70
II. Синтез карбоциклических полимеров . . . . .	71
1. Полимеризация несопряженных диенов . . . . .	71
2. Полимеризация ненасыщенных соединений других типов . . . . .	76
III. Синтез гетероциклических полимеров . . . . .	77
1. Полимеризация несопряженных диеновых систем, содержащих гетероатом . . . . .	77
2. Полимеризация соединений других типов . . . . .	85
IV. Синтез циклических сополимеров . . . . .	87

### I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы в связи с исследованиями в области синтеза полимеров с ценными техническими свойствами, в частности с высокой термостойкостью, значительно возрос интерес к полимерным соединениям, содержащим в основной цепи циклические группировки<sup>1-3</sup>. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по синтезу различных циклических полимеров, выяснению их строения и изучению их свойств.

При обобщении и систематизации сведений, имеющихся в литературе, становится ясным, что введение циклических группировок — карбоциклических и гетероциклических звеньев — в главную цепь полимера в основном можно осуществить тремя способами: циклической полимеризацией, поликонденсацией и химической модификацией полимерных соединений. По характеру образования циклов циклическую полимеризацию, в свою очередь, можно разделить на две группы: полимеры, получаемые цепной, и полимеры, получаемые ступенчатой полимеризацией. К последнему типу относится полимеризация, осуществляемая по реакции Дильса — Альдера<sup>4</sup>, термическая полимеризация алленовых углеводородов<sup>5</sup> и др.

В настоящем обзоре мы рассматриваем только синтез циклических полимеров цепной циклической полимеризацией. В области циклической полимеризации в настоящее время самое большое развитие получила так называемая межмолекулярно-внутримолекулярная полимеризация несопряженных диенов<sup>6</sup>. Эта полимеризация была открыта в результате работ нескольких исследователей<sup>7-11</sup>, в особенности благодаря работам Батлера и сотрудников<sup>12, 13</sup>. Сущность такой циклической полимеризации заключается во внутримолекулярном замыкании несопряженных диенов, в частности 1,6-диенов в циклы, и одновременном межмолекулярном росте цепи по общей схеме:

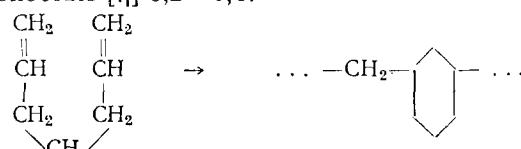


С целью получения циклических полимеров была изучена полимеризация других непредельных систем: циклодиеновых, триеновых и винилацетиленовых соединений, а также бифункциональных соединений — диальдегидов, диэпоксидов с применением всех известных методов инициирования. Было установлено, что циклические звенья в полимерной цепи могут образоваться за счет внутримолекулярной циклизации мономера и взаимодействия двух или нескольких мономерных единиц различного типа. Поэтому циклической полимеризацией мы называем любую полимеризацию, которая независимо от строения и природы мономера приводит к введению в главную цепь полимера циклических группировок.

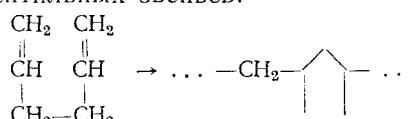
## II. СИНТЕЗ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

## 1. Полимеризация несопряженных диенов

*А. Полимеризация диеновых углеводородов.* Марвел и Стилл<sup>14</sup> впервые показали возможность циклической полимеризации несопряженных диолефинов под влиянием комплексных металлалкильных катализаторов. Из гептадиена-1,6 под действием каталитической системы  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$  был получен твердый, растворимый в бензоле, полимер с циклогексановыми кольцами в цепи с т. пл. 210—230° и характеристической вязкостью  $[\eta] 0,2—0,4$ :

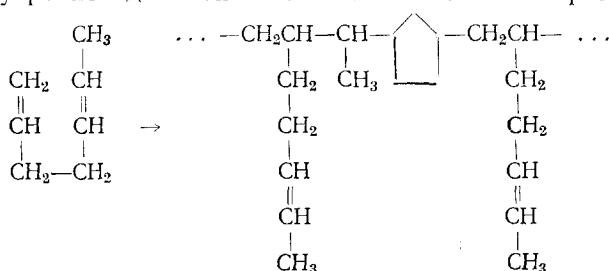


С<sub>12</sub>  
В аналогичных условиях из гексадиена-1,5 и 2,5-диметилгексадиена-1,5 образуются жесткие каучукообразные полимеры, в растворимой части которых степень циклизации достигает 87%. Недавно Маковский, Шим и Вилхинский<sup>15</sup> в присутствии  $Al(C_2H_5)_3$  и  $TiCl_4$  получили кристаллический полигексадиен-1,5 с т. пл. до 146° и  $[\eta]$  до 2, состоящий из 1-метилен-3-цикlopентильных звеньев:



Термическая стабильность циклических полимеров гексадиена-1,5, 2-метилгексадиена-1,5 и гептадиена-1,6 изучена Андерсеном<sup>16</sup>.

При полимеризации<sup>17</sup> гептадиена-1,5 в присутствии  $Al(C_2H_5)_3$  и  $Ti_4Cl$  получен прозрачный каучукообразный растворимый продукт, состоящий в среднем из 13 мономерных единиц. Установлено, что полимер содержит звенья двух типов: пятичленные циклы и разветвленные группы с внутренней двойной связью в соотношении примерно 1 : 2.



Марвел и Гаррисон<sup>18</sup> синтезировали и исследовали циклическую полимеризацию диолефиновых углеводородов с длинной цепью в присутствии катализаторов типа Циглера. Степень циклизации растворимой части полученных полимеров зависит от числа образующихся циклов (табл. 1). Структуру этих полимеров авторы выражают следующим образом:

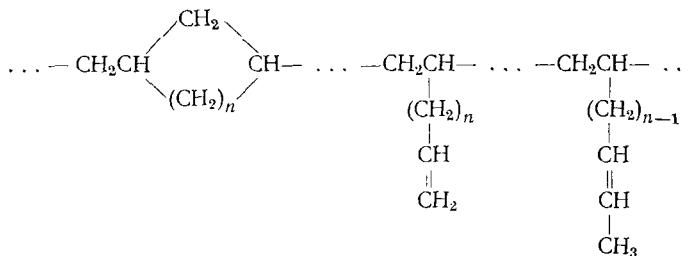


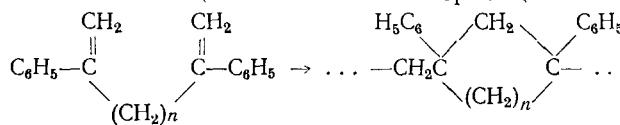
ТАБЛИЦА 1

## Степень циклической полимеризации диолефинов

$n$ в $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2=\text{CH}$	Число членов цикла	% циклических звеньев в рас- творимой части полимеров	$n$ в $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2=\text{CH}$	Число членов цикла	% циклических звеньев в рас- творимой части полимеров
4	7	25	9	12	11
5	8	9	11	14	15
6	9	6	12	15	15
7	10	10	14	17	4
8	11	11	18	21	8

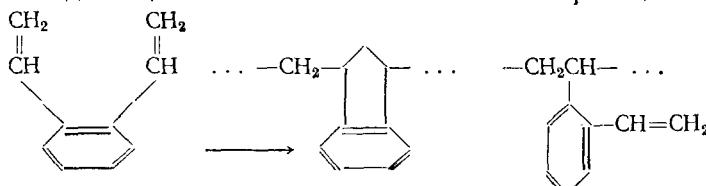
Филд<sup>19</sup> изучил термическую полимеризацию 2,6-дифенилгептадиена-1,6 в присутствии свободнорадикальных инициаторов, анионных и катионных катализаторов. По данным автора, независимо от способа инициирования, полимеризация протекает по циклическому механизму и приводит к образованию полимера с шестичленными кольцами в цепи.

Марвел и Галл<sup>20, 21</sup>, используя методику, разработанную Филдом, синтезировали несколько фенилзамещенных диеновых углеводородов и изучили их способность к циклической полимеризации:

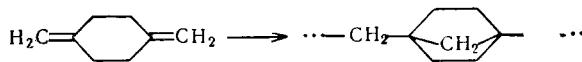


где  $n=2, 3, 4$ .

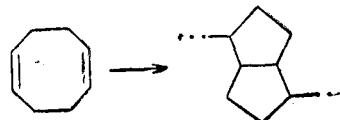
При радикальной полимеризации о-дивинилбензола<sup>22</sup> в растворе бензола получен растворимый полимер (т. пл. 400° с разложением), степень циклизации которого сильно меняется в зависимости от температуры реакции и концентрации мономера. Выведено кинетическое уравнение для расчета доли циклической и винильной полимеризации:



Многие исследователи применили реакцию циклической полимеризации для получения полимеров с мостиковыми бициклическими звеньями. Белл и Хэрвуд<sup>23</sup> получили из 1,4-диметиленциклогексана под действием газообразного  $\text{BF}_3$  растворимый полимер (выход 85%,  $[\eta] 0,07$ ), который не плавится до  $250^\circ$ . Элементарным звеном этого полимера является метилен-1,4-бицикло [2,2,1]-гептан:

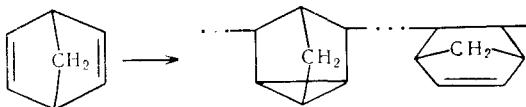


При полимеризации *цис*, *цис*-1,5-циклооктадиена<sup>24</sup> под действием катализатора Циглера получен полимер (т. пл.  $100-180^\circ$ ,  $[\eta] 0,02-0,04$ ) со структурной единицей, сходной с бицикло-[3,3,0]октаном:

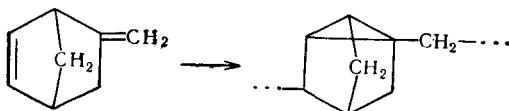


При попытке получить мостиковый полимер из 1,4-циклогексадиена в аналогичных условиях наблюдалась лишь перегруппировка с образованием поли-1,3-циклогексадиена.

