

УДК 547.313 : 542.952.6

АНОМАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

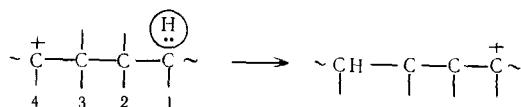
Н. Д. Прищепа, Ю. Я. Гольдфарб и Б. А. Кренцель

Вопрос регулирования структуры цепи полимеров всегда привлекал внимание многих исследователей. Открытие стереоспецифической полимеризации было большим успехом в развитии этого направления. Одна из интересных возможностей регулирования химического строения макромолекул состоит в изменении структуры мономерного звена в течение полимеризации. Этот процесс, обычно называемый конверсионной или изомеризационной полимеризацией, заключается в том, что полимерная цепь растет с одновременной миграцией подвижного атома водорода или группы атомов.

До сих пор наиболее характерные примеры аномальной полимеризации наблюдались главным образом в процессах катионной полимеризации, сопровождающихся миграцией гидрид-иона¹:



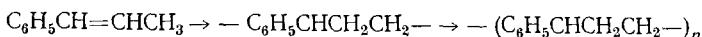
Гидрид-ион может мигрировать не только к соседним, но и к более удаленным атомам углерода:



Как полагают некоторые авторы^{2, 3}, переход водорода должен быть последовательным: 1—2, 2—3, 3—4 и т. д.; по мнению других авторов^{4—6}, миграция происходит непосредственно: 1—3, 1—4 и т. д.

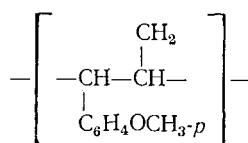
Следует заметить, что реакция гидридного переноса известна в органической химии давно. Так, для объяснения изомеризации, алкилирования, крекинга и других реакций предлагались многочисленные схемы с внутримолекулярной или межмолекулярной миграцией водорода^{7—16}.

Впервые предположение о возможности миграции водорода в процессе полимеризации высказали Штаудингер и Дрегер в 1935 г. при изучении полимеризации β-метилстиrolа и анетола¹⁷. Авторы проводили полимеризацию в присутствии SnCl₄ и BF₃ в толуоле при температурах от 0 до —78° и предположили, что полимеризация идет не обычным образом, а с миграцией подвижного водорода метильной группы, т. е. что происходит 1,3-полимеризация:



Для определения структуры полимеров использованы озонирование и пиролиз. Озонирование не дало результатов. В продуктах пиролиза, проведенного при 300°, обнаружены β -метилстирол и анетол и небольшие количества 1,4-дифенилбутадиена и 1,4-ди-(параметоксифенил)-бутадиена.

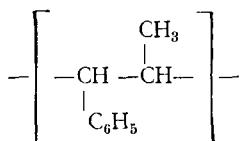
Присутствие в продуктах пиролиза этих соединений объяснено тем, что исходные макромолекулы содержали структуры, возникшие в результате аномальной полимеризации. Позднее группа венгерских ученых проверила данные, полученные Штаудингером и Дрегером¹⁸. Они проводили полимеризацию анетола в растворе бензола в присутствии SnCl_4 и TiCl_4 при комнатной температуре. Исследовав продукт, авторы пришли к выводу, что полианетол имеет обычную структуру:



Сравнивая результаты работ Штаудингера и венгерских ученых, необходимо отметить, что условия опытов не были идентичными. Штаудингер проводил полимеризацию при низких концентрациях катализатора; венгерские ученые проводили полимеризацию при комнатной температуре с большей концентрацией катализатора.

Исследованием полимеризации анетола в присутствии AlCl_3 , TiCl_4 и BF_3 при различных температурах занимались итальянские ученые^{19, 20}. Используя значения молекулярного веса полимеров и определенные химическим путем количества CH_3 -С-групп в молекуле²⁰, авторы доказали присутствие 1,3-структур в полианетоле. Из данных табл. 1 видно, что повышение температуры благоприятствует 1,3-полимеризации (соответственно уменьшается количество 1,2-структур в цепи).

Кеннеди повторил опыты по полимеризации β -метилстирола²¹. На основании данных ИК спектроскопии полимера, полученного в хлористом метиле в присутствии хлористого алюминия при —60°, он пришел к выводу, что полимер имеет обычную структуру:

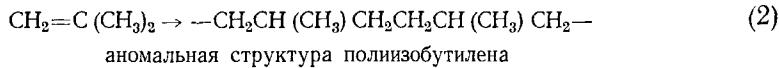
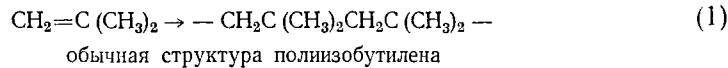


Таким образом, разноречивость результатов не позволяла прийти к однозначным заключениям относительно характера полимеризации β -метилстирола и анетола.

