

УДК 547.313:542.952.6

АНОМАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

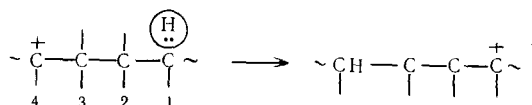
Н. Д. Прищета, Ю. Я. Гольдфарб и Б. А. Кренцель

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:



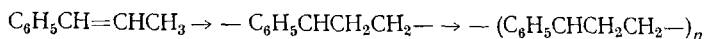
Гидрид-ион может мигрировать не только к соседним, но и к более удаленным атомам углерода:



Как полагают некоторые авторы^{2, 3}, переход водорода должен быть последовательным: 1—2, 2—3, 3—4 и т. д.; по мнению других авторов⁴⁻⁶, миграция происходит непосредственно: 1—3, 1—4 и т. д.

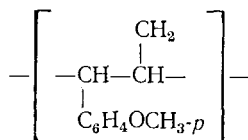
Следует заметить, что реакция гидридного переноса известна в органической химии давно. Так, для объяснения изомеризации, алкилирования, крекинга и других реакций предлагались многочисленные схемы с внутримолекулярной или межмолекулярной миграцией водорода⁷⁻¹⁶.

Впервые предположение о возможности миграции водорода в процессе полимеризации высказали Штаудингер и Дрегер в 1935 г. при изучении полимеризации β-метилстирола и анетол¹⁷. 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.

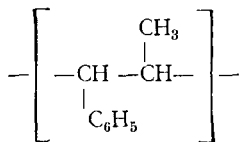
Присутствие в продуктах пиролиза этих соединений объяснено тем, что исходные макромолекулы содержали структуры, возникшие в результате аномальной полимеризации. Позднее группа венгерских ученых проверила данные, полученные Штаудингером и Дрегером¹⁸. Они проводили полимеризацию анетола в растворе бензола в присутствии SnCl₄ и TiCl₄ 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 AlCl₃, TiCl₄ и BF₃ при различных температурах занимались итальянские ученые^{19, 20}. Используя значения молекулярного веса полимеров и определенные химическим путем количества CH₃—С-групп в молекуле²⁰, авторы доказали присутствие 1,3-структуры в полианетоле. Из данных табл. 1 видно, что повышение температуры благоприятствует 1,3-полимеризации (соответственно уменьшается количество 1,2-структуры 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:



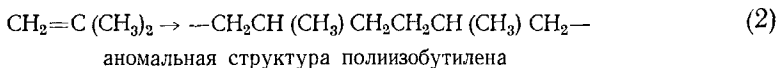
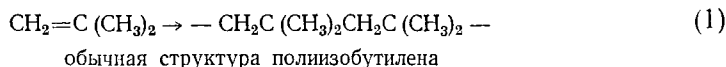
Таким образом, разноречивость результатов не позволяла прийти к однозначным заключениям относительно характера полимеризации β-метилстирола и анетола.

ТАБЛИЦА 1

Полимеризация анетола на BF₃

Температура, °С	Растворитель	Степень полимеризации	Количество С—CH ₃ -групп, приходящееся на 1 молекулу	Количество 1,2-структуры 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	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 полиизобутилене, полученном на катализаторе Циглера, отношение числа групп CH_2 к числу групп CH_3 отличалось от отношения этих групп в обычном полиизобутилене ²²:



Это наблюдение могло быть расценено таким образом, что в процессе полимеризации изобутилена на каталитической 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 полиизобутилена использован метод ИК спектроскопии и анализ молекулярно-весаового распределения ²³.

Обычный метод исследования полимеров на ультрацентрифуге — по расширению седиментационных диаграмм — оказался неприменимым к синтезированным полиизобутиленам, поэтому был использован метод, позволяющий непосредственно определять средние молекулярные веса любых растворимых полимеров при помощи анализа распределений концентрации в донном слое седиментационной кюветы при неустановившемся седиментационном равновесии ²⁴.