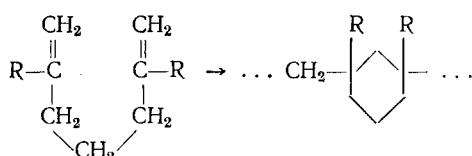
По данным Зути<sup>25</sup>, бицикло-[2,2,1]-гептадиен-2,5 в присутствии свободнорадикального инициатора превращается в низкомолекулярный растворимый полимер, содержащий как 3,5-дизамещенные *нор*-трицикленовые звенья, так и 5,6-дизамещенные бицикло-[2,2,1]гепт-2-еновые звенья в цепи:



Мостиковая полимеризация<sup>26</sup> 2-метилен-норборена-5 в присутствии  $\text{AlBr}_3$  приводит к образованию полимера (т. пл.  $150-160^\circ$ ,  $[\eta] 0,3$ ), звенья которого возникают вследствие раскрытия обоих двойных связей мономера с одновременным образованием мостиковой связи:

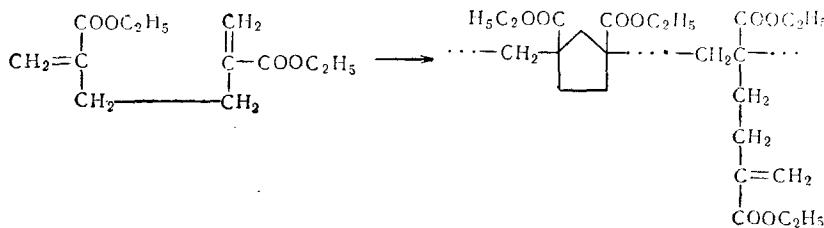


Б. Полимеризация замещенных гептадиенов-1,6, гексадиенов-1,5 и пентадиенов-1,4. Марвел и Вест<sup>27, 28</sup> исследовали циклическую полимеризацию  $\alpha, \alpha'$ -диметиленпимелиновой кислоты, ее метилового и этилового эфиров, а также ее нитрила и амида в массе, в растворе и эмульсии; в большинстве случаев получены растворимые полимеры, которые плавились в интервале  $125-300^\circ$  и имели  $[\eta] 0,14-0,73$ :

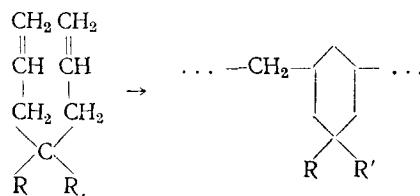


где  $\text{R}=\text{COOH}$ ,  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CONH}_2$ .

С целью синтеза растворимых полимеров с высоким молекулярным весом Милфорд<sup>29</sup> детально изучил условия циклической полимеризации метилового эфира и нитрила *a,a'*-диметиленпимелиновой кислоты; при УФ облучении в растворе тетраметиленсульфона в присутствии фотоинициатора — бензоина при 20° были получены соответствующие циклические полимеры (выход 74—80%) с  $[\eta]$  2,03 и 1,2 соответственно. Радикальная полимеризация 2,5-дикарбетоксигексадиена-1,5<sup>28</sup> в растворе бензола приводит к образованию циклического полимера (т. пл. 110—120°,  $[\eta]$  0,21), содержащего до 10% звеньев с открытой цепью:

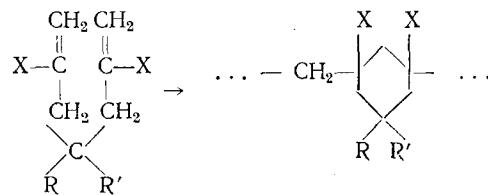


Мацоян с сотрудниками<sup>30—32</sup> изучили способность к циклической полимеризации ряда 4-замещенных гептадиенов-1,6 в присутствии радикальных инициаторов. Циклическое строение полученных полимеров показано химическими и спектроскопическими методами исследования:



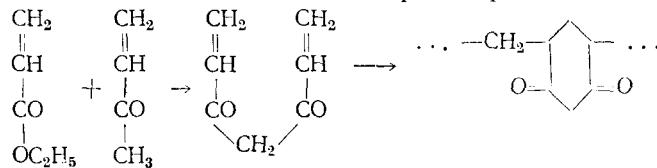
$R=H$ ;  $R'=COOH$ ,  $COOC_2H_5$ ,  $COOC_6H_5$ ,  $CONH_2$ ,  $CON(CH_3)_2$ ,  $CONHC_6H_5$ ,  $COCH_3$ ,  $OH$ ,  $OCOCH_3$ ,  $OCOC_6H_5$ ,  $Cl$ ,  $CN$ ;  $R=R'=COCH_3$ ;  $R=COCH_3$ ;  $R'=COOC_2H_5$ ;  $R=COOH$ ;  $R'=CN$ ;  $R=COOC_2H_5$ ,  $R'=CN$ .

Авторы изучили влияние природы заместителей (в положениях 2, 4 и 6) на циклическую полимеризацию замещенных гептадиенов-1,6<sup>30—33</sup>; наличие метильных групп в положении 2 и 6 замедляет циклическую полимеризацию, а наличие атомов хлора — резко ускоряет. В случае 2,6-дихлор-4-замещенных гептадиенов-1,6 в условиях циклической полимеризации происходит дегидрохлорирование, степень которого достигает 70%:



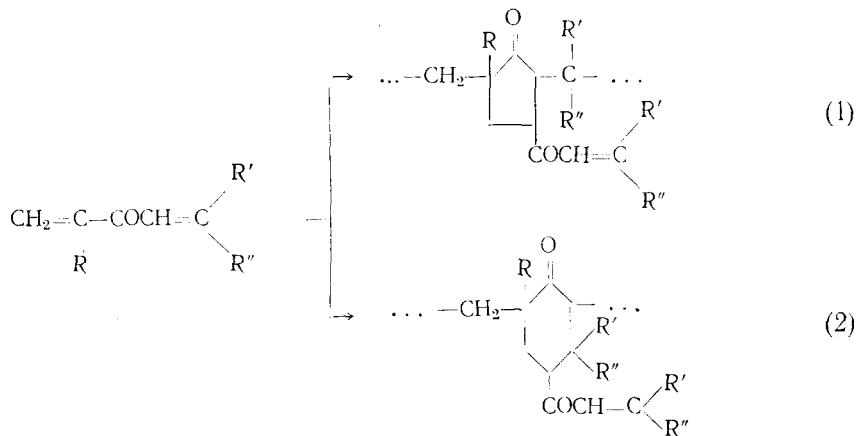
при  $X=CH_3$ ;  $R=R'=COOC_2H_5$ ;  $R=H$ ,  $R'=CN$ ;  $R=COOC_2H_5$ ;  $R'=CN$ ;  $R=COOH$ ;  $R'=CN$ ;  
при  $X=Cl$ ;  $R=R'=COOC_2H_5$ ;  $R=H$ ;  $R'=COOH$ ;  $R=COCH_3$ ;  $R'=COOC_2H_5$ .

Механизм циклической полимеризации некоторых описанных выше 4-замещенных гептадиенов-1,6 изучен также другими исследователями<sup>34, 35</sup>. Джонс<sup>36</sup> показал, что при кляйзеновской конденсации этилакрилата с метилвинилкетоном в присутствии метилата натрия, вместо ожидаемого диакрилилметана, образуется растворимый ( $M=2000$ ) окрашенный полимер с т. пл. 190°. Автор предполагает, что последний представляет собой циклический полимер диакрилилметана:



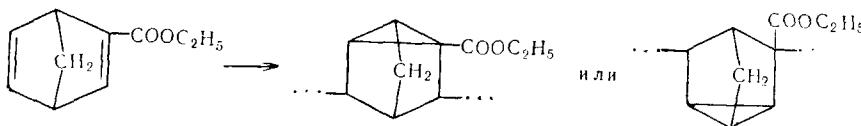
Несколько позже<sup>37</sup> при подробном изучении продукта конденсации, описанного Джонсом, найдено, что этот продукт представляет собой сополимер метилвинилкетона и диакрилилметана. Блюмфилд<sup>38</sup> пиролизом аддукта дченовой реакции<sup>39</sup> синтезировал мономерный диакрилилметан и нашел, что последний, в условиях, принятых Джонсом, образует нерастворимый трехмерный полимер. Однако позже Марвелу и сотрудникам<sup>40</sup> в присутствии метилата натрия при  $-75^{\circ}$  удалось получить циклический гомополимер диакрилилметана в виде ярко-желтого порошка, растворимого в диметилформамиде.

Мацоян и сотрудники<sup>41-43</sup> показали, что радикальная полимеризация 1,4-диенов — замещенных дивинилкетонов приводит к образованию твердых растворимых полимеров, содержащих, в зависимости от строения мономеров, циклопентановые или циклогексановые кольца, вместо ожидаемых четырехчленных циклов; при этом полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера. Полимеризация  $\beta$ -метил,  $\beta,\beta$ -диметил  $\beta,\beta$ -метил-*трет*-бутил,  $\beta,\alpha'$ -диметил- и  $\beta,\beta,\alpha'$ -три- метилдивинилкетонов протекает по направлению (1), тогда как диены, содержащие аллильные группировки типа  $-\text{COCH}=\text{C}-\text{CH}_2-$ ,  $\beta$ -этил-,  $\beta$ -*n*-пропил-,  $\beta,\beta$ -метилэтил-,  $\beta,\beta$ -диэтил-,  $\beta,\beta$ -пентаметилдивинилкетоны образуют полимеры по направлению (2):



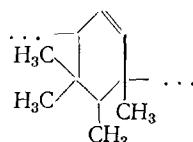
Арбузова и Мосевич<sup>44</sup> путем длительного нагревания дibenзальцетона при 130° в присутствии перекиси бензоила получили растворимый полимер ( $[\eta]$  0,054) с циклопентановым кольцом в цепи.