ТАБЛИЦА 1
Полимеризация анетола на BF_3

Температура, °C	Растворитель	Степень полимеризации	Количество С— CH_3 -групп, приходящееся на 1 молекулу	Количество 1,2-структур полимера, %
+15	эфир	5,6	3,2	57
+15	эфир	5,9	3,7	63
+15	диоксан	4,4	2,7	64
0	эфир	7,1	5,5	77
-15	эфир	8,3	6,9	83
-77	петролейный эфир	9,4	7,6	81
-77	петролейный эфир	11,2	9,8	87

В 1955 г. в нашей лаборатории было обращено внимание на то, что в полизобутилене, полученном на катализаторе Циглера, отношение числа групп CH_2 к числу групп CH_3 отличалось от отношения этих групп в обычном полизобутилене²²:



Это наблюдение могло быть расценено таким образом, что в процессе полимеризации изобутилена на катализитической системе $\text{AlEt}_3 + \text{TiCl}_4$ вследствие миграции водорода образуется аномальный полимер. В связи с этим было начато подробное изучение полимеризации изобутилена. Задача состояла в нахождении таких условий, при которых скорость миграции подвижного атома водорода была бы соизмеримой со скоростью обычной виниловой полимеризации.

Для определения структуры полизобутилена использован метод ИК спектроскопии и анализ молекулярно-весового распределения²³.

Обычный метод исследования полимеров на ультрацентрифуге — по расширению седиментационных диаграмм — оказался неприменимым к синтезированным полизобутиленам, поэтому был использован метод, позволяющий непосредственно определять средние молекулярные веса любых растворимых полимеров при помощи анализа распределений концентрации в донном слое седиментационной кюветы при неуставновившемся седиментационном равновесии²⁴.

Седиментационные измерения проведены на большой масляной ультрацентрифуге при 30 000 об/мин. Кривые молекулярно-весового распределения образцов полизобутилена построены путем использования значений средневесового M_w и z — среднего M_z молекулярных весов и некоторой модельной функции²⁵ (см. рис. 1, табл. 2). Допустимость

ТАБЛИЦА 2

Функции молекулярно-весового распределения полизобутилена

Образец	M_z	M_w	M_n	M_0	$M_{SD, m}$	$M_s[\eta]$	M_z / M_w	β	$g_w(M_0) \times 10^5$
1	60600	36600	22000	16500	37100	40000	1,66	1,02	2,51
2	42900	38400	26000	22800	21600	24400	1,12	0,71	3,03
3	47300	27200	15000	11600	14100	18500	1,74	1,06	3,55
4	49100	28100	16000	12100	14500	13500	1,74	1,06	3,3
5	38900	23500	14100	10650	6900	3800	1,66	1,02	3,9

выбора модельной функции подтверждена для четырех образцов серией опытов, включающей измерение молекулярных весов образцов через гидродинамические параметры: коэффициенты седиментации, диффузии и характеристическую вязкость²⁵. Функция распределения одного из образцов (1) существенно отличалась от функции распределения остальных образцов. Следует отметить, что этот образец получен при соотношении Al/Ti , равном 5 : 1, т. е. когда в полизобутилене по данным ИК спектров возникают аномальные структурные фрагменты. Данные ИК спектров показали, что увеличение количества групп CH_2 симбатно возрастанию отношения Al/Ti . Это свидетельствует о возникновении

участков новой структуры полизобутилена, где отношение CH_3/CH_2 меньше двух (2), в обычном полизобутилене оно равно двум (1).

Таким образом, два независимых физических метода показали наличие в образцах полизобутилена, полученных при избыточном содержании триалкилалюминия в катализаторе, присутствие аномальных структурных группировок.

Образование таких структур наблюдалось при соотношении $\text{Al/Ti} > 3$. Полимер, полученный при других соотношениях компонентов катали-

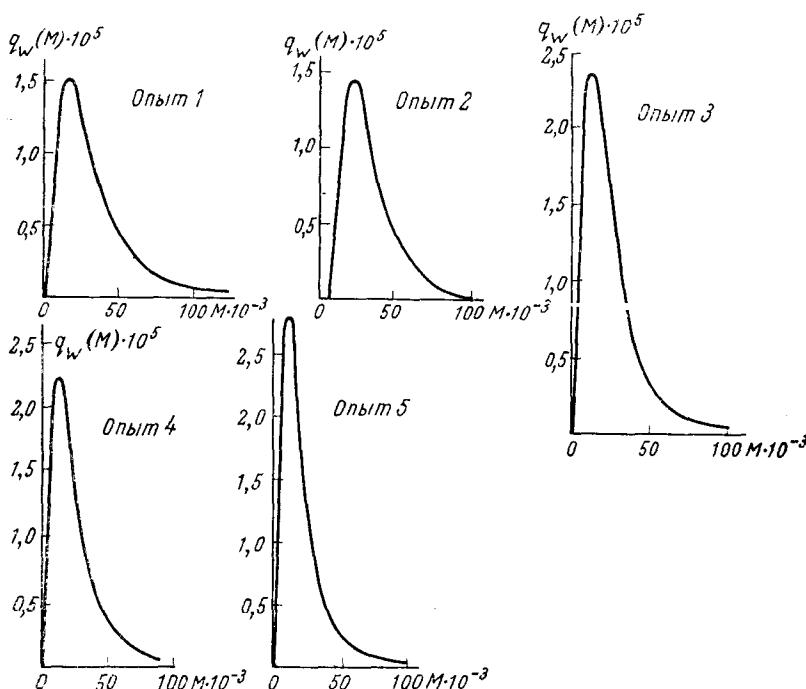
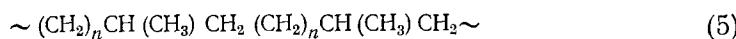
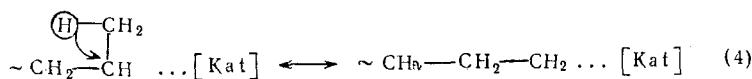
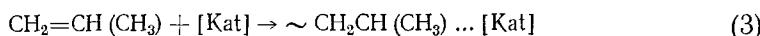