Седиментационные измерения проведены на большой масляной ультрацентрифуге при 30 000 об/мин. Кривые молекулярно-весаового распределения образцов полиизобутилена построены путем использования значений средневесаового M_w и z — среднего M_z молекулярных весов и некоторой модельной функции ²⁵ (см. рис. 1, табл. 2). Допустимость

ТАБЛИЦА 2

Функции молекулярно-весаового распределения полиизобутилена

Образец	M_z	M_w	M_n	M_0	$M_{SD_{2/m}}$	$M_{s[\eta]}$	M_z / M_w	β	$gw(M_0) \times 10^5$
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 серий опытов, включающей измерение молекулярных весов образцов через гидродинамические параметры: коэффициенты седиментации, диффузии и характеристическую вязкость ²⁵. 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 полиизобутилене 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 полиизобутилена, где отношение CH_3/CH_2 меньше двух (2), в обычном полиизобутилене оно равно двум (1).

Таким образом, два независимых физических метода показали наличие в образцах полиизобутилена, 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-

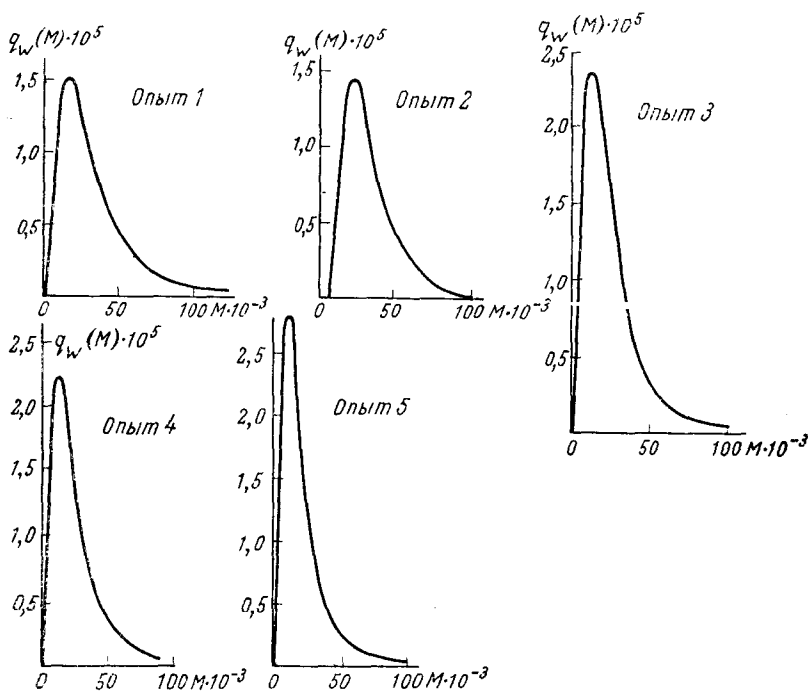
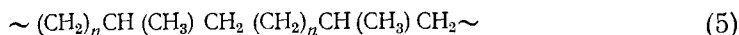
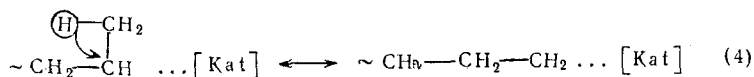
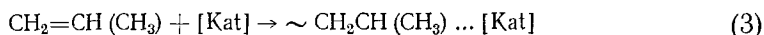


Рис. 1. Кривые молекулярно-весаового распределения полиизобутилена

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

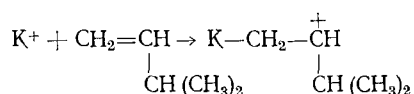
После опубликования сообщения о конверсионной полимеризации изобутилена²² было обращено внимание на возможность проведения 1,3-полимеризации пропилена²⁷. Предполагалось, что в зависимости от условий реакции и от применяемого катализатора полимеризация может быть направлена в сторону образования 1,2-(3),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



