

УДК 547.5 : 541.64 : 542.952.6

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

С. Г. Мацюан

ОГЛАВЛЕНИЕ

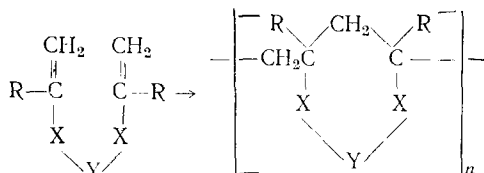
I. Введение	70
II. Синтез карбоциклических полимеров	71
1. Полимеризация несопряженных диенов	71
2. Полимеризация ненасыщенных соединений других типов	76
III. Синтез гетероциклических полимеров	77
1. Полимеризация несопряженных диеновых систем, содержащих гетероатом	77
2. Полимеризация соединений других 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 группировки¹⁻³. 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 — Альдера⁴, термическая полимеризация алленовых углеводородов⁵ 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 диенов⁶. Эта полимеризация была открыта в результате работ нескольких исследователей⁷⁻¹¹, в особенности благодаря работам Батлера и сотрудников^{12, 13}. 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:

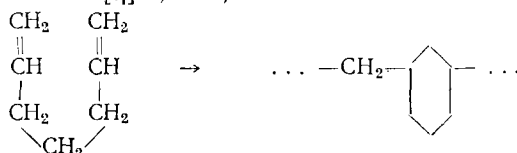


С целью получения циклических полимеров была изучена полимеризация других непредельных систем: циклодиеновых, триеновых и ви-диальдегидов, диэпоксидов с применением всех известных методов инициирования. Было установлено, что циклические звенья в полимерной цепи могут образоваться за счет внутримолекулярной 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.

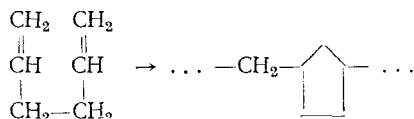
II. СИНТЕЗ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

1. Полимеризация несопряженных диенов

А. Полимеризация диеновых углеводородов. Марвел и Стилл¹⁴ 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:

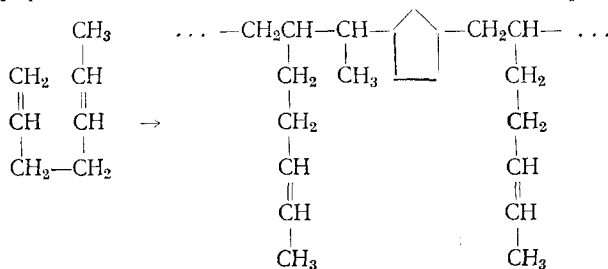


В аналогичных условиях из гексадиена-1,5 и 2,5-диметилгексадиена-1,5 образуются жесткие каучукообразные полимеры, в растворимой части которых степень циклизации достигает 87%. Недавно Маковский, Шим и Вилхинский¹⁵ в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 получили кристаллический полигексадиен-1,5 с т. пл. до 146° и $[\eta]$ до 2, состоящий из 1-метил-3-циклопентильных звеньев:



Термическая стабильность циклических полимеров гексадиена-1,5, 2-метилгексадиена-1,5 и гептадиена-1,6 изучена Андерсеном¹⁶.

При полимеризации¹⁷ гептадиена-1,5 в присутствии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 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 Гаррисон¹⁸ 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:

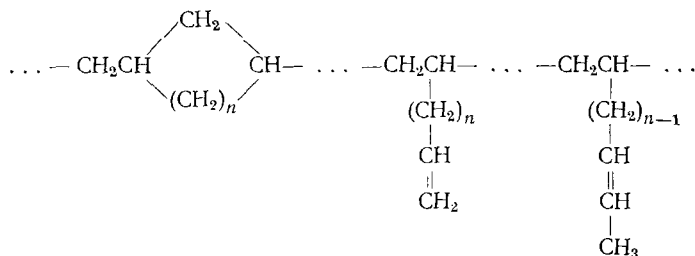


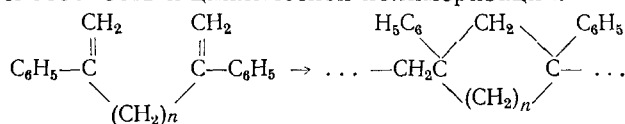
ТАБЛИЦА 1

Степень циклической полимеризации диолефинов

n в $\text{CH}_2=\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array} (\text{CH}_2)_n$	Число членов цикла	% циклических звеньев в рас- творимой части полимеров	n в $\text{CH}_2=\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array} (\text{CH}_2)_n$	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

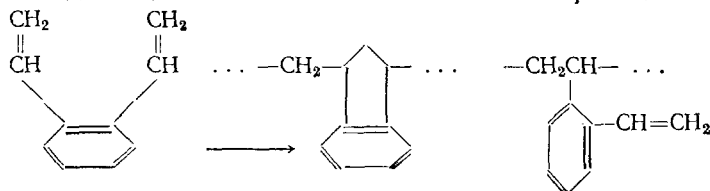
Филд¹⁹ изучил термическую полимеризацию 2,6-дифенилгептадиена-1,6 в присутствии свободнорадикальных инициаторов, анионных и катионных катализаторов. По данным автора, независимо от способа иницирования, полимеризация протекает по циклическому механизму и приводит к образованию полимера с шестичленными кольцами в цепи.

Марвел и Галл^{20, 21}, используя методику, разработанную Филдом, синтезировали несколько фенилзамещенных диеновых углеводородов и изучили их способность к циклической полимеризации:

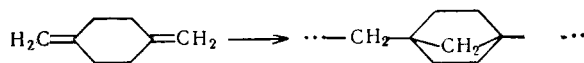


где $n=2, 3, 4$.

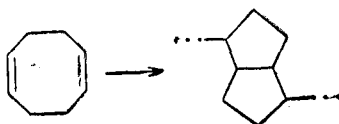
При радикальной полимеризации о-дивинилбензола²² в растворе бензола получен растворимый полимер (т. пл. 400° с разложением), степень циклизации которого сильно меняется в зависимости от температуры реакции и концентрации мономера. Выведено кинетическое уравнение для расчета доли циклической и винильной полимеризации:



Многие исследователи применили реакцию циклической полимеризации для получения полимеров с мостиковыми бициклическими звеньями. Белл и Хэрвуд²³ получили из 1,4-диметиленциклогексана под действием газообразного BF_3 растворимый полимер (выход 85%, $[\eta]$ 0,07), который не плавится до 250° . Элементарным звеном этого полимера является метилен-1,4-бицикло [2,2,1]-гептан:

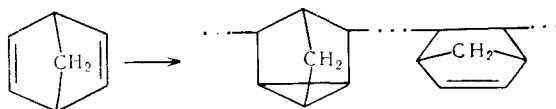


При полимеризации *цис*, *цис*-1,5-циклооктадиена²⁴ под действием катализатора Циглера получен полимер (т. пл. $100\text{--}180^\circ$, $[\eta]$ 0,02—0,04) со структурной единицей, сходной с бицикло-[3,3,0]октаном:

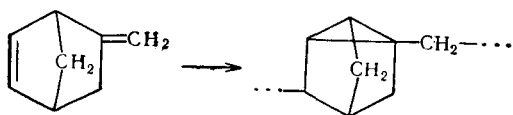


При попытке получить мостиковый полимер из 1,4-циклогексадиена в аналогичных условиях наблюдалась лишь перегруппировка с образованием поли-1,3-циклогексадиена.