Рис. 1. Кривые молекулярно-весового распределения полизобутилена

ческой системы, имеет обычную структуру. Это показано и американскими учеными²⁶, которые в полизобутилене, полученном ими на катализаторе Циглера при соотношении $\text{Al/Ti} = 2$ и меньше, не обнаружили аномальной структуры.

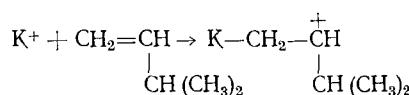
После опубликования сообщения о конверсионной полимеризации изобутилена²² было обращено внимание на возможность проведения 1,3-полимеризации пропилена²⁷. Предполагалось, что в зависимости от условий реакции и от применяемого катализатора полимеризация может быть направлена в сторону образования 1,2-(3), 1,3-структур (4) или их смеси (5)



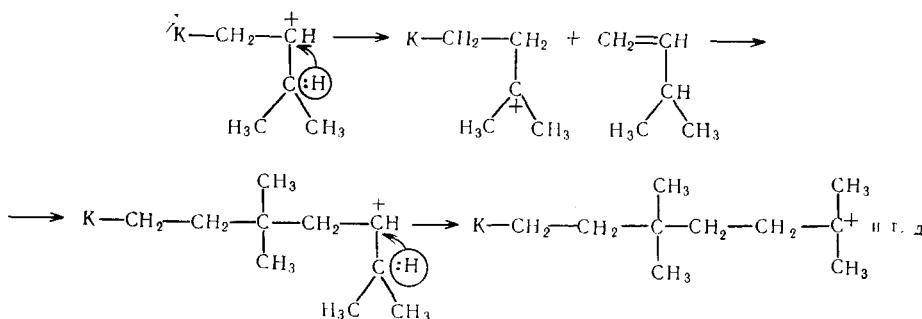
Осуществление такой аномальной полимеризации пропилена, помимо принципиального научного значения, представляет и большой практический интерес, так как с ее помощью возможно из одного и того же мономера — пропилена получать серию полиолефинов различного строения и свойств. Поэтому заслуживает внимания опубликованное недавно исследование 1,3-полимеризации пропилена и изучение свойств полученного полимера²⁸.

Полимеризацию проводили в присутствии каталитической системы $VCl_4 \cdot Fe$ (ацетилацетонат) + $Al(C_2H_5)_3$. Для идентификации структуры полимеров использовали данные ИК спектроскопии. Обнаружено, что степень миграции водорода в процессе полимеризации зависит от растворителя. При проведении полимеризации в *n*-гептане получен полимер с обычной 1,2-структурой. В бензоле и его производных получен полимер, являющийся по строению сополимером этилена с пропиленом. Возрастанию количества сополимера способствовало увеличение давления и температуры реакции. Полиэтилен из пропилена получен при проведении полимеризации в дихлорэтане. Рентгенограмма продукта показала, что он имеет кристаллическую структуру, подобную структуре полиэтилена.

Наиболее изучен^{29, 30} 3-метилбутен-1 как объект конверсионной полимеризации. Полимеризацию проводили при низких температурах в растворе хлористого этила. В качестве катализатора применяли $AlCl_3$. Полученный полимер представлял собой бесцветный кристаллический продукт с т. пл. 55° и молекулярным весом порядка 55 000. ИК спектры и данные ЯМР этого полимера отличались от данных, определенных при исследовании полимера, полученного на катализаторе Циглера. Авторы предложили следующий механизм полимеризации: катион атакует молекулу мономера, образуя вторичный карбоний-ион:

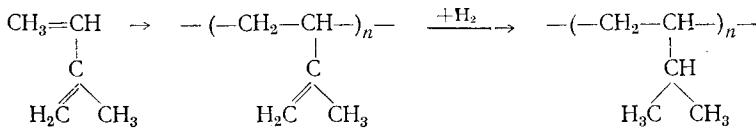


Подвижный водород у третичного атома углерода мигрирует ко вторичному иону карбония в виде гидрид-иона, при этом образуется энергетически более выгодный третичный ион карбония:

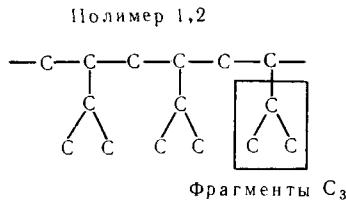


Для более убедительного доказательства наличия в полимере, синтезированном на $AlCl_3$, аномальной структуры проведен синтез обычного

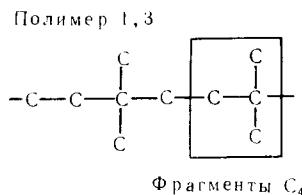
поли-3-метилбутена-1 направленной 1,2-полимеризацией изопрена с последующим гидрированием³¹:



Спектр ЯМР этого продукта совпадал со спектром поли-3-метилбутена-1, полученного на катализаторе Циглера, и был отличен от спектра поли-3-метилбутена-1, синтезированного на катионных катализаторах. Определение относительного содержания аномальной и обычной структур проводили пиролизом полимера с последующим количественным анализом газообразных продуктов с помощью газовой хроматографии и исследованием жидких продуктов пиролиза ИК спектроскопией. Анализ газообразных продуктов пиролиза изотактического полимера, полученного на катализаторе Циглера, и гидрированного 3,4-полиизопрена, показал содержание 65,4 и 66,7 мол. % фрагментов C_3 , которые обра- зуются лишь при обычной полимеризации 3-метилбутена-1:



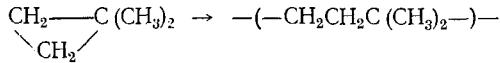
При пиролизе аномального поли-3-метилбутена-1, синтезированного в присутствии катионных катализаторов при -96° , образуется только 20,7 мол. % C_3 -фрагментов и 30 мол. % изобутиленовых фрагментов C_4 :



Количество изобутиленовой фракции в случае пиролиза изотактического полимера и гидрированного полизопрена составляет соответственно 9,1 и 5,3 мол. %. Очевидно, что соотношение количеств C_3 и C_4 -фрагментов зависит от наличия в полимере обычной и аномальной структуры.

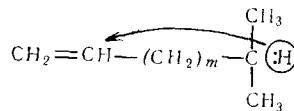
Количество 1,3-структуры в полимерах, полученных на катионных катализаторах в интервале температур от -78 до -96° , достигает 70%. Данные ИК спектров жидких продуктов пиролиза поли-3-метилбутена-1 подтверждают результаты газовой хроматографии.

Дополнительное доказательство наличия 1,3-структуры в поли-3-метилбутене-1 получено при полимеризации 1,1-диметилциклогексана на бромистом алюминии³²:



ИК спектр полученного при этом полимера полностью совпадает со спектром аномального поли-3-метилбутена-1.

Эдвардс и Чемберлен исследовали миграцию гидрид-иона при полимеризации метил-1-алкенов типа:



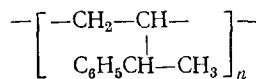
на кационных катализаторах³³ и нашли, что при $m=0$ (в случае 3-метилбутена-1) 1,3-полимеризация происходит во всем исследуемом интервале температур (от 0 до -73°). При $m=1$ возрастает длина пути перехода гидрид-иона; поэтому полимеризация при 0° приводит к получению лишь незначительного количества 1,4-полимера. Но при понижении температуры до -73° 1,4-полимеризация преобладает.

При $m=2$ и температуре 0° полимеризация 1,5 почти отсутствует; при -73° образуется менее 50% 1,5-полимера. Это показывает, что при более низкой температуре миграция гидрид-иона происходит легче, чем обычная виниловая полимеризация. По-видимому, с возрастанием температуры скорость роста увеличивается быстрее, чем скорость миграции гидрид-иона и, следовательно, энергия активации роста больше энергии активации миграции гидрид-иона.

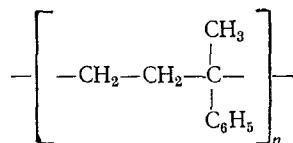
В некотором противоречии с данными Эдвардса и Чемберлена находится работа Гудрича с сотрудниками³⁴, в которой указано, что для аномальной полимеризации 4-метилпентена-1 низкая температура не нужна. Авторы вели полимеризацию в интервале температур от 0 до 60° в растворе *n*-гептана; в качестве катализатора были использованы некоторые производные переходных металлов и галоидалкиалюминий.

Недавно³⁵ вновь подтверждены основные результаты цитированных выше работ²⁹⁻³³. Изучена структура поли-3-метилбутена-1, поли-4-метилпентена-1, поли-6-метилгептена-1, полученных при полимеризации на катализаторах Фриделя — Крафтса в хлористом этиле и гептане при температурах от 0 до -78° . Во всех этих полимерах присутствовала аномальная структура, и найдено, что отношение аномальной структуры к обычной: 1) не зависит от типа катализатора, 2) возрастает с увеличением диэлектрической постоянной растворителя, 3) возрастает с уменьшением температуры.