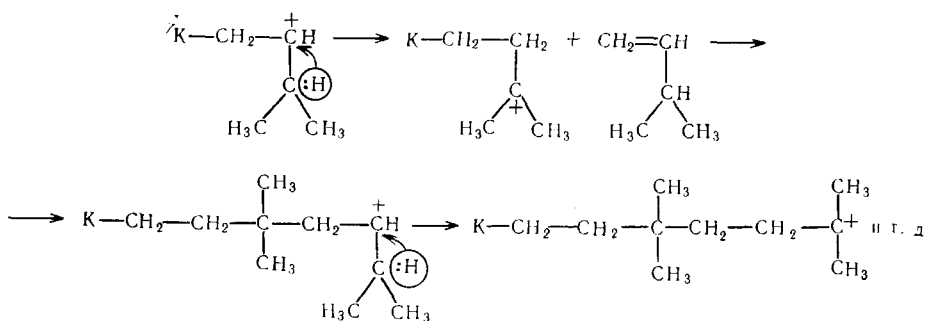
Осуществление такой аномальной полимеризации пропилена, помимо принципиального научного значения, представляет и большой практический интерес, так как с ее помощью возможно из одного и того же мономера — пропилена получать серию полиолефинов различного строения и свойств. Поэтому заслуживает внимания 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:

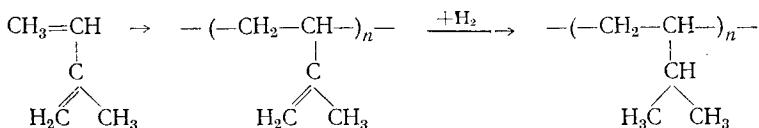


Подвижный водород у третичного атома углерода мигрирует ко вторичному иону карбония в виде гидрид-иона, при этом образуется энергетически более выгодный третичный ион карбония:

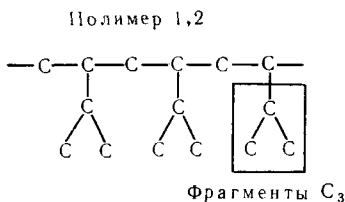


Для более убедительного доказательства наличия в полимере, синтезированном на $AlCl_3$, аномальной структуры проведен синтез обычного

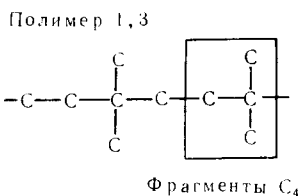
поли-3-метилбутена-1 направленной 1,2-полимеризацией изопрена с последующим гидрированием³¹:



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 образуются лишь при обычной полимеризации 3-метилбутена-1:



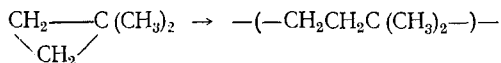
При пиролизе аномального поли-3-метилбутена-1, синтезированного в присутствии катионных катализаторов при -96° , образуется только 20,7 мол. % C_3 -фрагментов и 30 мол. % изобутиленовых фрагментов C_4 :



Количество изобутиленовой фракции в случае пиролиза изотактического полимера и гидрированного полиизопрена 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.

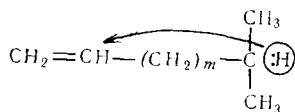
Количество 1,3-структуры в полимерах, полученных на катионных катализаторах в интервале температур от -78 до -96° , достигает 70 %. Данные ИК спектров жидких продуктов пиролиза поли-3-метилбутена-1 подтверждают результаты газовой хроматографии.

Дополнительное доказательство наличия 1,3-структуры в поли-3-метилбутене-1 получено при полимеризации 1,1-диметилциклопропана 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:



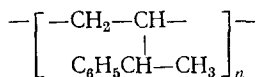
на катионных катализаторах³³ и нашли, что при $m=0$ (в случае 3-метилбутена-1) 1,3-полимеризация происходит во всем исследуемом интервале температур (от 0 до -73°). При $m=1$ возрастает длина пути перехода гидрид-иона; поэтому полимеризация при 0° приводит к получению лишь незначительного количества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

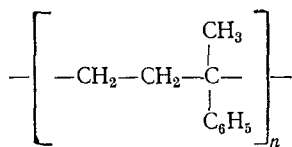
В некотором противоречии с данными Эдвардса и Чемберлена находится работа Гудрича с сотрудниками³⁴, в которой указано, что для аномальной полимеризации 4-метилпентена-1 низкая температура не нужна. Авторы вели полимеризацию в интервале температур от 0 до 60° в растворе *n*-гептана; в качестве катализатора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

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—Крафкса 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:

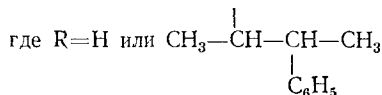
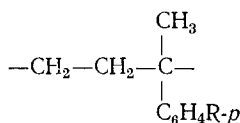


получен с 56%-ным выходом полимер с 1,3-структурой:



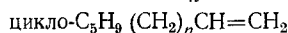
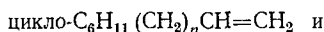
Структура полимера была определена с помощью ЯМР и ИК спектров.