При радикальной полимеризации 2-карбетоксицикло[2,2,1]-2,5-гептадиена<sup>45</sup> получен растворимый насыщенный полимер с температурой стеклования 220° ([η] 1,32—1,92). Основными структурными единицами этого полимера являются нортрицикленовые звенья:



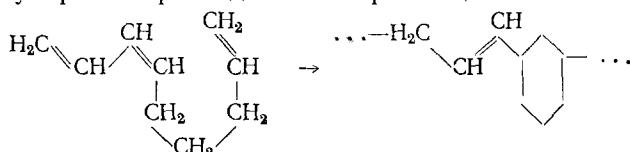
## 2. Полимеризация ненасыщенных соединений других типов

Вслед за публикацией исследований по циклической полимеризации несопряженных диенов появились работы по синтезу карбоциклических полимеров из ненасыщенных соединений других типов. Джонс<sup>46</sup> исследовал строение растворимых полимеров 2,6-диметил-2,4,6-октатриена (аллооцимена), полимеризация которого в присутствии катионитных катализаторов<sup>47</sup> была известна давно. Основываясь на полученных данных и на известном факте о легкости циклизации<sup>48, 49</sup> аллооцимена в  $\alpha$ -и  $\beta$ -пиронены, Джонс предложил следующую циклическую структуру для полиаллооцимена:

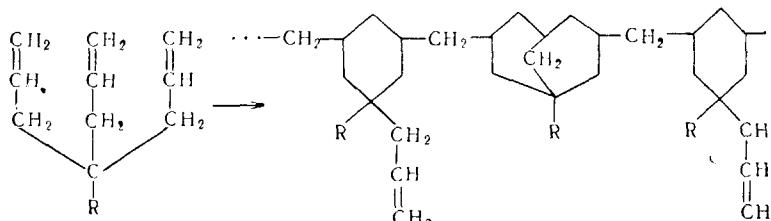


Марвел и сотрудники<sup>50, 51</sup> полимеризовали аллооцимен под действием анионных и катионных катализаторов и детально изучили строение полученных полимеров. Авторы находят, что полимеризация аллооцимена протекает главным образом по обычному линейному механизму, и степень циклизации при этом незначительна.

Батлер и Брукс<sup>52, 53</sup> показали, что полимеризация триеновых углеводородов — *транс*-1,3,8-нонантриена, *цикло*-1,3,8-нонантриена и 1,3,7-октатриена под влиянием  $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$  приводит к образованию циклических полимеров, образующихся в результате одновременного 1,2 и 1,4 внутримолекулярного присоединения и роста цепи:

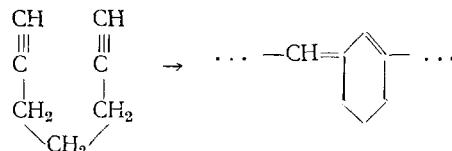


Мацоян, Погосян, Элиазян<sup>54</sup> показали, что при радикальной полимеризации разветвленных тривинильных соединений типа производных триаллилметана, наблюдаются как моноциклический, так и бициклический рост цепи в соотношении 1 : 2:

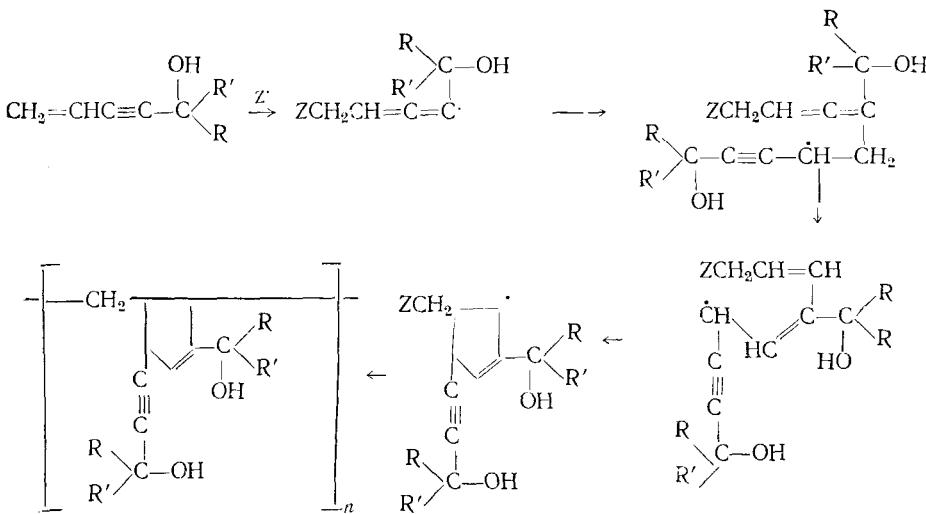


где  $R = OH, OCOC_2H_5, CN, CONH_2$

Стилл и Фрей<sup>55</sup> применили реакцию циклической полимеризации диенов к гептадиину-1,6, октадиину-1,7 и нонандиину-1,8. Полимеры, полученные в присутствии катализатора Циглера, имели бурый или черный цвет, что, по-видимому, связано с наличием сопряжения двойных связей в полимерной цепи:



Вопреки имеющемуся в литературе<sup>56</sup> мнению, Мацоян и сотрудники<sup>57-60</sup> показали, что полимеризация винилэтиликарбинолов как самопроизвольная, так и инициированная протекает по цепному механизму и приводит к образованию высокомолекулярных линейных растворимых полимеров, которые не сшиваются и совершенно устойчивы даже при нагревании. Согласно предложенному механизму<sup>61, 62</sup>, циклическая полимеризация винилацетиленовых спиртов протекает по следующей схеме:



где R и R'— алифатический, алициклический, ароматический и гетероциклический остатки.

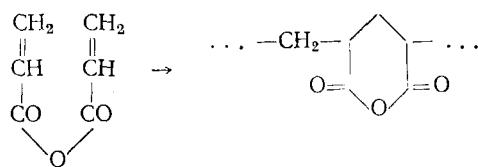
Кинетика циклической полимеризации винилэтинилкарбинолов изучена в работах<sup>63, 64</sup>. Карбоциклические полимеры аналогичного строения были получены из эфирных производных винилэтинилкарбинолов<sup>65, 66</sup>. Показана также возможность образования линейноциклических полимеров из алициклических<sup>67</sup> и ароматических винилэтинилкарбинолов<sup>68, 69</sup>, а также из некоторых других винилацетиленовых соединений<sup>70, 71</sup>. Диэлектрические свойства циклического полимера диметилвинилэтинилкарбинола исследованы в работе<sup>72</sup>.

### III. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

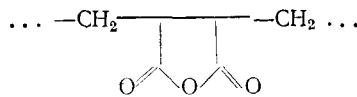
#### 1. Полимеризация несопряженных диеновых систем, содержащих гетероатом

*А. Полимеризация кислородсодержащих диенов.* Образование кислородных гетероциклических полимеров впервые наблюдали Симпсон и сотрудники<sup>7, 9</sup> при изучении полимеризации диаллилкарбоната, -окса-

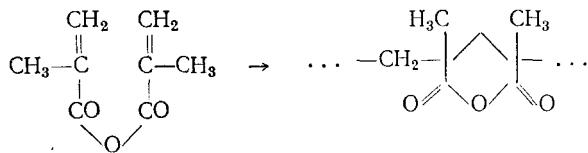
лата, -малоната, -сукцинаты, -фталата, -глутараты, -изофталата, -адипината, -азеланината и -себацината, а также диметаллилкарбоната и -фталата. Найдено, что способность этих эфиров к циклизации не всегда зависит от размера образовавшегося цикла (от 8- до 17-членных), хотя можно было бы ожидать уменьшения степени циклизации по мере увеличения расстояния между двумя аллильными группами мономера. С целью получения 6-членных кислородных гетероциклических полимеров Крошоу и Батлер<sup>73</sup> почти одновременно с Джонсом<sup>74</sup> исследовали полимеризацию акрилового ангидрида в массе и растворе с помощью радикальных инициаторов и регуляторов полимеризации. Авторы нашли, что элементарные звенья полученных растворимых полимеров состоят из ангидрида 5-метиленглутаровой кислоты:



Позднее Мерсие и Сметс<sup>75, 76</sup> исследовали кинетику циклической полимеризации акрилового ангидрида и структуру образующегося при этом полимера в зависимости от температуры реакции. При 115° и выше полимеризация направлена в сторону образования 5-членных ангидридных звеньев в цепи:



Циклический полимер метакрилового ангидрида (т. пл. 200° [η] 0,6—0,8) получили Бреслер, Котон и сотрудники<sup>77</sup> при радикальной полимеризации мономера в диметилформамиде:



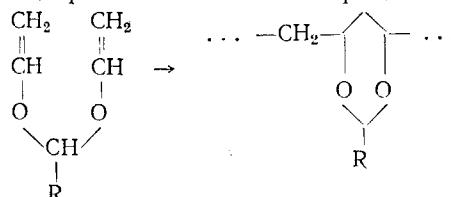
Этот же полимер был синтезирован авторами путем термической дегидратации полиметакриловой кислоты.

При изучении кинетики циклической полимеризации метакрилового ангидрида Гибс и Маррей<sup>78</sup> нашли, что эффективная энергия активации процесса равна 23 ккал/моль.

Для подтверждения протекания полимеризации акрилового и метакрилового ангидридов по меж-внутримолекулярному механизму Миякэ Тайдзи<sup>79</sup> детально исследовал ИК спектры полимеров. Была определена<sup>80—82</sup> стереохимическая конфигурация циклических полимеров ангидридов ненасыщенных кислот; методом ЯМР показано, что полиметилметакрилат, полученный из циклополимера метакрилового ангидрида, имеет стереорегулярную структуру.