Следует еще указать на работу³⁶, посвященную полимеризации 3-фенил-бутена-1. При полимеризации этого соединения в растворе хлористого этила при -78° в присутствии хлористого алюминия наряду с полимером ожидаемой структуры:

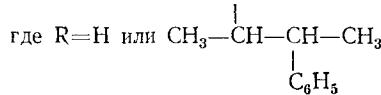
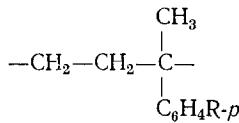


получен с 56%-ным выходом полимер с 1,3-структурой:



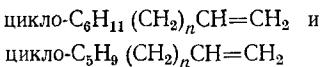
Структура полимера была определена с помощью ЯМР и ИК спектров.

Интересно, что по данным ИК спектроскопии полимер содержитmono- и дизамещенные бензольные кольца:



т. е. наряду с процессом аномальной полимеризации имеет место и алкилирование бензольного кольца. Однако при алкилировании не происходит изомеризации вторичного в энергетически более выгодный третичный карбоний ион. Авторы объясняют это тем, что при определенных условиях скорость алкилирования бензольного кольца может быть больше скорости перегруппировки.

Из некоторых других мономеров, способных, по-видимому, к полимеризации с миграцией гидрид-иона, можно указать на соединения типа:



Эти вещества имеют сходные структурные фрагменты с соединениями типа 3-метилбутена-1 и поэтому должны быть способны к аномальной полимеризации. Аномальная полимеризация этих циклических мономеров позволит ввести в полимерную цепь циклогексильное или циклопентильное кольцо, что должно резко изменить свойства полимера. Изучением полимеризации подобного типа мономеров занимались Кетлей и Эриг³⁷. ИК спектры поливинилциклоалканов и полиаллилциклоалканов, полученных на катализаторах Циглера — Натта, показали, что полимеры имеют обычную структуру (рис. 2).

Полосы поглощения полимеров, полученных на катализаторах Фриделя — Крафтса, характерные для различного числа метиленовых групп, приведены в табл. 3. Присутствие полос поглощения, характерных для групп $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ и $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$, относящихся соответственно к поливинилциклогексану и полиаллилциклогексану (рис. 3), полученным на катионных катализаторах и отсутствие этих по-

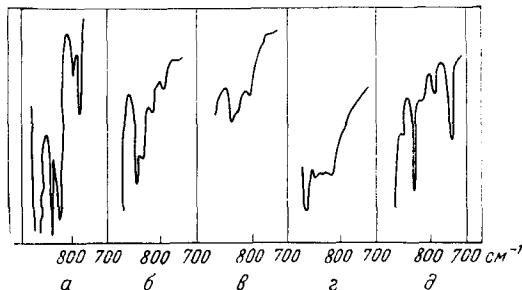


Рис. 2. ИК-спектры полимеров, полученных на катализаторах Циглера — Натта: *a* — винилциклогексан, *b* — аллилциклогексан, *c* — винилцикlopентан, *d* — аллилцикlopентан, *д* — 5-циклогексилпентен-1.

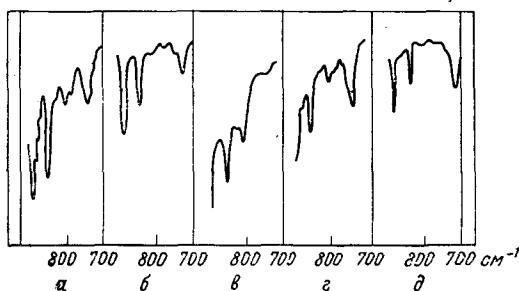
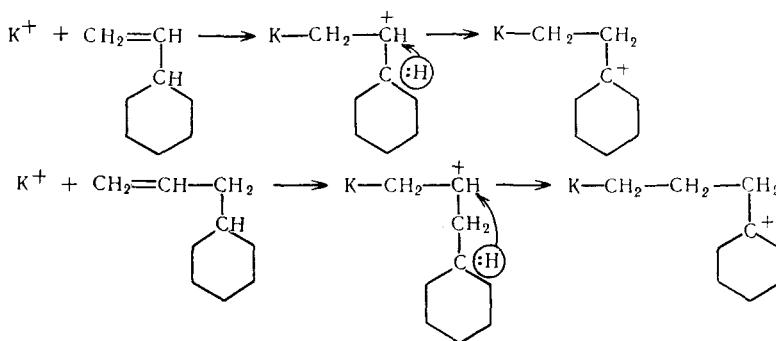
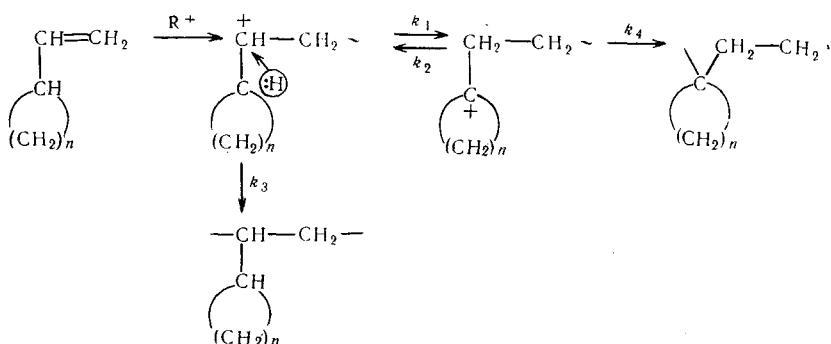