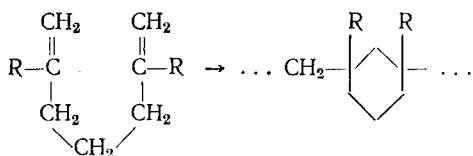
По данным Зуты²⁵, бицикло-[2,2,1]-гептадиен-2,5 в присутствии свободнорадикального инициатора превращается в низкомолекулярный растворимый полимер, содержащий как 3,5-дизамещенные *нор*-трицикленовые звенья, так и 5,6-дизамещенные бицикло-[2,2,1]гепт-2-еновые звенья в цепи:



Мостиковая полимеризация²⁶ 2-метилен-норборена-5 в присутствии AlEt_3 приводит к образованию полимера (т. пл. $150\text{--}160^\circ$, $[\eta]$ 0,3), звенья которого возникают вследствие раскрытия обоих двойных связей мономера с одновременным образованием мостиковой связи:

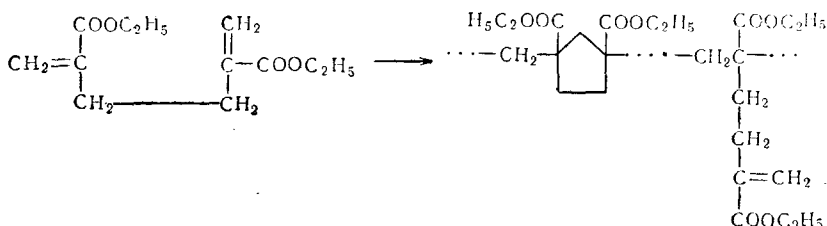


Б. Полимеризация замещенных гептадиенов-1,6, гексадиенов-1,5 и пентадиенов-1,4. Марвел и Вест^{27, 28} исследовали циклическую полимеризацию α, α' -диметиленпимелиновой кислоты, ее метилового и этилового эфиров, а также ее нитрила и амида в массе, в растворе и эмульсии; в большинстве случаев получены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

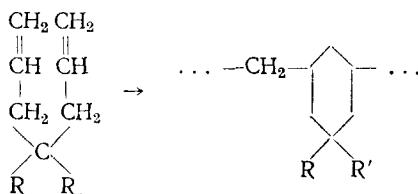


где $\text{R}=\text{COOH}$, COOCH_3 , COOC_2H_5 , CN , CONH_2 .

С целью синтеза растворимых полимеров с высоким молекулярным весом Милфорд²⁹ детально изучил условия циклической полимеризации метилового эфира и нитрила α, α' -диметиленпимелиновой кислоты; при УФ облучении в растворе тетраметилсульфона в присутствии фотоинициатора — бензона при 20° были получены соответствующие циклические полимеры (выход 74—80%) с $[\eta]$ 2,03 и 1,2 соответственно. Радикальная полимеризация 2,5-дикарбэтоксигексадиена-1,5²⁸ в растворе бензола приводит к образованию циклического полимера (т. пл. 110—120°, $[\eta]$ 0,21), содержащего до 10% звеньев с открытой цепью:

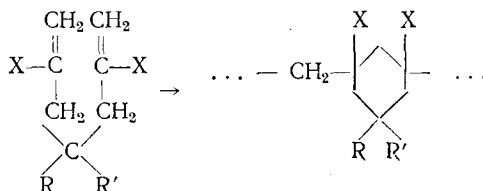


Мацюян с сотрудниками³⁰⁻³² изучили способность к циклической полимеризации ряда 4-замещенных гептадиенов-1,6 в присутствии радикальных инициаторов. Циклическое строение полученных полимеров показано химическими и спектроскопическими методами исследования:



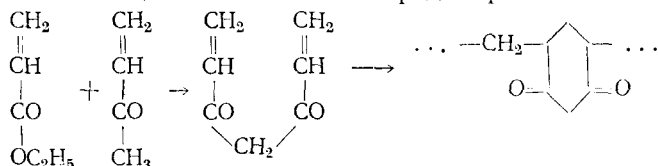
$\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{COOH}$, COOC_2H_5 , COOC_6H_5 , CONH_2 , $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, CONHC_6H_5 , COCH_3 , OH , OCOC_6H_5 , Cl , CN $\text{R}=\text{R}'=\text{COCH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{COCH}_3$; $\text{R}'=\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{COOH}$; $\text{R}'=\text{CN}$; $\text{R}=\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CN}$.

Авторы изучили влияние природы заместителей (в положениях 2, 4 и 6) на циклическую полимеризацию замещенных гептадиенов-1,6³⁰⁻³³; 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%:



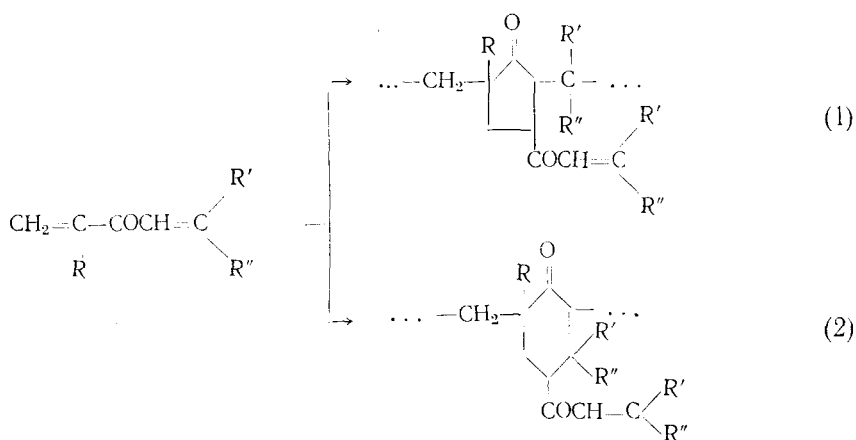
при $\text{X}=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CN}$; $\text{R}=\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}'=\text{CN}$; $\text{R}=\text{COOH}$; $\text{R}'=\text{CN}$;
при $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{R}=\text{R}'=\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{COOH}$; $\text{R}=\text{COCH}_3$; $\text{R}'=\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Механизм циклической полимеризации некоторых описанных выше 4-замещенных гептадиенов-1,6 изучен также другими исследователями^{34, 35}. Джонс³⁶ показал, что при кляйзеновской конденсации этилакрилата с метилвинилкетонном 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:



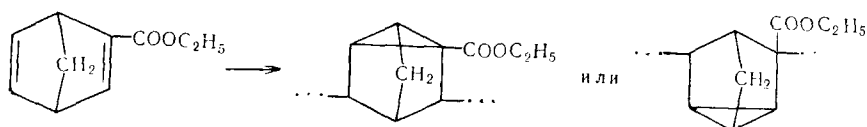
Несколько позже³⁷ при подробном изучении продукта конденсации, описанного Джонсом, найдено, что этот продукт представляет собой сополимер метилвинилкетона и диакрилилметана. Блумфилд³⁸ пиролизом аддукта диеновой реакции³⁹ синтезировал мономерный диакрилилметан и нашел, что последний, в условиях, принятых Джонсом, образует нерастворимый трехмерный полимер. Однако позже Марвелу и сотрудникам⁴⁰ в присутствии метилата натрия при -75° удалось получить циклический гомополимер диакрилилметана в виде ярко-желтого порошка, растворимого в диметилформамиде.