Мацоян и Аветян<sup>83, 84</sup> показали возможность получения ацеталей поливинилового спирта непосредственно из мономеров путем цикличе-

ской полимеризации дивинилацеталей. В дальнейшем эта реакция была применена для получения разнообразных поливинилацеталей алифатического<sup>85-90</sup>, ароматического и гетероциклического<sup>91-95</sup> рядов:

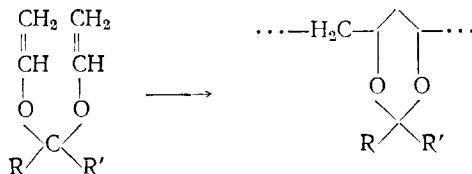


где  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_2, \text{C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_2)_2, \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2, \text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3, 3,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3, 2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2, 2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 3\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-}i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-}i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-}i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OC}_6\text{H}_4, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 3\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, \alpha\text{-C}_10\text{H}_7, \alpha\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}$

Полимеризация дивинилацеталей протекает в массе и в растворе в присутствии радикальных инициаторов и под влиянием ионных катализаторов. Найдено, что при циклической полимеризации важное значение имеет пространственная конфигурация и наличие оси симметрии у мономерных молекул дивинилацеталей.

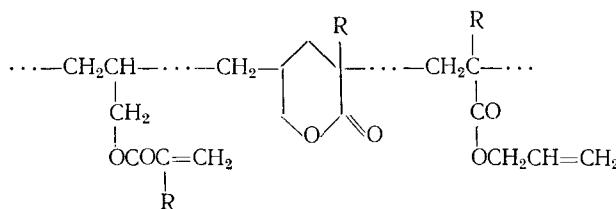
Арбузова и сотрудники<sup>96-100</sup> также изучили полимеризацию дивинилацеталей; они получили циклические полимеры дивинилформаля, -этанала, -пропионаля, -бутираля и бензала. Авторы<sup>101, 102</sup> установили, что аллилвинацетали и диаллилацетали, в отличие от дивинилацеталей, дают полимеры с небольшим выходом, в которых доля циклических звеньев незначительна. Интересно отметить, что ионная полимеризация дивинилформаля<sup>90, 103</sup>, независимо от условий реакции, приводит к образованию только спирального полимера.

Полимеризация дивинилкеталей<sup>104</sup>, аналогично дивинилацеталям, приводит к образованию циклических полимеров, содержащих 1,3-диоксановые кольца:



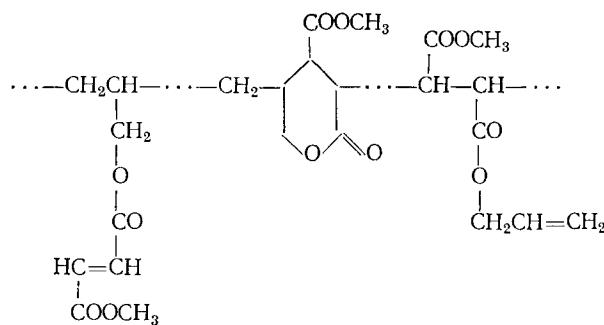
где  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3; \text{R} = \text{CH}_3; \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5; \text{R}, \text{R}' = (\text{CH}_2)_5; \text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$

Степень циклизации несимметричных диенов, например аллиловых эфиров,  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот, как правило, невелика. Гиндин, Медведев и Флешлер<sup>105</sup> при обсуждении строения растворимых полимеров аллилакрилата указали на их возможную циклическую структуру. Несколько авторами<sup>106-108</sup> также были получены растворимые полимеры аллилакрилата и аллилметакрилата, однако строение последних не было установлено. Шульц, Маркес и Хартман<sup>109</sup> показали, что в зависимости от концентрации аллилакрилата в растворе, полимер содержит по крайней мере 31% 6-членных лактонных колец. При радикальной полимеризации аллилакрилата и аллилметакрилата<sup>33</sup> в разбавленных бензольных растворах (5-10%) выход растворимых полимеров достигает 85%. Благодаря значительному содержанию циклических звеньев эти полимеры сравнительно термостойки; при этом звенья с открытой цепью содержат как акрильные, так и аллильные двойные связи:

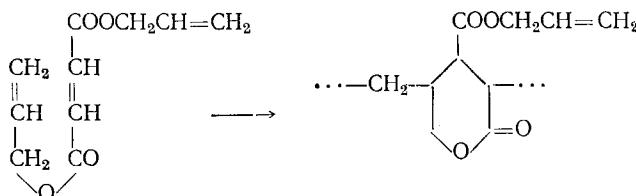


где  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$

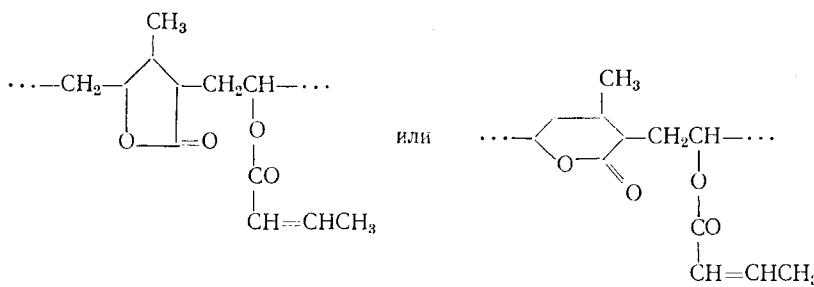
Ионная полимеризация аллилакрилата<sup>110</sup> под влиянием бутиллития протекает исключительно по акриловой двойной связи с образованием нециклического полимера (т. пл. 86—90°). Барнет, Крошоу и Батлер<sup>111</sup> исследовали радикальную полимеризацию метилаллилового, метил-2-бутенилового и метил-3-бутенилового эфиров малеиновой и фумаровой кислот и нашли, что в полученных полимерах ( $[\eta] 0,036$ —0,072) степень циклизации составляет 23—60%. Возможными циклическими звеньями авторы считают 6- или 7-членные лактонные кольца (в случае 3-бутениловых эфиров), и следовательно, структура, например, полиметилаллилфумарата представляется следующим образом:



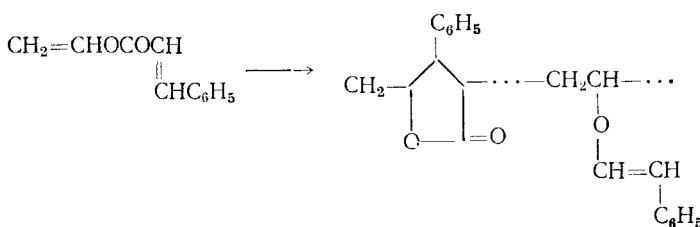
При радикальной полимеризацииmonoаллиловых эфиров малеиновой и цитраконовой кислот, Арбузова, Плоткина и Соколова<sup>112</sup> получили циклические полимеры, имеющие строение аналогичное вышеуказанному. Установлено, что на первой стадии полимеризации диаллилмалеината<sup>113</sup> растворимый полимер преимущественно образуется по циклическому механизму:



Ростовский и Баринова<sup>114</sup> изучили радикальную полимеризацию винилкротсата в растворе и получили растворимый полимер ( $[\eta] 0,31$ ), содержащий ~50% двойных связей кротильного типа. По мнению авторов, в полимерной цепи могут образовываться как 5-членные, так и 6-членные лактонные кольца:



При полимеризации винилового эфира *транс*-коричной кислоты в растворе бензола в присутствии динитрила азо-изомасляной кислоты Ван Пасшен, Джансей и Харт<sup>115</sup> получили растворимый полимер (выход 22—40%), который содержал 80—85%  $\gamma$ -лактонных звеньев и 15—20% звеньев с открытой цепью:

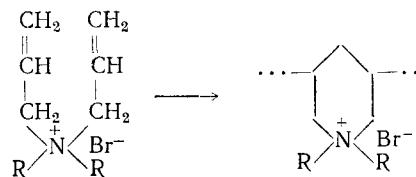


Кинетику циклической полимеризации этого мономера изучали Роверс и Сметс<sup>116</sup>.

Барнет и Батлер<sup>117</sup> исследовали полимеризацию эфиров кротоновой и винилуксусной кислот аллилового,  $\beta$ -металлилового,  $\gamma$ -металлилового и пропаргилового спиртов. Полученные результаты показали, что только аллил- и  $\beta$ -металлилкротонаты превращаются в твердые полимеры (выход 10%,  $[\eta]$  0,039—0,046) со степенью циклизации 25 и 31% соответственно.

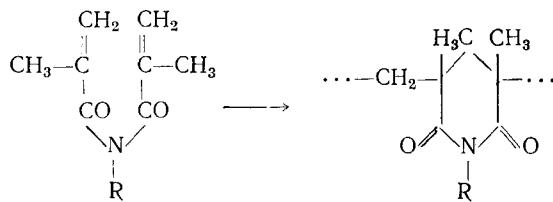
Циклическая полимеризация несопряженных кислородсодержащих диенов изучена также на примере диметакрилатов этиленгликоля и диэтиленгликоля<sup>118</sup>. Ди-2-хлораллиловый эфир<sup>33</sup>, в отличие от диаллилового эфира, легко образует циклический полимер, который в условиях полимеризации в результате циклизации мономера значительно дегидрохлорируется.