Рис. 3. ИК спектры полимеров, полученных на катализаторах Фриделя — Крафтса: *a* — винилциклогексан, *b* — аллилциклогексан, *c* — винилцикlopентан, *d* — аллилцикlopентан, *д* — 5-циклогексилпентен-1.

лось в спектрах полимеров, полученных на катализаторах Циглера — Натта, указывает на то, что в процессе полимеризации на катионных катализаторах происходит миграция водорода, ведущая к образованию аномальных полимеров:



Сильная полоса поглощения при 721 см^{-1} в поли-5-циклогексилпентене-1, полученном на катионных катализаторах, свидетельствует в пользу структуры $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$. Поли-5-циклогексилпентен-1, полученный на катализаторе типа Циглера — Натта, имеет полосу поглощения 730 см^{-1} , которая соответствует $-(\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—})-$ в боковых циклогексилпропильных группах. Поливинилцикlopентан, полученный на катионных катализаторах, не имеет полос поглощения в интервале $740\text{—}745 \text{ см}^{-1}$. Отсюда можно сделать вывод, что это обычный 1,2-полимер. Тот факт, что изомеризационная полимеризация происходит в случае винилциклогексана, а для винилцикlopентана имеет место обычная 1,2-полимеризация, является несколько неожиданным. Авторы предложили следующую схему полимеризации этого типа мономеров:



где k_3 должна быть приблизительно одинакова для циклогексильных и цикlopентильных соединений. Поэтому можно полагать, что первоначально образованный ион при полимеризации винилцикlopентана не изомеризуется. Если он и подвергается изомеризации, то образующийся карбоний-ион менее активен, чем в винилциклогексане.

Полоса поглощения 750 см^{-1} в ИК спектре полиаллилцикlopентана, полученного на катализаторе Фриделя — Крафтса, соответствует, скорее всего, группам $(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—})$, а не $-(\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—})-$. Поэтому аномальную структуру этого полимера можно представить в виде

—CH₂CH₂CHC₅H₉—. Рост цепи полиаллилцикlopентана будет происходить с большей вероятностью с участием вторичного карбоний-иона, расположенного ближе к циклу.

ТАБЛИЦА 3

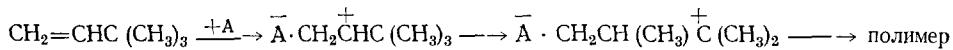
**Полосы поглощения метиленовых групп
полициклогексилалканов и полицикlopентилалканов,
полученных на катализаторах Фриделя—Крафтса**

Полимер	Полоса поглощения, cm^{-1}	Фрагмент структуры
Поливинилциклогексан	748	—(—CH ₂ —) ₂ —
Полиаллилциклогексан	725	—(—CH ₂ —) ₃ —
Поливинилцикlopентан	—	—(—CH ₂ —) ₂ —
Полиаллилцикlopентан	750	—(—CH ₂ —) ₂ —
Поли-5-циклогексилпентен-1	721	—(—CH ₂ —) ₅ —

Одновременно с работой Кетлей и Эриг появилась работа Кеннеди с сотрудниками, также посвященная исследованию аномальной полимеризации винилциклогексана³⁸. Полимеризация винилциклогексана изучена в интервале от —144° до +7° (катализатор AlCl₃, растворитель — хлористый этил) и при температурах от 60 до 85° (катализатор Al(C₂H₅)₃+TiCl₄, растворитель *n*-гептан). На основании данных ИК спектроскопии и ЯМР авторы пришли к выводу, что в полимерах, полученных на хлористом алюминии при температурах ниже —100°, преобладает 1,3-структура. Температура плавления поливинилциклогексанов, содержащих цепи с аномальной структурой, значительно ниже (70—120°), чем у полимеров с 1,2-структурой (200°).

Результаты позволяют прийти к заключению, что изомеризационная полимеризация как 3-метилбутина-1, так и винилциклоалканов зависит от способности соответствующего атома водорода к миграции, стабильности образующегося третичного иона карбония и от его активности по отношению к молекулам мономера.

Следует отметить, что наряду с сообщениями, посвященными полимеризации с миграцией гидрид-иона, имеются некоторые указания на возможность миграции и других групп или атомов. Одно из первых таких сообщений принадлежит Мейеру³⁹, который предполагал возможность миграции метильной группы при полимеризации 3,3-диметилбутина-1:

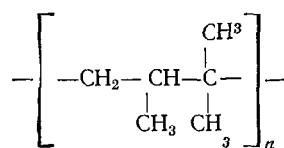


Однако экспериментальных доказательств предложенной схемы он не получил.