Мацоян и сотрудники⁴¹⁻⁴³ 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 β -метил-, β , β -диметил-, β , β -метил-*трет*-бутил-, β , α' -диметил- и β , β , α' -триметилдивинилкетонов протекает по направлению (1), тогда как диеноны, содержащие аллильные группировки типа $-\text{COCH}=\text{C}-\text{CH}_2-$, β -этил-, β -*n*-пропил-, β , β -метилэтил-, β , β -диэтил-, β , β -пентаметилдивинилкетоны образуют полимеры по направлению (2):



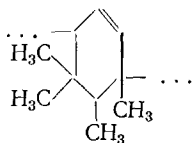
Арбузова и Мосевич⁴⁴ путем длительного нагревания дибензальацетона при 130° в присутствии перекиси бензоила получили растворимый полимер ($[\eta] 0,054$) с циклопентановым кольцом в цепи.

При радикальной полимеризации 2-карбэтоксибицикло[2,2,1]-2,5-гептадиена⁴⁵ получен растворимый насыщенный полимер с температурой стеклования 220° ($[\eta]$ 1,32—1,92). Основными структурными единицами этого полимера являются нортрицикленовые звенья:



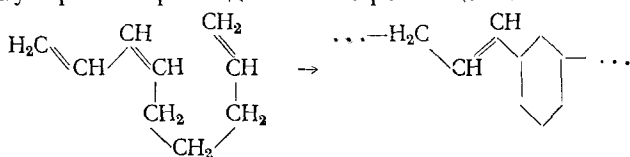
2. Полимеризация ненасыщенных соединений других типов

Вслед за публикацией исследований по циклической полимеризации несопряженных диенов появились работы по синтезу карбоциклических полимеров из ненасыщенных соединений других типов. Джонс⁴⁶ исследовал строение растворимых полимеров 2,6-диметил-2,4,6-октатриена (аллооцимена), полимеризация которого в присутствии катионитных катализаторов⁴⁷ была известна давно. Основываясь на полученных данных и на известном факте о легкости циклизации^{48, 49} аллооцимена в α - и β -пиронены, Джонс предложил следующую циклическую структуру для полиаллооцимена:

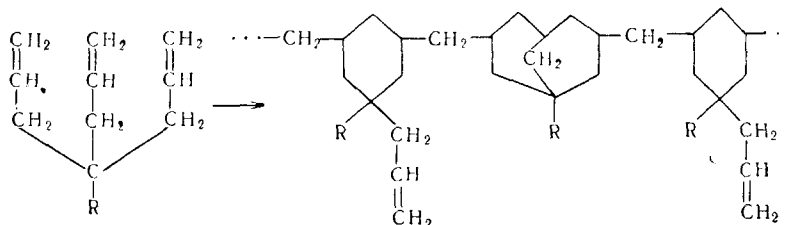


Марвел и сотрудники^{50, 51} полимеризовали аллооцимен под действием анионных и катионных катализаторов и детально изучили строение полученных полимеров. Авторы находят, что полимеризация аллооцимена протекает главным образом по обычному линейному механизму, и степень циклизации при этом незначительна.

Батлер и Брукс^{52, 53} показали, что полимеризация триеновых углеводородов — *транс*-1,3,8-нонантриена, *цис*-1,3,8-нонантриена и 1,3,7-октатриена под влиянием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ приводит к образованию циклических полимеров, образующихся в результате одновременного 1,2 и 1,4 внутримолекулярного присоединения и роста цепи:

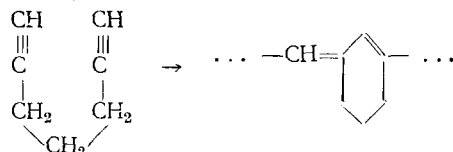


Мацюан, Погосян, Элиазян⁵⁴ показали, что при радикальной полимеризации разветвленных тривинильных соединений типа производных триаллилметана, наблюдаются как моноциклический, так и бициклический рост цепи в соотношении 1 : 2:

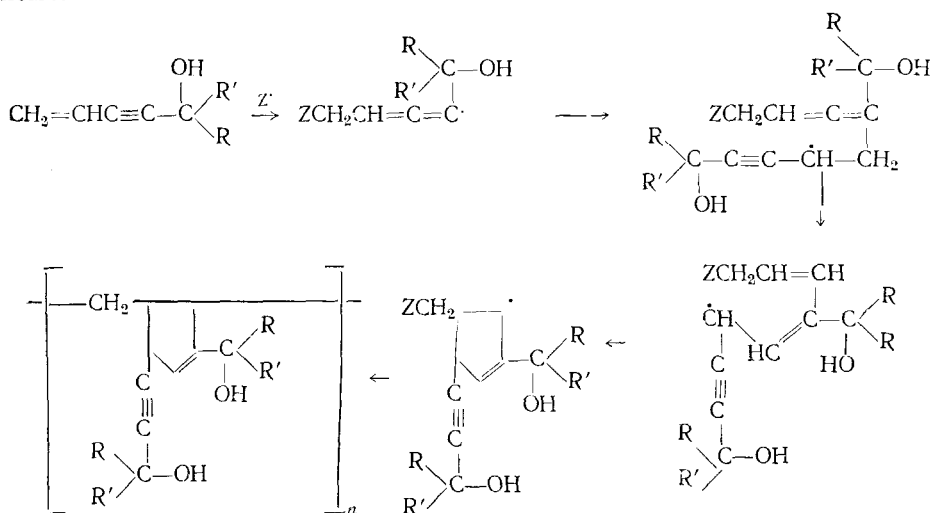


где $\text{R} = \text{OH}, \text{OCOCH}_3, \text{CN}, \text{CONH}_2$

Стилл и Фрей⁵⁵ 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 литературе⁵⁶ мнению, Мацоян и сотрудники^{57–60} показали, что полимеризация винилэтинилкарбинолов 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^{61, 62}, циклическая полимеризация винилацетиленовых спиртов протекает по следующей схеме:



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

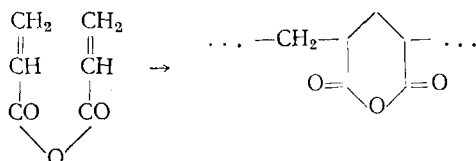
Кинетика циклической полимеризации винилэтинилкарбинолов изучена в работах^{63, 64}. Карбоциклические полимеры аналогичного строения были получены из эфирных производных винилэтинилкарбинолов^{65, 66}. Показана также возможность образования линейноциклических полимеров из алициклических⁶⁷ и ароматических винилэтинилкарбинолов^{68, 69}, а также из некоторых других винилацетиленовых соединений^{70, 71}. Диэлектрические свойства циклического полимера диметилвинилэтинилкарбинола исследованы в работе⁷².

III. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

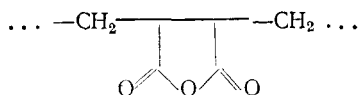
1. Полимеризация несопряженных диеновых систем, содержащих гетероатом

А. Полимеризация кислородсодержащих диенов. Образование кислородных гетероциклических полимеров впервые наблюдали Симпсон и сотрудники^{7,9} при изучении полимеризации диаллилкарбоната, -окса-

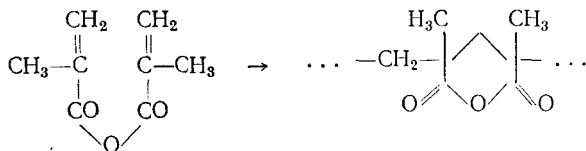
лата, -малоната, -сукцината, -фталата, -глутарата, -изофталата, -адипината, -азелаината и -сезбацината, а также диметаллилкарбоната и -фталата. Найдено, что способность этих эфиров к циклизации не всегда зависит от размера образовавшегося цикла (от 8- до 17-членных), хотя можно было бы ожидать уменьшения степени циклизации по мере увеличения расстояния между двумя аллильными группами мономера. С целью получения 6-членных кислородных гетероциклических полимеров Крошоу и Батлер⁷³ почти одновременно с Джонсом⁷⁴ 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^{75, 76} 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 сотрудники⁷⁷ при радикальной полимеризации мономера в диметилформамиде:



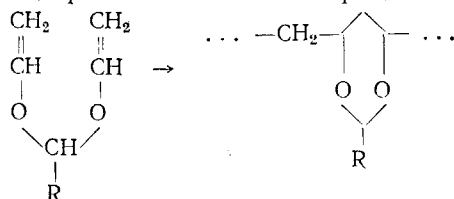
Этот же полимер был синтезирован авторами путем термической дегидратации полиметакриловой кислоты.

При изучении кинетики циклической полимеризации метакрилового ангидрида Гибс и Маррей⁷⁸ нашли, что эффективная энергия активации процесса равна 23 ккал/моль.

Для подтверждения протекания полимеризации акрилового и метакрилового ангидридов по меж-внутримолекулярному механизму Мякэ Тайдзи⁷⁹ детально исследовал ИК спектры полимеров. Была определена^{80–82} стереохимическая конфигурация циклических полимеров ангидридов ненасыщенных кислот; методом ЯМР показано, что полиметилметакрилат, полученный из циклополимера метакрилового ангидрида, имеет стереорегулярную структуру.

Мацюян и Аветян^{83, 84} показали возможность получения ацеталей поливинилового спирта непосредственно из мономеров путем цикличе-

ской полимеризации дивинилацеталей. В дальнейшем эта реакция была применена для получения разнообразных поливинилацеталей алифатического⁸⁵⁻⁹⁰, ароматического и гетероциклического⁹¹⁻⁹⁵ рядов:

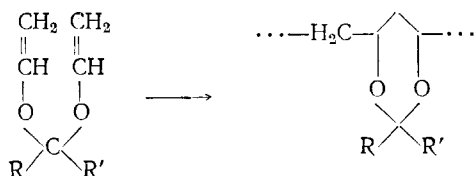


где R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *i*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, CH₃O(CH₂)₂, C₂H₅O(CH₂)₂, C₃H₇O(CH₂)₂, ClCH₂CH₂O(CH₂)₂, C₆H₅, 2-CH₃C₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 2,4-(CH₃)₂C₆H₃, 2,5-(CH₃)₂C₆H₃, 3,4-(CH₃)₂C₆H₃, 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂, 2-CH₃OC₆H₄, 3-CH₃OC₆H₄, 4-CH₃OC₆H₄, 2-C₂H₅OC₆H₄, 2-C₃H₇OC₆H₄, 2-*i*-C₃H₇OC₆H₄, 2-C₄H₉OC₆H₄, 2-*i*-C₄H₉OC₆H₄, 2-C₅H₁₁OC₆H₄, 2-*i*-C₅H₁₁OC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 3-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, α-C₁₀H₇, α-C₄H₃O

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.

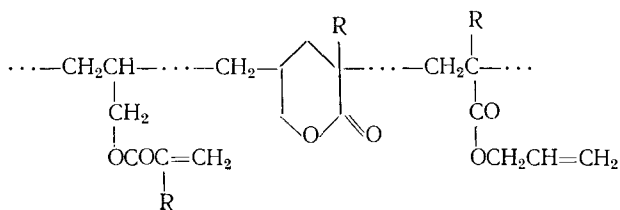
Арбузова и сотрудники⁹⁶⁻¹⁰⁰ также изучили полимеризацию дивинилацеталей; они получили циклические полимеры дивинилформалья, -этаналья, -пропиональя, -бутиралья и бензалья. Авторы^{101, 102} установили, что аллилвинилацетали и диаллилалацетали, в отличие от дивинилацеталей, дают полимеры с небольшим выходом, в которых доля циклических звеньев незначительна. Интересно отметить, что ионная полимеризация дивинилформалья^{90, 103}, независимо от условий реакции, приводит к образованию только сшитого полимера.

Полимеризация дивинилкеталей¹⁰⁴, аналогично дивинилацеталам, приводит к образованию циклических полимеров, содержащих 1,3-диоксановые кольца:



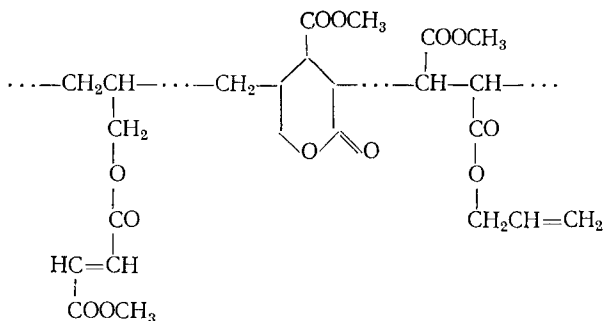
где R = R' = CH₃; R = CH₃; R' = C₂H₅; R, R' = (CH₂)₅; R = R' = C₆H₅

Степень циклизации несимметричных диенов, например аллиловых эфиров, α,β-ненасыщенных кислот, как правило, невелика. Гиндин, Медведев и Флешлер¹⁰⁵ при обсуждении строения растворимых полимеров аллилакрилата указали на их возможную циклическую структуру. Несколькими авторами¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ также были получены растворимые полимеры аллилакрилата и аллилметакрилата, однако строение последних не было установлено. Шульц, Маркс и Хартман¹⁰⁹ показали, что в зависимости от концентрации аллилакрилата в растворе, полимер содержит по крайней мере 31% 6-членных лактонных колец. При радикальной полимеризации аллилакрилата и аллилметакрилата³³ 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:

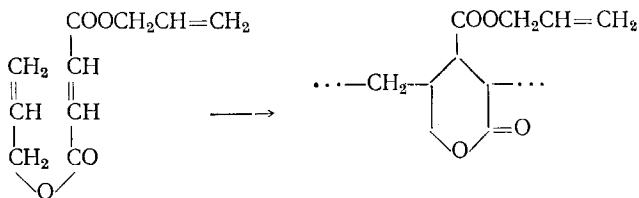


где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$

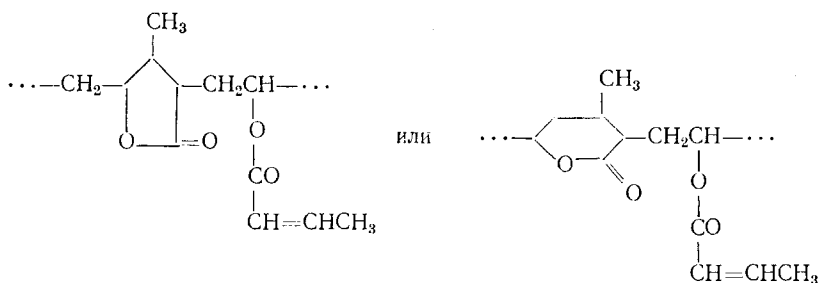
Ионная полимеризация аллилакрилата¹¹⁰ под влиянием бутиллития протекает исключительно по акриловой двойной связи с образованием нециклического полимера (т.пл. 86—90°). Барнет, Крошоу и Батлер¹¹¹ исследовали радикальную полимеризацию метилаллилового, метил-2-бутенилового и метил-3-бутенилового эфиров 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:



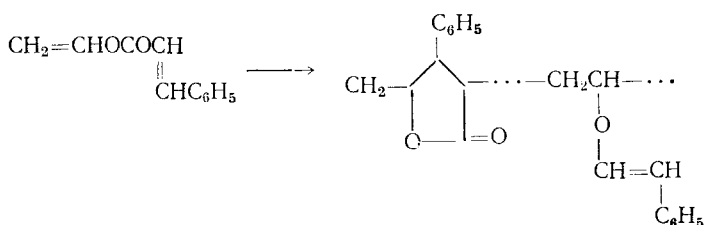
При радикальной полимеризации моноаллиловых эфиров малеиновой и цитраконовой кислот, Арбузова, Плоткина и Соколова¹¹² получили циклические полимеры, имеющие строение аналогичное вышеуказанному. Установлено, что на первой стадии полимеризации диаллилмалеината¹¹³ растворимый полимер преимущественно образуется по циклическому механизму:



Ростовский и Баринаева¹¹⁴ изучили радикальную полимеризацию винилкротоната 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 Харт¹¹⁵ получили растворимый полимер (выход 22—40%), который содержал 80—85% γ -лактонных звеньев и 15—20% звеньев с открытой цепью:

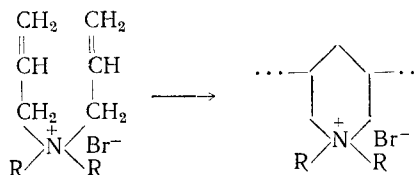


Кинетику циклической полимеризации этого мономера изучали Роверс и Сметс¹¹⁶.

Барнет и Батлер¹¹⁷ исследовали полимеризацию эфиров кротоновой и винилуксусной кислот аллилового, β -металлилового, γ -металлилового и пропаргилового спиртов. Полученные результаты показали, что только аллил- и β -металлилкротонаты превращаются в твердые полимеры (выход 10%, $[\eta]$ 0,039—0,046) со степенью циклизации 25 и 31% соответственно.

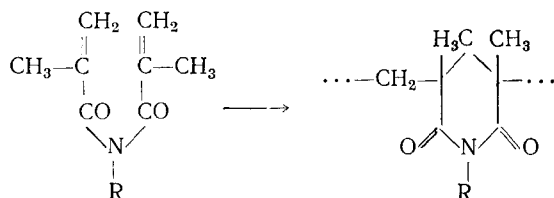
Циклическая полимеризация несопряженных кислородсодержащих диенов изучена также на примере диметакрилатов этиленгликоля и диэтиленгликоля¹¹⁸. Ди-2-хлораллиловый эфир³³, в отличие от диаллилового эфира, легко образует циклический полимер, который в условиях полимеризации в результате циклизации мономера значительно дегидрохлорируется.

Б. Полимеризация азотсодержащих диенов. Меж-внутримолекулярная полимеризация несопряженных диенов впервые была применена именно для получения азотсодержащих гетероциклических полимеров. Изучая радикальную полимеризацию неопределенных четвертичных аммониевых соединений, Батлер и сотрудники^{119—125} нашли, что диаллилдиалкиламмониевые соли^{12, 13} образуют водорастворимые полимеры, содержащие пиперидиновые кольца в главной цепи полимера:



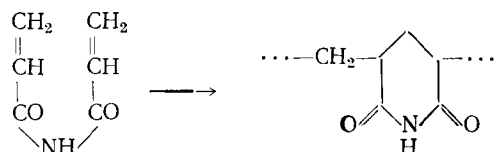
где R = H; CH₃; C₂H₅

Соколова и Рудковская^{126, 127} синтезировали 6-членные азотсодержащие полимеры путем циклической полимеризации N-метил- и N-этилдиметакриламидов:

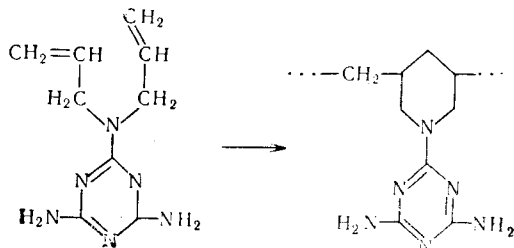


где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.

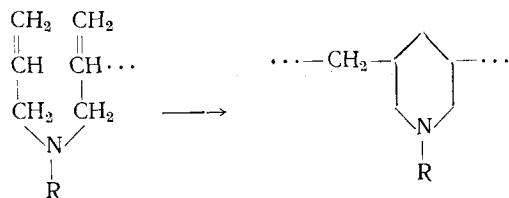
При полимеризации N-акриллакриламида¹²⁸ получен растворимый полимер, элементарные звенья которого идентичны с глутаримидом:



Гибс и Ван Дюсен¹²⁹ описали реакцию циклической полимеризации в твердой фазе. При γ -облучении кристаллического N,N-диаллилмеламина (источник Co^{60}) при комнатной температуре, получен растворимый в кислотах полимер с температурой разложения 250° и молекулярным весом 10000—20000:



Мацюн и сотрудники¹³⁰ 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:



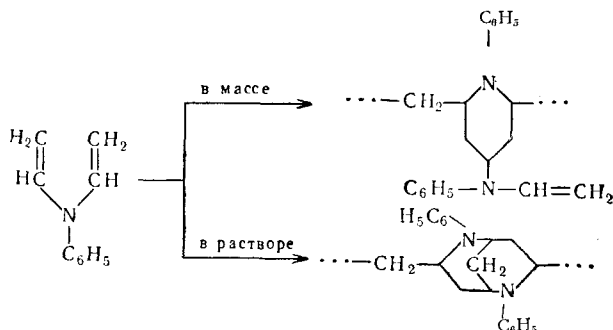
$R = \text{CN}, \text{HCO}, \text{CH}_3\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}, \text{ClCH}_2\text{CO}, \text{CH}_3\text{OCO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2,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

Установлено, что способность N-замещенных производных диметалламина¹³¹ к циклической полимеризации значительно меньше, чем

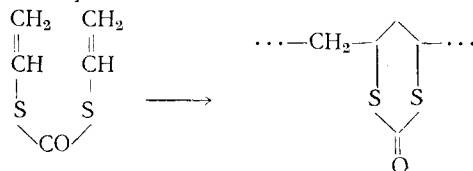
соответствующих N-замещенных диаллилпроизводных. Аналогичная циклическая полимеризация N-диаллильных соединений описана Островерховым, Бруковской и Карпиенко¹³².