Б. *Полимеризация азотсодержащих диенов.* Меж-внутримолекулярная полимеризация несопряженных диенов впервые была применена именно для получения азотсодержащих гетероциклических полимеров. Изучая радикальную полимеризацию непредельных четвертичных аммониевых соединений, Батлер и сотрудники<sup>119—125</sup> нашли, что диаллил-диалкиламмониевые соли<sup>12, 13</sup> образуют водорастворимые полимеры, содержащие пиперидиновые кольца в главной цепи полимера:



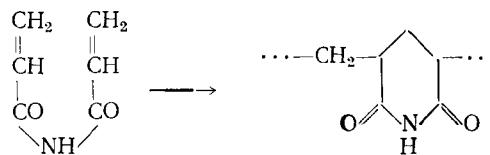
где R=H; CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Соколова и Рудковская<sup>126, 127</sup> синтезировали 6-членные азотсодержащие полимеры путем циклической полимеризации N-метил- и N-этилдиметакриламидов:

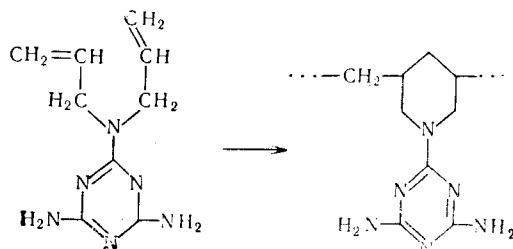


где  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

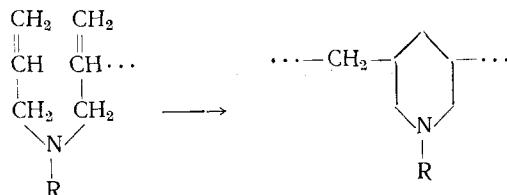
При полимеризации N-акрилилакриламида<sup>128</sup> получен растворимый полимер, элементарные звенья которого идентичны с глутаримидом:



Гибс и Ван Дюсен<sup>129</sup> описали реакцию циклической полимеризации в твердой фазе. При  $\gamma$ -облучении кристаллического N,N-диаллиламина (источник  $\text{Co}^{60}$ ) при комнатной температуре, получен растворимый в кислотах полимер с температурой разложения 250° и молекулярным весом 10000—20000:



Мацоян и сотрудники<sup>130</sup> показали, что при введении в диаллиламин полярных заместителей, электроноакцепторная группа которых связана непосредственно с атомом азота, N-замещенные диаллиламины проявляют склонность к радикальной полимеризации с образованием циклических полимеров, содержащих пиперидиновые кольца:



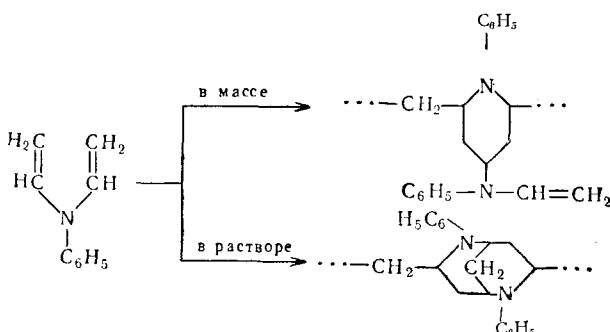
$R = \text{CN}, \text{HCO}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}, \text{ClCH}_2\text{CO}, \text{CH}_3\text{OCO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}, 4-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2, 4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2, \text{CSNHCH}_2\text{H}_5$

Установлено, что способность N-замещенных производных диметаллиламина<sup>131</sup> к циклической полимеризации значительно меньше, чем

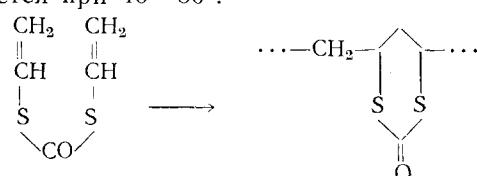
соответствующих N-замещенных диаллилпроизводных. Аналогичная циклическая полимеризация N-диаллильных соединений описана Островерховым, Бруковской и Карпиенко<sup>132</sup>.

При полимеризации аллилового и этиленгликолового эфиров N-винилкарбаминовой кислоты<sup>109</sup>, N-аллилакриламида и N-аллилметакриламида<sup>33</sup> также образуются азотсодержащие циклонейные полимеры.

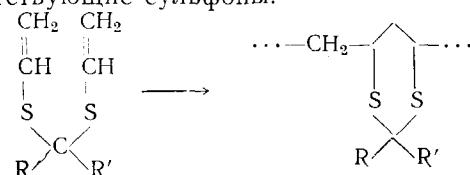
Чанг и Прайс<sup>133</sup> описали синтез N,N-дивиниламилина и исследовали полимеризацию с помощью азоинициатора. Оказалось, что полимерное звено образуется при циклизации двух молекул N,N-дивиниламилина, и в зависимости от способа полимеризации реакция направляется в сторону образования моноциклических или бициклических звеньев:



В. Полимеризация серу-, кремний-, фосфор- и прочих элементсодержащих диенов. Рингсдорф и Овербергер<sup>134</sup> изучили условия полимеризации S,S-дивинилдитиокарбоната в присутствии азо-инициатора и нашли, что в разбавленном растворе образуется растворимый циклический полимер с т. разм. 300—310°; нециклический полимер из этого мономера размягчается при 40—80°:



При полимеризации дивинилмеркапталей и дивинилмеркаптанов Мацоян и Саакян<sup>135, 136</sup> получили сернистые аналоги поливинилацеталей в виде эластичных каучукоподобных веществ. Эти циклические полимеры при гидролизе превращаются в поливинилмеркаптан, а при окислении — в соответствующие сульфоны.



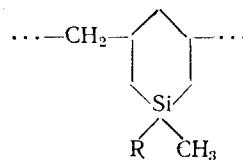
где R=R'=H; R=H; R'=CH<sub>3</sub>; R=H; R'=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; R=R'=CH<sub>3</sub>.

В<sup>137</sup> также сообщается о циклической полимеризации дивинилмеркаптала формальдегида.

Ди-2-хлораллилсульфид и ди-2-хлораллилсульфон<sup>33</sup>, в отличие от диаллилсульфида и диаллилсульфона, в присутствии радикальных инициаторов способны полимеризоваться с образованием циклических серусодержащих полимеров, которые в условиях реакции значительно дегидрохлорируются.

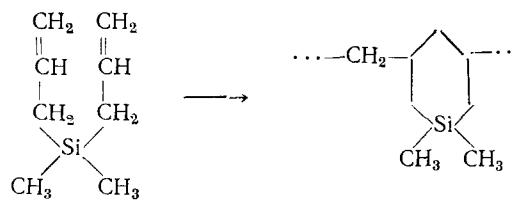
Возможность полимеризации диалкенилсиланов в присутствии перекисных инициаторов показали Коршак и Петров с сотрудниками<sup>138-140</sup>. Кинетику полимеризации диаллилдиметилсилана в присутствии перекиси третичного бутила при 120—150° изучали Микулашова и Грилик<sup>141</sup>. Возможность полимеризации диаллилдиметилсилана и диаллилметилфенилсилана под влиянием катализаторов типа Циглера была показана Топчиевым<sup>142</sup>, однако строение полученных преимущественно жидких продуктов не устанавливалось.

Колесников и сотрудники<sup>143</sup>, независимо от Богомольного<sup>144</sup>, исследовали полимеризацию диаллилпроизводных кремния. Диаллилдиэтилсилан под действием катализитической системы  $Al(Cl_2H_5)_3 - TiCl_4$  дает тетramer с 6-членными циклическими звеньями. Из диаллилдиметил- и диаллилметилфенилсилана в аналогичных условиях получен каучукоподобный полимер, в растворимой части которого преобладают циклические звенья следующего строения:



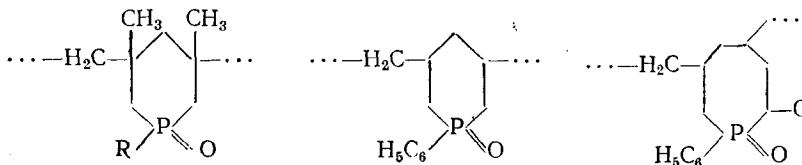
где  $R = CH_3, C_6H_5$ .

Марвел и Вульфорд<sup>145</sup>, исследуя полимер диаллилдиметилсилана, полученный под влиянием системы  $Al(i-C_3H_7)_3 - TiCl_4$ , показали, что степень циклизации мономерных звеньев в полимерной цепи составляет 94%:



Стакман и Батлер<sup>146</sup> изучали полимеризацию диаллилдиметил- и диаллилдифенилсиланов с помощью комплексных металлалкильных катализаторов и получили твердые циклонинейные полимеры с т. пл. 80—150° и  $[\eta] 0,065-0,13$ .

Берлин и Батлер<sup>147, 148</sup> исследовали возможность циклической полимеризации фосфорсодержащих несопряженных диенов. Из окиси метил-, этил-, фенилдиметаллилфосфина и окиси диаллилфенилфосфина, а также из аллилфенилаллилфосфоната при радикальной полимеризации в массе были получены растворимые полимеры (т. пл. 85—185°,  $[\eta] 0,026-0,01$ ) с незначительным содержанием остаточных двойных связей. Полимеризация протекает по циклическому механизму с образованием фосфорсодержащих гетероциклических полимеров:



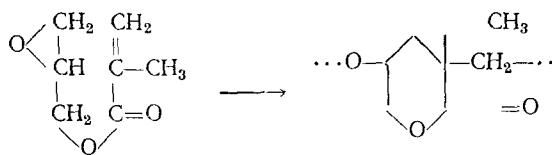
где  $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ .

К сожалению, строение растворимых полимеров дивинильных, диаллильных и диметаллильных эфиров различных кислот фосфора не изучено, по-видимому, они имеют циклическую структуру.

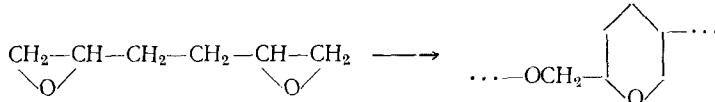
В литературе отмечен синтез гетероциклических полимеров также из других элементсодержащих несопряженных диенов — симметричных диаллильных соединений<sup>143, 149, 150</sup>, в которых аллильные группы соединены атомом следующих элементов: Ge, Sn, Se, Ti, As, Pb, Zn и др.