Эдвардс и Чемберлен предположили, что ввиду сходности структур 3-метилбутина-1 и 3,3-диметилбутина-1 в последнем можно ожидать при полимеризации миграцию метильной группы (аналогично атому водорода в 3-метилбутине-1)³³. Однако им не удалось получить 1,3-полимер при полимеризации 3,3-диметилбутина-1 в присутствии хлористого алюминия при 0°. Неудачу авторы объясняли стерическими затруднениями.

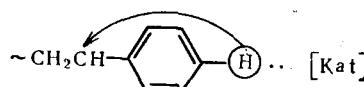
Кеннеди с сотрудниками повторили эту работу⁴⁰ и предположили, что причиной неудач работ Эдвардса и Чемберлена является высокая

скорость обрыва цепи после миграции метильной группы. Авторы считали, что реакция обрыва или передачи цепи требует большей энергии активации, чем изомеризация и рост, и поэтому миграция метильной группы будет происходить легче при более низкой температуре. При проведении полимеризации 3,3-диметилбутена-1 в интервале температур от -30 до -130° был получен тример 3,3-диметилбутена-1. Полимеризация при более низкой температуре (-130°) привела к получению аморфного полимера. На основании данных ИК спектров и ЯМР Кеннеди с сотрудниками предложили следующую структуру этого полимера:



т. е. можно полагать, что в процессе полимеризации при -130° миграция метильной группы предшествует реакции роста, образуя энергетически более выгодный третичный карбоний-ион.

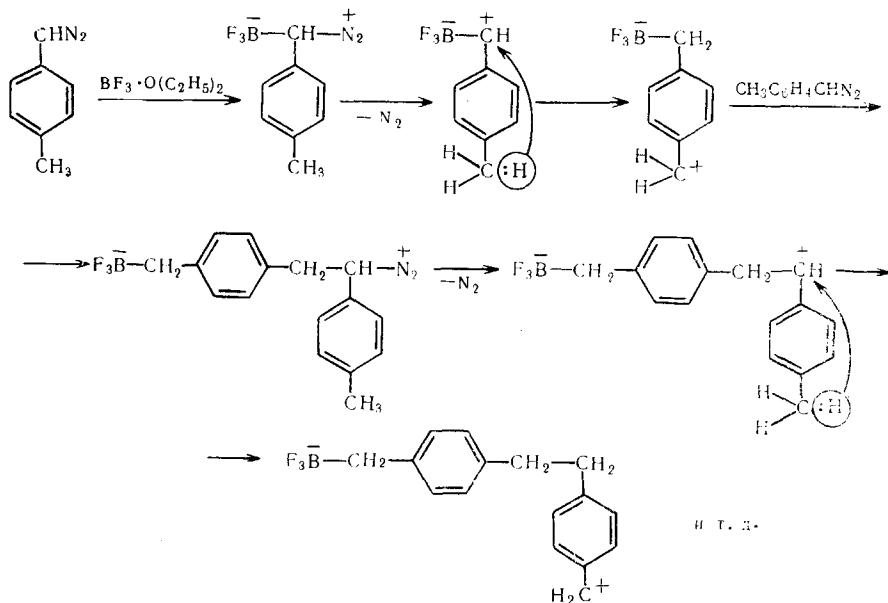
Высказано²⁷ предположение о возможности аномальной полимеризации стирола с включением бензольного кольца в основную полимерную цепь:



Первое экспериментальное подтверждение этого предположения получено в нашей лаборатории⁴¹. При полимеризации стирола на системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{VOCl}_3$ получен полимер, из которого удалось выделить небольшую фракцию, нерастворимую в бензоле, с т. пл. $310-315^\circ$. В ИК спектре этого полистирола обнаружена полоса поглощения с максимумом 809 cm^{-1} , характерная для 1,4-дизамещенного бензольного кольца.

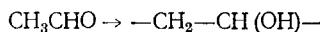
Было высказано предположение, что при полимеризации стирола имеет место перенос активного центра в орто- и пара-положение к винильной группе. При таком ходе реакции бензольные или хиноидные структуры включаются в основную цепь полимерной молекулы. Однако более поздние исследования показали, что такая возможность исключается.

Коршак с сотрудниками⁴² несколько необычным образом получили полимеры с включенными бензольными кольцами. Они обнаружили, что при распаде фенилдиазометана в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ образуется полимер, содержащий метиленовые и фениленовые группы в основной цепи. Этот факт авторы объяснили частичной изомеризацией фенилдиазометана при полимеризации. Изучение ИК спектров и спектров ЯМР полимеров, полученных при распаде 4-метилфенилдиазометана в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ показало высокую концентрацию метиленовых групп в полимере. Сделан вывод о том, что и при распаде 4-метилфенилдиазометана происходит образование полимера, содержащего метиленовые и фениленовые группы. Предложен механизм полимеризации, в котором реализуется переход гидрид-иона к образующемуся катиону:



В некоторых случаях реализация аномального присоединения может иметь существенное практическое значение. Примером этому служит уже упоминавшийся путь получения сополимеров этилена и пропилена в результате конверсионной полимеризации пропилена.