При полимеризации аллилового и этиленгликолевого эфиров N-винилкарбаминовой кислоты¹⁰⁹, N-аллилакриламида и N-аллилметакриламида³³ также образуются азотсодержащие циклолинейные полимеры.

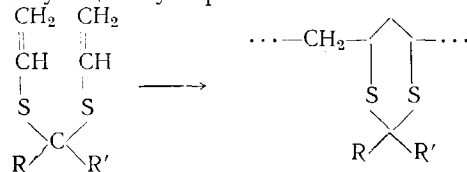
Чанг и Прайс¹³³ описали синтез N,N-дивиниланилина и исследовали полимеризацию с помощью азоинициатора. Оказалось, что полимерное звено образуется при циклизации двух молекул N,N-дивиниланилина, и в зависимости от способа полимеризации реакция направляется в сторону образования моноциклических или бициклических звеньев:



В. Полимеризация серу-, кремний-, фосфор- и прочих элементсодержащих диенов. Рингсдорф и Овербергер¹³⁴ 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 Мацюян и Саакян^{135, 136} получили сернистые аналоги поливинилацеталей в виде эластичных каучукоподобных веществ. Эти циклические полимеры при гидролизе превращаются в поливинилмеркаптан, а при окислении — в соответствующие сульфоны.



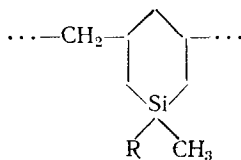
где $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{H}$; $\text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$.

В¹³⁷ также сообщается о циклической полимеризации дивинилмеркапталей формальдегида.

Ди-2-хлораллилсульфид и ди-2-хлораллилсульфон³³, в отличие от диаллилсульфида и диаллилсульфона, в присутствии радикальных инициаторов способны полимеризоваться с образованием циклических серусодержащих полимеров, которые в условиях реакции значительно дегидрохлорируются.

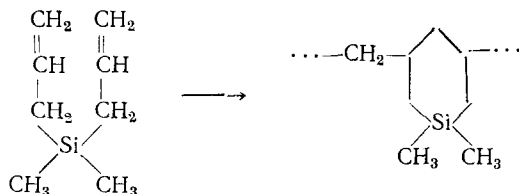
Возможность полимеризации диалкенилсиланов в присутствии перекисных инициаторов показали Коршак и Петров с сотрудниками^{138–140}. Кинетику полимеризации диаллилдиметилсилана в присутствии перекиси третичного бутила при 120—150° изучали Микулашова и Гривик¹⁴¹. Возможность полимеризации диаллилдиметилсилана и диаллилметилфенилсилана под влиянием катализаторов типа Циглера была показана Толчиевым¹⁴², однако строение полученных преимущественно жидких продуктов не устанавливалось.

Колесников и сотрудники¹⁴³, независимо от Богомольного¹⁴⁴, исследовали полимеризацию диаллилпроизводных кремния. Диаллилдиэтилсилан под действием каталитической системы $\text{Al}(\text{Cl}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ дает тетрамер с 6-членными циклическими звеньями. Из диаллилдиметил- и диаллилметилфенилсилана в аналогичных условиях получен каучукоподобный полимер, в растворимой части которого преобладают циклические звенья следующего строения:



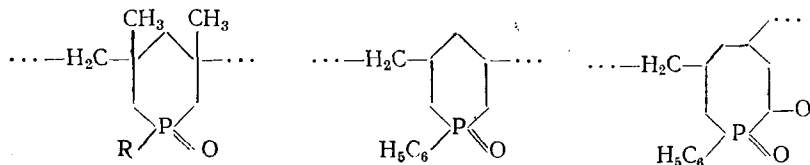
где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Марвел и Вульффорд¹⁴⁵, исследуя полимер диаллилдиметилсилана, полученный под влиянием системы $\text{Al}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3 - \text{TiCl}_4$, показали, что степень циклизации мономерных звеньев в полимерной цепи составляет 94%:



Стакман и Батлер¹⁴⁶ изучали полимеризацию диаллилдиметил- и диаллилдифенилсиланов с помощью комплексных металлалкильных катализаторов и получили твердые циклолинейные полимеры с т. пл. 80—150° и $[\eta]$ 0,065—0,13.

Берлин и Батлер^{147, 148} 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:



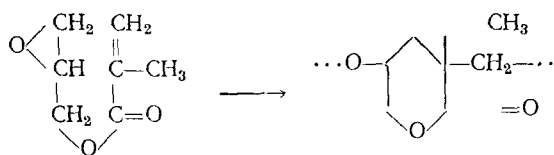
где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$.

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

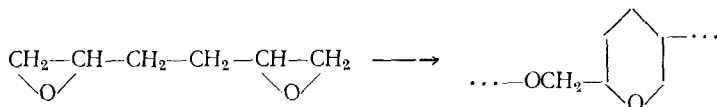
В литературе отмечен синтез гетероциклических полимеров также из других элементсодержащих несопряженных диенов — симметричных диаллильных соединений^{143, 149, 150}, в которых аллильные группы соединены атомом следующих элементов: Ge, Sn, Se, Ti, As, Pb, Zn и др.

2. Полимеризация соединений других типов

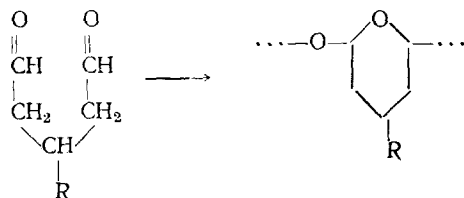
Арбузова и сотрудники^{151, 152} установили новый тип образования циклических полимеров из глицидных эфиров акриловой и метакриловой кислот. По данным авторов, при ионной полимеризации ($\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, AlCl_3), в отличие от радикальной полимеризации, участвуют как α -окисное кольцо, так и двойная связь мономера с образованием циклических звеньев в главной цепи полимера:



Стилл и Калбертсон¹⁵³ нашли, что под действием каталитической 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:



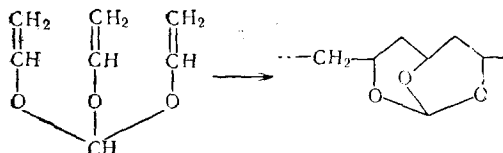
В аналогичных условиях 1,2,4,5-диэпоксипентан дает нерастворимые полимеры. Ряд исследователей применили циклическую полимеризацию диенов к диальдегидам. При полимеризации глутарового альдегида^{154, 155} в массе без инициатора или в растворе (в толуоле) под влиянием различных катализаторов [$\text{BR}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{OI}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$ и др.] получаются растворимые полимеры с незначительным содержанием альдегидных групп. По данным ИК спектров полиглутарового альдегида, а также полимеров β -метил- и β -фенилглутаровых альдегидов¹⁵⁶, полимеризация протекает путем меж-внутримолекулярного взаимодействия двух карбонильных групп мономеров с образованием тетрагидропирановых циклов в цепи полимера:



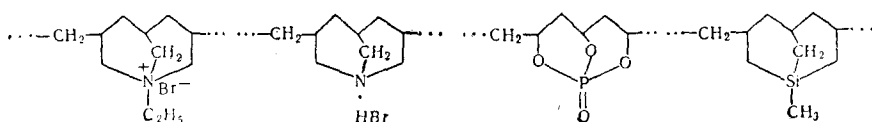
где $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , C_6H_5 .