## 2. Полимеризация соединений других типов

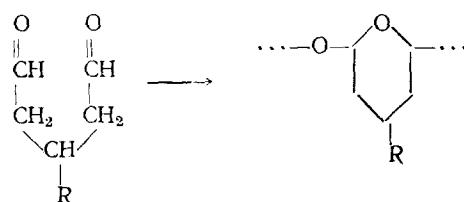
Арбузова и сотрудники<sup>151, 152</sup> установили новый тип образования циклических полимеров из глицидных эфиров акриловой и метакриловой кислот. По данным авторов, при ионной полимеризации ( $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ), в отличие от радикальной полимеризации, участвуют как  $\alpha$ -окисное кольцо, так и двойная связь мономера с образованием циклических звеньев в главной цепи полимера:



Стилл и Калбертсон<sup>153</sup> нашли, что под действием катализитической системы  $\text{PF}_5-\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{H}_2\text{O}$  1,2,5,6-диэпоксигексан полимеризуется с образованием растворимого полимера, построенного из тетрагидропирановых структурных единиц:



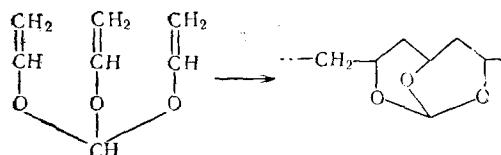
В аналогичных условиях 1,2,4,5-диэпоксипентан дает нерастворимые полимеры. Ряд исследователей применили циклическую полимеризацию диенов к диальдегидам. При полимеризации глутарового альдегида<sup>154, 155</sup> в массе без инициатора или в растворе (в толуоле) под влиянием различных катализаторов  $\{\text{BR}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{O}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$  и др.] получаются растворимые полимеры с незначительным содержанием альдегидных групп. По данным ИК спектров полиглутарового альдегида, а также полимеров  $\beta$ -метил- и  $\beta$ -фенилглутаровых альдегидов<sup>156</sup>, полимеризация протекает путем меж-внутримолекулярного взаимодействия двух карбонильных групп мономеров с образованием тетрагидропирановых циклов в цепи полимера:



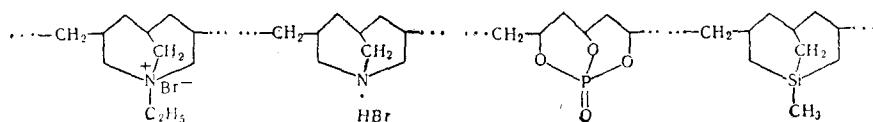
где  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ .

Мацоян и сотрудники<sup>54</sup> полимеризовали тривинилортотформиат в растворе в присутствии радикальных инициаторов и получили растворимые полимеры с циклическими звеньями.

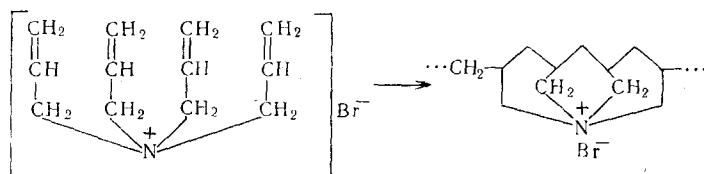
римый бициклический полимер (т. пл. 250—260°), представляющий собой сложноэфирное производное поливинилового спирта и ортомуравьиной кислоты:



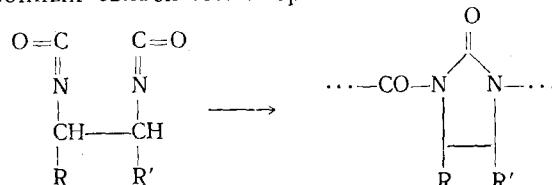
Возможность образования азот-, кремний- и фосфорсодержащих бициклических полимеров из разветвленных тривинильных соединений показана на примерах триаллилэтиламмоний бромида<sup>157</sup>, бромидрата триаллиламина<sup>54</sup>, тригидрофосфата<sup>54</sup> и триаллилметилсилана<sup>157</sup>. Элементарные звенья полученных при этом растворимых полимеров имеют следующую структуру:



Имеется указание Трифана и Хоглена<sup>157</sup> о том, что при полимеризации тетрааллиламмонийбромида в разбавленном водном растворе в присутствии гидроперекиси *трет*-бутила (0,3%) образуется растворимый полимер с трициклическими звеньями в основной цепи:

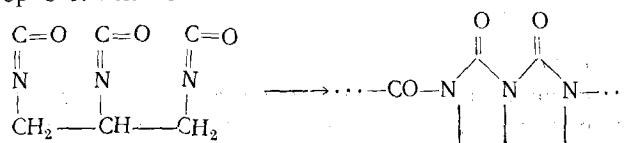


Кинг<sup>158</sup> полимеризовал алифатические 1,2-диизоцианаты в растворе диметилформамида в присутствии NaCN и получил циклонейные полимеры с т. пл. от 290 до 365°, растворяющиеся в серной кислоте, нитрометане и др. По данным автора, циклическая полимеризация происходит в результате внутри-межмолекулярного взаимодействия двух азот-углеродных двойных связей мономера:



где R=R'=H; R=H; R'=CH<sub>3</sub>; R,R'=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

Глицерил триизоцианат в аналогичных условиях дает бициклический полимер с т. пл. 365—400°:

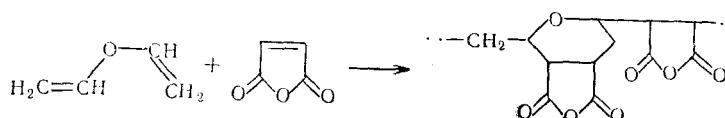


#### IV. СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

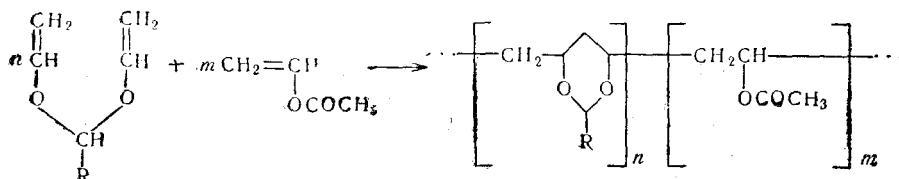
Еще до открытия циклической полимеризации несопряженных диенов была известна сополимеризация виниловых мономеров с изолированными диенами; эта реакция широко применяется для производства сшитых полимерных материалов и литьевых изделий.

Для получения циклических сополимеров Милфорд<sup>29</sup> изучал ради-  
кальную сополимеризацию 2,6-дикарбометоксигептадиена-1,6 с акрило-  
нитрилом в растворе и нашел, что при концентрации смеси мономеров  
в системе не выше 10% образуются растворимые линейные сополиме-  
ры с замещенными циклогексановыми кольцами в цепи.

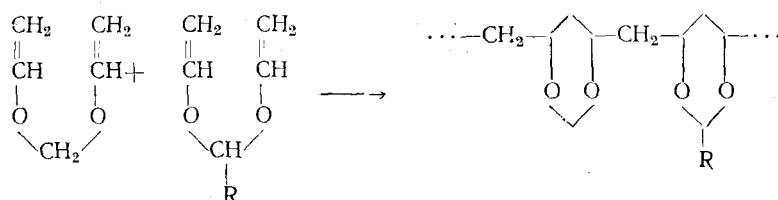
Батлер<sup>159</sup> сообщил о совместной циклической полимеризации дивинилового эфира, дивинилсульфона и дивинилдиметилсилана с малеиновым ангидридом, диэтилмалеинатом, диметилфумаратом и винилацетатом. Образование циклических сополимеров на примере дивинилового эфира и малеинового ангидрида автор представляет следующей схемой:



Мацоян с сотрудниками<sup>160-163</sup> показали, что радикальная сополимеризация дивинилформаля, дивинилэтаналия, дивинилбутираля, дивинилизобутираля и дивинилизоамилаля с винилацетатом протекает по циклическому механизму; дивинилацетальные звенья в сополимере образуют 1,3-диоксановые циклы. Найдено, что указанная циклическая сополимеризация в любых молярных соотношениях компонентов и при любой глубине превращения приводит к образованию азеотропных сополимеров, составы которых практически совпадают с составами исходных смесей:

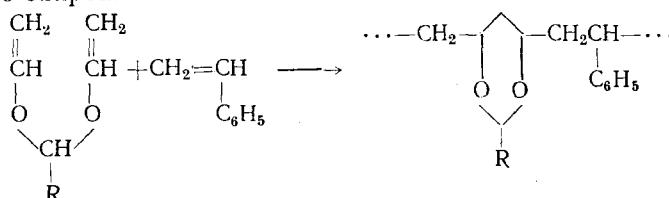


Возможность циклической сополимеризации двух диеновых мономеров, образующих при полимеризации циклы, показана<sup>85</sup> на примере совместной полимеризации дивинилформалая с дивинилэтаналем и дивинилбутиралем:



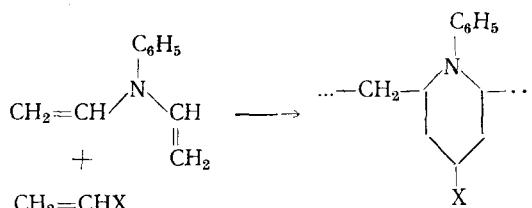
При совместной полимеризации алифатических дивинилацеталей со стиролом в присутствии перекиси бензоила образуются соответствующие

циклические сополимеры<sup>164</sup>. Эта реакция дает возможность простым и удобным способом ввести в цепь полистирола ацеталированные звенья винилового спирта:



Циклические сополимеры аналогичного строения были получены также при сополимеризации дивинилформаля, дивинилэтаналя и дивинилбутираля с 2-метил-5-винилпиридином<sup>165</sup>. Исследована возможность циклической сополимеризации дивинилбутираля с неспособными к гомополимеризации мономерами — диметилкротонилкарбинолом и ацетатом диметилкротонилкарбинола<sup>165</sup>. Найдено, что эти мономеры в присутствии дивинилбутирального циклического радикала способны не только сополимеризоваться, но и полимеризоваться.