Возможно, что будут найдены пути осуществления конверсионной полимеризации в тех случаях, когда прямой синтез полимера из мономера обычным путем невозможен, как например, в случае поливинилового спирта. Конверсионная же полимеризация ацетальдегида в принципе может привести к непосредственному образованию поливинилового спирта:



ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Kennedy, A. W. Langer, *Adv. Polymer Sci.*, **3**, 509 (1964).
2. F. C. Whitmore, F. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5020 (1933).
3. F. C. Whitmore, F. Johnston, *Tam же*, **60**, 2265 (1938).
4. P. S. Skell, I. Starter, *Tam же*, **84**, 3962 (1962).
5. P. S. Skell, R. J. Maxwell, *Tam же*, **84**, 3963 (1962).
6. G. J. Karabatsos, C. E. Ozzech, *Tam же*, **84**, 2838 (1962).
7. A. D. Ketley, M. C. Harvey, *J. Organ. Chem.*, **26**, 4649 (1961).
8. V. N. Ipaticoff, H. Pines, L. Schmerling, *Tam же*, **5**, 253 (1940).
9. B. S. Friedman, F. L. Morgitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2000 (1956).
10. A. Michael, F. Zeidler, *Ann.*, **393**, 81 (1912).
11. T. H. Zink, K. Zahn, *Ber.*, **43**, 849 (1910).
12. В. Н. Ипатьев, В. Леонович, *ЖРФХО*, **35**, 606 (1903).
13. H. Pines, *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, B. T. Brooks, G. E. Brood, S. T. Kurtz, L. Shmerling, Eds., Reinhold, N. Y., 1955, Chap. 39.
14. B. T. Brooks, *Tam же*, Chap. 44.
15. L. Schmerling, *Tam же*, Chap. 54.
16. N. C. Deno, H. J. Peterson, G. S. Saines, *Chem. Revs.*, **60**, 7 (1960).
17. H. Staudinger, E. Dreher, *Ann.*, **517**, 73 (1935).
18. A. Müller, L. Toldy, Z. Racz, *Ber.*, **77**, 777 (1944).
19. A. Rattu, M. Secci, *Rend. Semin. fac. sci. univ. Cagliari*, **26**, 118 (1956).
20. M. Secci, L. Mameli, *Ann. chimica*, **47**, 580 (1957).
21. J. P. Kennedy, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 5171 (1964).

22. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Н. Ф. Богомолова, Ю. Я. Гольдфарб, ДАН, **111**, 121 (1956).
23. Ю. Я. Гольдфарб, Кандид. диссертация, Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, М., 1964.
24. С. Я. Френкель, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Ю. Я. Гольдфарб, Л. М. Пырков, ЖФХ, **33**, 2772 (1959).
25. С. Я. Френкель, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Ю. Я. Гольдфарб, Там же, **34**, 327 (1960).
26. R. Bacska i, S. J. L a r p o r t e, J. Polymer Sci., **A 1**, 2225 (1963).
27. K. M ienes, K u n s t s t o f f e, **51**, 469 (1961).
28. Sadao Yuguchi, Masao Iwamoto, J. Polymer Sci., **B 2**, 1035 (1964).
29. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, Makromolec. Chem., **53**, 28 (1962).
30. J. P. Kennedy, R. M. Thomas, Там же, **64**, 1 (1963).
31. J. P. Kennedy, L. S. Minckler, G. G. Wanless, R. M. Thomas, J. Polymer. Sci., **A 2**, 1441 (1964).
32. A. D. Ketley, Там же, **B 1**, 313 (1963).
33. W. R. Edwards, N. F. Chamberlain, Там же, **A 1**, 2299 (1963).
34. J. E. Goodrich, R. S. Porter, Там же, Р. В., **2**, 353 (1964).
35. A. D. Ketley, Там же, **B 2**, 827 (1964).
36. J. P. Kennedy, C. A. Cohen, W. Naegle, Там же, **B 2**, 1159 (1964).
37. A. D. Ketley, R. J. Ehrig, Там же, **A 2**, 4461 (1964).
38. J. P. Kennedy, J. J. Elliott, W. Naegle, Там же, **A 2**, 5029 (1964).
39. R. L. Meier, J. Chem. Soc., **1950**, 3656.
40. J. P. Kennedy, J. J. Elliot, B. E. Hudson, Makromolec. Chem., **79**, 109 (1964).
41. Б. А. Кренцель, Л. Г. Сидорова, М. В. Шишкина, М. М. Кусаков, Ф. В. Кореневская, В. В. Щекин, Нефтехимия, **2**, 705 (1962).
42. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, П. Ш. Буренко, Высокомол. соед., **5**, 1597 (1963).

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР, Москва