Мацюян и сотрудники⁵⁴ полимеризовали тривинилортоформиат в растворе в присутствии радикальных инициаторов и получили раство-

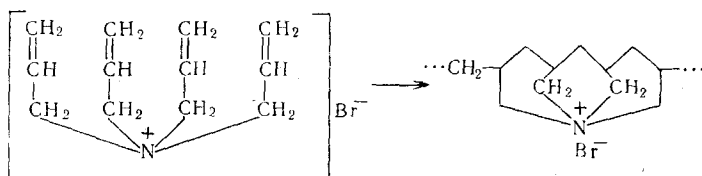
римый бициклический полимер (т. пл. 250—260°), представляющий собой сложноеэфирное производное поливинилового спирта и ортомуравьиной кислоты:



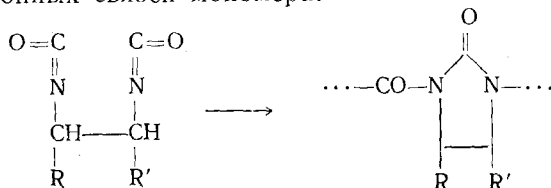
Возможность образования азот-, кремний- и фосфорсодержащих бициклических полимеров из разветвленных тривинильных соединений показана на примерах триаллилэтиламмоний бромида¹⁵⁷, бромгидрата триаллиламина⁵⁴, тривинилфосфата⁵⁴ и триаллилметилсилана¹⁵⁷. Элементарные звенья полученных при этом растворимых полимеров имеют следующую структуру:



Имеется указание Трифана и Хоглена¹⁵⁷ 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:

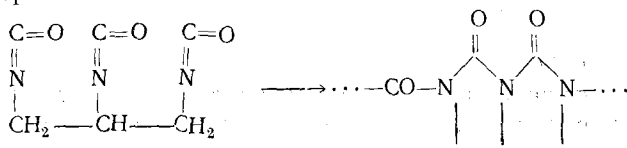


Кинг¹⁵⁸ полимеризовал алифатические 1,2-диизоцианаты в растворе диметилформаида в присутствии NaCN и получил циклолинейные полимеры с т. пл. от 290 до 365°, растворяющиеся в серной кислоте, нитрометане и др. По данным автора, циклическая полимеризация происходит в результате внутри-межмолекулярного взаимодействия двух азотуглеродных двойных связей мономера:



где $R=R'=H$; $R=H$; $R'=CH_3$; $R,R'=(CH_2)_4$.

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

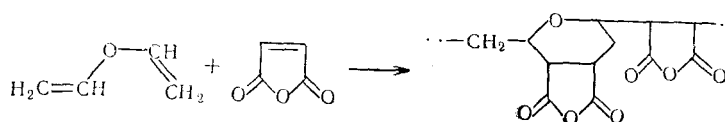


IV. СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

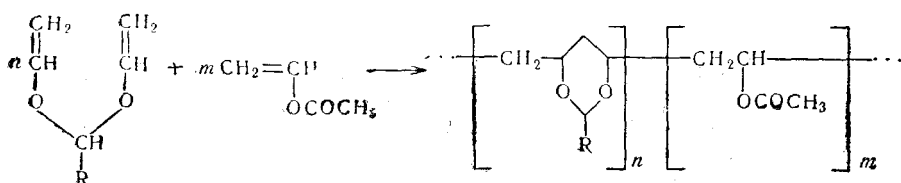
Еще до открытия циклической полимеризации несопряженных диенов была известна сополимеризация виниловых мономеров с изолированными диенами; эта реакция широко применяется для производства сшитых полимерных материалов и литевых изделий.

Для получения циклических сополимеров Милфорд²⁹ изучал радикальную сополимеризацию 2,6-дикарбометоксигептадиена-1,6 с акрилонитрилом в растворе и нашел, что при концентрации смеси мономеров в системе не выше 10% образуются растворимые линейные сополимеры с замещенными циклогексановыми кольцами в цепи.

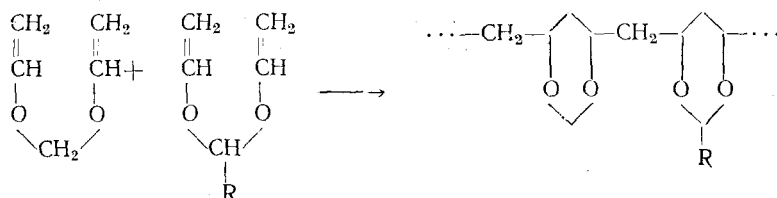
Батлер¹⁵⁹ сообщил о совместной циклической полимеризации дивинилового эфира, дивинилсульфона и дивинилдиметилсилана с малеиновым ангидридом, диэтилмалеинатом, диметилфумаратом и винилацетатом. Образование циклических сополимеров на примере дивинилового эфира и малеинового ангидрида автор представляет следующей схемой:



Мацоян с сотрудниками¹⁶⁰⁻¹⁶³ показали, что радикальная сополимеризация дивинилформала, дивинилэтанала, дивинилбутирала, дивинилизобутирала 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:

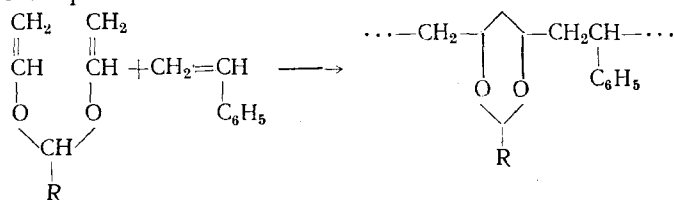


Возможность циклической сополимеризации двух диеновых мономеров, образующих при полимеризации циклы, показана⁸⁵ на примере совместной полимеризации дивинилформала с дивинилэтаналем и дивинилбутиралем:



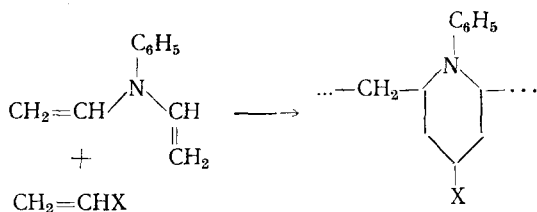
При совместной полимеризации алифатических дивинилацеталей со стиролом в присутствии перекиси бензоила образуются соответствующие

циклические сополимеры¹⁶⁴. 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 дивинилформала, дивинилэтаналя и дивинилбутирала с 2-метил-5-винилпиридином¹⁶⁵. Исследована возможность циклической сополимеризации дивинилбутирала с неспособными к гомополимеризации мономерами — диметилкротонилкарбинолом и ацетатом диметилкротонилкарбинола¹⁶⁵. Найдено, что эти мономеры в присутствии дивинилбутирального циклического радикала способны не только сополимеризоваться, но и полимеризоваться.