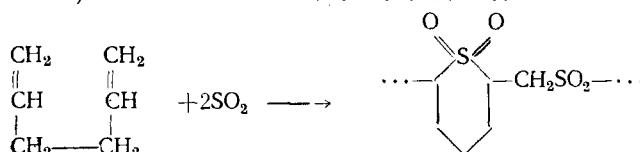
По данным Чанга и Прайса<sup>133</sup>, при совместной полимеризации N,N-дивиниланилина, дивинилсульфона и дивинилового эфира со стиролом, *p*-метилстиролом, метилметакрилатом и др. происходит образование 6-членных циклических группировок из одной молекулы диенового и винилового компонентов. Так, циклическая сополимеризация N,N-дивиниланилина с виниловым мономером протекает по следующей схеме:



При изучении совместной полимеризации метакрилового ангидрида с метилметакрилатом, стиролом, акрилонитрилом и др. Хва и Миллер<sup>166</sup> нашли, что растворимые циклические сополимеры образуются лишь при большом разбавлении реакционной смеси и при малой степени превращения. Авторы показали, что для расчета состава циклического сополимера, при сравнительно полной циклизации несопряженного диенового компонента, применимы обычные уравнения для бинарной системы виниловых мономеров.

Мичелоти<sup>167</sup> сообщил о возможности циклической сополимеризации диаллил-2,3-эпоксипропиламина со стиролом.

Стилл и Томсон<sup>168</sup> показали, что сополимеризация гексадиена-1,5 с сернистым ангидридом приводит к образованию циклического сополимера, содержащего пентаметиленсульфоновые циклы; при этом соотношение исходных компонентов в растворимой части сополимера (т. пл. 320—350°) составляет 1:2 соответственно:



Роверс и Сметс<sup>116</sup> установили, что при совместной полимеризации винилового эфира *транс*-коричной кислоты с винилацетатом, винилпирролидоном, метилметакрилатом и стиролом, наряду с циклизацией диенового мономера в  $\gamma$ -лактонные кольца, происходит также рост цепи по виниловому типу за счет эфирной группы диена.

Аветян, Дарбинян и Мацоян<sup>169</sup> показали, что при радикальной сополимеризации пропенилизопропенилкетона и винилизобутенилкетона с акрилонитрилом, хлористым винилиденом и 2-метил-5-винилпиридином, наряду с обычной винильной сополимеризацией, идет циклизация с образованием циклопентаноновых колец в главной цепи сополимера.

Дибензальоцетон<sup>44</sup> с малеиновым ангидридом в присутствии радикальных инициаторов образует насыщенный циклонинейный сополимер.

Мацоян и Морлян<sup>170</sup> исследовали совместную полимеризацию диметилвинилэтинилкарбинола со стиролом, акрилонитрилом, хлористым винилиденом, метилметакрилатом и винилацетатом в присутствии перекиси бензоила. Показано, что участки сополимера, состоящие из звеньев карбинола, аналогично гомополимерам винилэтинилкарбинола<sup>62, 63</sup> содержат циклические звенья.

\* \* \*

Из приведенного обзора видно, что циклическая полимеризация — это новая, быстро развивающаяся область полимерной химии. Циклическая полимеризация дает возможность получить принципиально новые типы, ранее недоступных полимерных соединений с разнообразными циклическими группировками в цепи; поэтому синтез полимеров и сополимеров методом цепной циклической полимеризации привлекает в последнее время внимание широкого круга исследователей. Нет сомнения, что в будущем будут открыты еще новые разновидности циклической полимеризации, и этот путь создания полимерных соединений явится одним из важных способов получения полимерных веществ с цennыми техническими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Успехи химии и технологии полимеров, 1960, сб. 3, стр. 107.
2. М. М. Котон, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 54.
3. М. М. Котон, Усп. химии, **31**, 153 (1962).
4. J. K. Stille, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., **3**, 48 (1961); Химия и технология полимеров, **1963**, № 3, 80.
5. С. В. Лебедев, Избранные работы по органической химии, Изд. АН СССР, 1958.
6. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Усп. химии, **29**, 1474 (1960).
7. W. Simpson, T. Holt, R. J. Zetlic, J. Polymer Sci., **10**, 489 (1953).
8. R. N. Howard, Там же, **14**, 535 (1954).
9. W. Simpson, T. Holt, Там же, **18**, 335 (1955).
10. M. Gordon, R. Roe, Там же, **21**, 27 (1956).
11. T. Holt, W. Simpson, Proc. Roy. Soc. (London), **A238**, 154.
12. G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3128 (1957).
13. G. B. Butler, A. Crawshaw, M. L. Miller, Там же, **80**, 3615 (1958).
14. C. S. Marvel, J. K. Stille, Там же, **80**, 1740 (1958).
15. H. S. Makowski, B. K. C. Shim, Z. Wilchinsky, J. Polymer Sci., **A2**, 1549 (1964).
16. W. S. Anderson, Proc. Battelle Symp. Thermal Stability Polymers, Columbus, Ohio, 1963; C. A., **60**, 9374 (1964).
17. Л. М. Романов, А. И. Верхутурова, Ю. В. Киссин, Г. В. Ракова, Высокомол. соед., **5**, 719 (1963).
18. C. S. Marvel, W. Garrison, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4737 (1959).
19. N. Field, J. Org. chem., **25**, 1006 (1960).
20. C. S. Marvel, E. J. Gall, Там же, **25**, 1784 (1960).
21. C. S. Marvel, E. J. Gall, Там же, **24**, 1494 (1959).
22. Ch. Aso, T. Nawata, H. Kamao, Makrom. chem., **68**, 1 (1963).

23. L. E. Ball, H. J. Nagwood, Химия и технология полимеров, **1961**, № 11, 24.
24. B. Reichel, C. S. Marvel, R. Z. Greenley, J. Polymer Sci., **A1**, 2935 (1963).
25. N. L. Zutty, J. Polymer Sci., **A1**, 2231 (1963).
26. G. Sartori, A. Valvassori, V. Turba, M. P. Lachi, Chem. ind., **45**, 1529 (1963); РЖХим., **1964**, 14c181.
27. C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5771 (1957).
28. C. S. Marvel, R. D. Vest, Там же, **81**, 984 (1959).
29. G. Milford, J. Polymer Sci., **41**, 295 (1959).
30. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Высокомол. соед., **4**, 1142 (1962).
31. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Л. Л. Никогосян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **15**, 541 (1962).
32. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, А. В. Мушегян, Высокомол. соед., **5**, 183 (1963).
33. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. А. Чолакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **18**, 178 (1965).
34. Hsin-Te Feng, Hung-Chih Chang, Wei-Hsiao Tsao, Pan Sheng Fu Hsi, Chin-Chin Han, Hsueh-Chiao Chi, K'o Hsueh Tung Pao, **1963**, № 5, 53; С. А., **60**, 3114 (1964).
35. Hung-Chih Chang, Wei-Hsiao Tsao, Hsin-Te Fang, K'o Hsueh Tung Pao, **1963**, № 6, 40; С. А., **60**, 1844 (1964).
36. J. F. Jones, J. Polymer Sci., **33**, 7 (1958).
37. Takauchi Otsu, J. E. Mulvaney, C. S. Marvel, Там же, **46**, 546 (1960).
38. J. J. Bloomfield, J. Org. chem., **27**, 3327 (1962).
39. J. J. Bloomfield, Там же, **27**, 2742 (1962).
40. W. Dewinter, C. S. Marvel, A. A. Karim, J. Polymer Sci., **A1**, 3261 (1963).
41. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, ЖХХ, **30**, 2431 (1960).
42. М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбиян, Альб. А. Саакян, Ф. С. Киноян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., **6**, 3 (1964).
43. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбиян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **17**, 412 (1964).
44. И. А. Арбузова, И. К. Моссевич, Высокомол. соед., **6**, 13 (1964).
45. P. I. Graham, E. L. Buhle, N. Rappas, J. Org. chem., **26**, 4658 (1961).
46. J. F. Jones, J. Polymer Sci., **33**, 513 (1958).
47. A. L. Rummelsburg, Ам. пат. 2373419; С. А., **39**, 4528 (1945).
48. R. E. Fugitt, J. E. Hawkins, J. Am. Chem. Soc., **67**, 242 (1945).
49. L. A. Goldblatt, S. Palkin, Там же, **66**, 655 (1944).
50. C. S. Marvel, P. E. Kieneg, E. D. Vessel, Там же, **81**, 4694 (1959).
51. C. S. Marvel, P. E. Kieneg, J. Polymer Sci., **61**, 311 (1962).
52. G. B. Butler, T. W. Brooks, J. Org. chem., **28**, 2699 (1963).
53. G. B. Butler, T. W. Brooks, Am. Chem. Soc., Div. Polymer. chem. Prepr., **3**, № 1, 168 (1962); С. А., **59**, 12931 (1963).
54. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, М. А. Элиазян, Высокомол. соед., **5**, 777 (1963).
55. J. K. Stille, D. A. Frey, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1697 (1961).
56. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН ССР, ОХН, **1950**, 66.
57. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. СССР 155605 (1961); С. А., **60**, 4275 (1964).
58. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. СССР 155606 (1961); С. А., **60**, 4277 (1964).
59. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **16**, 571 (1963).
60. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Там же, **17**, 319 (1964).
61. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян, Там же, **15**, 405 (1962).
62. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Там же, **16**, 347 (1963).
63. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Высокомол. соед., **6**, 945 (1964).
64. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, Там же, **7**, 1159 (1965).
65. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **17**, 329 (1964).
66. Л. А. Акопян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацоян, Там же, **17**, 703 (1964).
67. С. Г. Мацоян, Альб. А. Саакян, Там же, **18**, 60 (1965).
68. С. Г. Мацоян, Альб. А. Саакян, Там же, **16**, 159 (1963).
69. С. Г. Мацоян, Альб. А. Саакян, Там же, **17**, 676 (1964).
70. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, ЖХХ, **33**, 3795 (1963).
71. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **18**, 68 (1965).
72. Н. М. Коcharян, С. Г. Мацоян, С. Т. Барсамян, М. Н. Пикалова, Л. С. Толапчян, Н. М. Морлян, Докл. АрмССР, **37**, 7 (1963).
73. A. Cawshaw, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5464 (1958).
74. J. F. Jones, J. Polymer Sci., **33**, 15 (1958).
75. J. Mercier, G. Smets, Там же, **57**, 763 (1962).