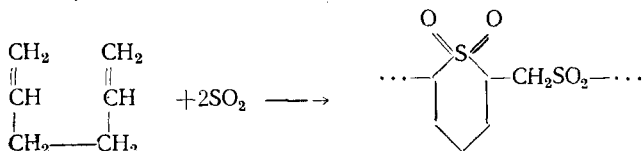
По данным Чанга и Прайса¹³³, при совместной полимеризации N,N-дивиниланилина, дивинилсульфона и дивинилового эфира со стиролом, *p*-метилстиролом, метилметакрилатом и др. происходит образование 6-членных циклических группировок из одной молекулы диенового и винилового компонентов. Так, циклическая сополимеризация N,N-дивиниланилина с виниловым мономером протекает по следующей схеме:



При изучении совместной полимеризации метакрилового ангидрида с метилметакрилатом, стиролом, акрилонитрилом и др. Хва и Миллер¹⁶⁶ нашли, что растворимые циклолинейные 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.

Мичелоти¹⁶⁷ сообщил о возможности циклической сополимеризации диаллил-2,3-эпоксипропиламина со стиролом.

Стилл и Томсон¹⁶⁸ 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 Сметс¹¹⁶ установили, что при совместной полимеризации винилового эфира *транс*-коричной кислоты с винилацетатом, винилпирролидоном, метилметакрилатом и стиролом, наряду с циклизацией диенового мономера в γ -лактонные кольца, происходит также рост цепи по виниловому типу за счет эфирной группы диена.

Аветян, Дарбинян и Мацюян¹⁶⁹ показали, что при радикальной сополимеризации пропенилизопропенилкетона и винилизобутирилкетона с акрилонитрилом, хлористым винилиденом и 2-метил-5-винилпиридином, наряду с обычной винильной сополимеризацией, идет циклизация с образованием циклопентаноновых колец в главной цепи сополимера.

Дибензальацетон⁴⁴ с малеиновым ангидридом в присутствии радикальных инициаторов образует насыщенный циклолинейный сополимер.

Мацюян и Морлян¹⁷⁰ 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^{62, 63} 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 ценными 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, Fortsch. 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. Zetic, 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. Верхотурова, 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. Harwood, 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**, 14с181.
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. Мацюян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Высокомол. соед., **4**, 1142 (1962).
31. С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, Л. Л. Никогосян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **15**, 541 (1962).
32. С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, Р. К. Скрипникова, А. В. Мушегян, Высокомол. соед., **5**, 183 (1963).
33. С. Г. Мацюян, 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. Takayuki 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. Мацюян, М. Г. Аветян, ЖОХ, **30**, 2431 (1960).
42. М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян, Альб. А. Саакян, Ф. С. Киноян, С. Г. Мацюян, Высокомол. соед., **6**, 3 (1964).
43. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, Э. Г. Дарбинян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **17**, 412 (1964).
44. И. А. Арбузова, И. К. Мосевич, Высокомол. соед., **6**, 13 (1964).
45. P. I. Graham, E. L. Buhle, N. Pappas, 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. Kiener, E. D. Vessel, Там же, **81**, 4694 (1959).
51. C. S. Marvel, P. E. Kiener, 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. Мацюян, 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 СССР, ОХН, **1950**, 66.
57. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. СССР 155605 (1961); С. А., **60**, 4275 (1964).
58. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. СССР 155606 (1961); С. А., **60**, 4277 (1964).
59. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **16**, 571 (1963).
60. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Там же, **17**, 319 (1964).
61. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Альб. А. Саакян, Там же, **15**, 405 (1962).
62. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Там же, **16**, 347 (1963).
63. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Высокомол. соед., **6**, 945 (1964).
64. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, Там же, **7**, 1159 (1965).
65. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **17**, 329 (1964).
66. Л. А. Акопян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, Там же, **17**, 703 (1964).
67. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Там же, **18**, 60 (1965).
68. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Там же, **16**, 159 (1963).
69. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Там же, **17**, 676 (1964).
70. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, ЖОХ, **33**, 3795 (1963).
71. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **18**, 68 (1965).
72. Н. М. Кочарян, С. Г. Мацюян, С. Т. Барсамян, М. Н. Пикалова, Л. С. Толачян, Н. М. Морлян, Докл. АрмССР, **37**, 7 (1963).
73. A. Crawshaw, 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. Mercier, G. Smets, Там же, **A1**, 1491 (1963).
77. С. Е. Бреслер, М. М. Котоп, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, М. Н. Савицкая, Высокомол. соед., **1**, 1070 (1959).
78. W. E. Gibbs, J. T. Murray, J. Polymer Sci., **58**, 1211 (1962).
79. Мияке Тайдзи, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **64**, 710, A41 (1961); РЖХим., **1962**, 13P70.
80. G. V. D. Tiers, F. A. Bovey, 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, ЖОХ, **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. Морьян, 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, ХИ, **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. Карбоцепные высокомолекулярные соед., М., АН СССР, 1963, 3.
95. С. Г. Мацоян, Л. М. Акопян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, **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**, 19P284.
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., Карбоцепные высокомолекулярные соед. Изд. АН СССР, 1963, 53.
103. Мияке Тайдзи, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **64**, 1272, A76 (1961); РЖХим., **1962**, 9P45.
104. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, Высокомол. соед., **3**, 1317 (1961).
105. Л. Гиндин, С. С. Медведев, Е. Флешлер, ЖОХ, **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. Sparrow, 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. Барипова, Там же, **1**, 1707 (1959).
115. G. van Raesschen, 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**, 3P59.
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. Карбоцепные высокомолекулярные соед., М., Изд. АН СССР, 1963, 166.

128. Мняке Тайдзи, J. Chem. Soc., Japan. Industr. chem. Sect.; **64**, 359, A19 (1961); РЖХим., **1962**, 9P70.
129. W. E. Gibbs, R. L. van Densen, J. Polymer Sci., **54**, 261 (1961).
130. С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушгян, Высокомол. соед., **5**, 854 (1963).
131. С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **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. Мацюян, А. А. Саакян, Высокомол. соед., **3**, 1755 (1961).
136. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, Изв. АрмССР, ХН, **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 СССР, 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. Hrivik, Chemicke Zvesti, **11**, 641 (1957).
142. А. В. Толчиев, 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. С. King, Там же, **86**, 437 (1964).
159. G. B. Butler, J. Polymer Sci., **48**, 279 (1960).
160. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед., **2**, 314 (1960).
161. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Авт. свид. СССР 134866 (1960); С. А., **55**, 12942 (1961).
162. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед., **3**, 1140 (1961).
163. С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, А. А. Чолакян, Там же, **5**, 1035 (1963).
164. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Там же, **4**, 882 (1962).
165. С. Г. Мацюян, М. Г. Восканян, Э. Ц. Геворкян, А. А. Чолакян, Изв. АН СССР, ХН, **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. Дарбинян, С. Г. Мацюян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, **16**, 247 (1963).
170. С. Г. Мацюян, Н. М. Морляц, Там же, **17**, 522 (1964).

Институт органической химии
АН Армянской ССР