76. J. Mergier, G. Smets, Там же, **A1**, 1491 (1963).
77. С. Е. Бреслер, М. М. Котоп, А. Т. Осьминская, А. Г. Полов, М. Н. Савицкая, Высокомол. соед., **1**, 1070 (1959).
78. W. E. Gibbs, J. T. Murgau, J. Polymer Sci., **58**, 1211 (1962).
79. Мияке Тайдзи, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **64**, 710, A41 (1961); РЖХим., **1962**, 13Р70.
80. G. V. D. Tiers, F. A. Vooy, J. Polymer Sci., **47**, 479 (1960).
81. W. L. Miller, W. S. Brey, J. R. G. B. Butler, Там же, **54**, 329 (1961).
82. J. C. H. Hwa, W. A. Fleming, L. Miller, Там же, **A2**, 2385 (1964).
83. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Авт. свид. СССР 126264 (1959); С. А., **54**, 16024 (1960).
84. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, ЖХ, **30**, 697 (1960).
85. С. Г. Мацоян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г. секция I, стр. 101; J. Polymer Sci., **52**, 189 (1961).
86. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед., **3**, 562 (1961).
87. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Л. М. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морлян, М. А. Элиазян, Там же, **3**, 1010 (1961).
88. С. Г. Мацоян, М. А. Элиазян, Э. Ц. Геворкян, Там же, **4**, 1515 (1962).
89. С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, Изв. АН Арм. СССР, XН, **16**, 151 (1963).
90. С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, А. А. Саакян, Там же, **16**, 455 (1963).
91. С. Г. Мацоян, Л. М. Акопян, Там же, **3**, 1311 (1961).
92. С. Г. Мацоян, Л. М. Акопян, Там же, **5**, 1329 (1963).
93. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. А. Саакян, Там же, **5**, 1334 (1963).
94. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. А. Саакян, Высокомол. соед. Карбоценные высокомол. соед., М., Изд. АН СССР, 1963, 3.
95. С. Г. Мацоян, Л. М. Акопян, Изв. АН Арм. ССР, XН, **16**, 51 (1963).
96. И. А. Арбузова, Е. Н. Ростовский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июль, 1960, секция I, стр. 125.
97. И. А. Арбузова, К. Султанов, Высокомол. соед., **2**, 1077 (1960).
98. И. А. Арбузова, К. Султанов, Авт. свид. СССР, 694002 (1961); РЖХим **1962**, 19П284.
99. К. Султанов, И. А. Арбузова, Узб. хим. журнал, **1963**, № 2, 57.
100. И. А. Арбузова, Р. Р. Костиков, Л. Н. Пропп, Высокомол. соед., **2**, 1402 (1960).
101. К. Султанов, И. А. Арбузова, Узб. хим. журн., **1963**, № 4, 58.
102. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, О. В. Соколова, Высокомол. соед., Карбоценные высокомолек. соед. Изд. АН СССР, 1963, 53.
103. Мияке Тайдзи, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **64**, 1272, A76 (1961); РЖХим., **1962**, 9Р45.
104. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, Высокомол. соед., **3**, 1317 (1961).
105. Л. Гиндин, С. С. Мелведев, Е. Флешлер, ЖХ, **19**, 1694 (1949).
106. E. R. Blout, B. E. Ostberg, J. Polymer Sci., **1**, 230 (1946).
107. C. G. Cohen, B. E. Ostberg, D. B. Spraggow, E. R. Blout, Там же, **3**, 264 (1948).
108. G. M. Bristow, Trans. Faraday Soc., **54**, 1064 (1958).
109. R. Schulz, M. Marx, H. Hartmann, Makromol. chem., **44—46**, 281 (1961).
110. M. Donati, M. Farina, Там же, **60**, 233 (1963).
111. M. D. Barnett, A. Crawshaw, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5946 (1959).
112. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, О. В. Соколова, Высокомол. соед., **4**, 843 (1962).
113. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, Там же, **6**, 662 (1964).
114. Е. Н. Ростовский, А. Н. Баринова, Там же, **1**, 1707 (1959).
115. G. van Paesschen, R. Janssen, R. Hart, Makromol. chem., **37**, 46 (1960).
116. J. Roovers, G. Smets, Там же, **60**, 89 (1963).
117. M. D. Barnett, G. B. Butler, J. Org. Chem., **25**, 309 (1960).
118. Aso Chuji, Sadakata Kazuo, J. Chem. Soc. Japan Industr. chem. Sect.; **63**, 188, A10 (1960); РЖХим., **1961**, 3Р59.
119. G. B. Butler, R. L. Bunch, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3120 (1949).
120. G. B. Butler, F. L. Ingle, Там же, **73**, 895 (1951).
121. G. B. Butler, R. L. Goette, Там же, **74**, 1939 (1952).
122. G. B. Butler, R. L. Bunch, F. L. Ingle, Там же, **74**, 2543 (1952).
123. G. B. Butler, R. A. Johnson, Там же, **76**, 713 (1954).
124. G. B. Butler, R. L. Goette, Там же, **76**, 2418 (1954).
125. G. B. Butler, R. J. Angelo, Там же, **78**, 4797 (1956).
126. Т. А. Соколова, Г. Д. Рудковская, Высокомол. соед., **3**, 706 (1961).
127. Т. А. Соколова, Г. Д. Рудковская, Высокомол. соед. Карбоценные высокомолек. соед., М., Изд. АН СССР, 1963, 166.

128. Мияке Тайдзи, J. Chem. Soc., Japan. Industr. chem. Sect.; **64**, 359, A19 (1961); РЖХим., **1962**, 9Р70.
129. W. E. Gibbs, R. L. van Densen, J. Polymer Sci., **54**, 261 (1961).
130. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалаян, А. В. Мушгян, Высокомол. соед., **5**, 854 (1963).
131. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Изв. АН Арм. ССР, XН, **17**, 62 (1964).
132. В. Г. Островерхов, Л. А. Бруновская, А. А. Корниенко, Высокомол. соед., **6**, 925 (1964).
133. E. J. C. Chang, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4650 (1961).
134. H. Ringsdorf, C. G. Overberger, Makromol. chem., **44—46**, 418 (1961).
135. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, Высокомол. соед., **3**, 1755 (1961).
136. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, Изв. Арм. ССР, XН, **15**, 463 (1962).
137. H. Ringsdorf, C. G. Overberger, J. Polymer. Sci., **61**, S11 (263) (1962).
138. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, М. Ф. Миронов, Г. Н. Никишин, Изв. АН ССР, ОХН, **1956**, 979.
139. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, М. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Г. Н. Никишин, ЖОХ, **27**, 2445 (1957).
140. А. Д. Петров, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, В. В. Коршак, М. Ф. Миронов, Г. Н. Никишин, ДАН, **99**, 785 (1954).
141. D. Mikulasova, A. Hgivik, Chemische Zvesti, **11**, 641 (1957).
142. А. В. Толчев, Н. М. Наметкин, С. Г. Дургарьян, С. С. Дянков, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, Труды конференции, Вып. 2, Л., ЦБТИ, 1958.
143. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. Н. Ермолаева, Высокомол. соед., **1**, 1493 (1959).
144. В. Я. Богомольный, Там же, **1**, 1469 (1959).
145. C. S. Marvel, R. G. Woolford, J. Org. Chem., **25**, 1641 (1960).
146. G. B. Butler, R. W. Stackman, Там же, **25**, 1643 (1960).
147. K. D. Berlin, G. B. Butler, Там же, **25**, 2006 (1960).
148. K. D. Berlin, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2712 (1960).
149. G. B. Butler, Ам. пат. 3044986 (1962); РЖХим., **1964**, 21C108.
150. C. S. Marvel, J. Polymer Sci., **48**, 101 (1960); Химия и технология полимеров, **1960**, № 7—8, 130.
151. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, Высокомол. соед., **2**, 1586 (1960).
152. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева, М. Ф. Зиндер, Там же, **5**, 1819 (1963).
153. J. K. Stille, B. M. Culbertson, J. Polymer Sci., **A2**, 405 (1964).
154. Aso Chuji, Aito Iuzo, Bull. chem. Soc. Japan, **35**, 1426 (1962).
155. C. G. Overberger, S. Ishida, H. Ringsdorf, J. Polymer Sci., **62**, S1, 263 (1962).
156. K. Meyerson, R. C. Schulz, W. Kern, Makromol. Chem., **58**, 204 (1962).
157. D. S. Trifan, J. J. Hoglen, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2021 (1961).
158. C. King, Там же, **86**, 437 (1964).
159. G. B. Butler, J. Polymer Sci., **48**, 279 (1960).
160. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед., **2**, 314 (1960).
161. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Авт. свид. СССР 134866 (1960); С. А., **55**, 12942 (1961).
162. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед., **3**, 1140 (1961).
163. С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян, Там же, **5**, 1035 (1963).
164. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Там же, **4**, 882 (1962).
165. С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, Э. Ц. Геворкян, А. А. Чолакян, Изв. АН ССР, XН, **17**, 420 (1964).
166. J. H. Hwa, L. Miller, J. Polymer Sci., **55**, 197 (1961).
167. F. W. Michelotti, Там же, **59**, № 167, S1 (1962).
168. J. K. Stille, D. W. Thomson, Там же, **62**, S118 (1962).
169. М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбиян, С. Г. Мацоян, Изв. АН Арм. ССР, XН, **16**, 247 (1963).
170. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Там же, **17**, 522 (1964).