Интересно, что по данным ИК спектроскопии полимер содержит моно- 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 цикlopентильное 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 — Крафта, 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-

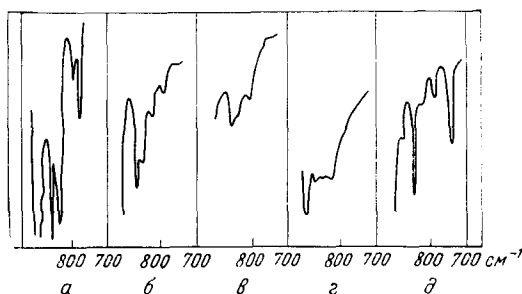


Рис. 2. ИК-спектры полимеров, полученных на катализаторах Циглера — Натта: а — винилциклогексан, б — аллилциклогексан, в — винилциклопентан, г — аллилциклопентан, д — 5-циклогексилпентен-1.

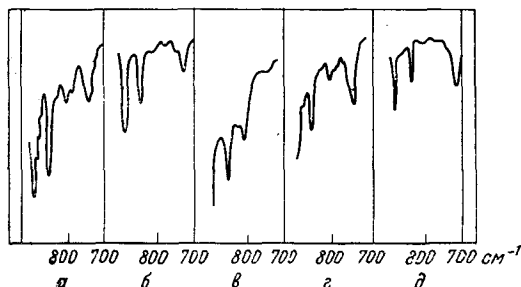
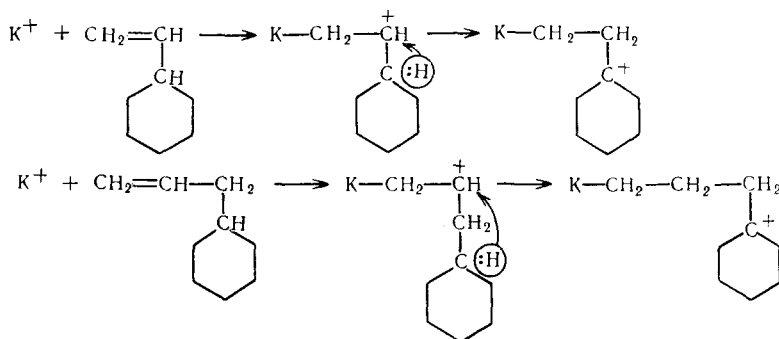
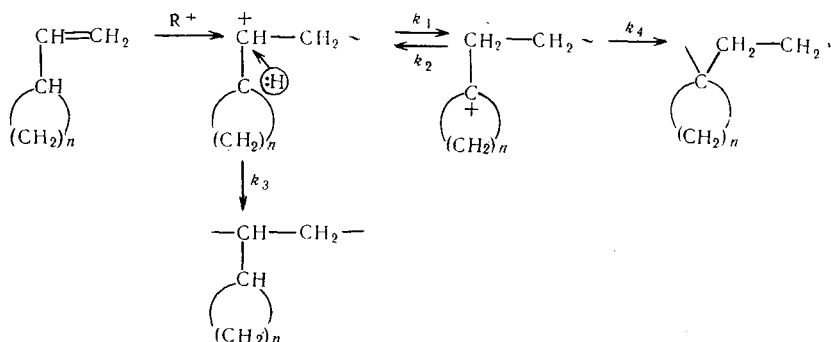


Рис. 3. ИК спектры полимеров, полученных на катализаторах Фриделя — Крафта: а — винилциклогексан, б — аллилциклогексан, в — винилциклопентан, г — аллилциклопентан, д — 5-циклогексилпентен-1.

лос 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 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}-$. Поли-5-циклогексилпентен-1, полученный на катализаторе типа Циглера — Натта, имеет полосу поглощения 730 см^{-1} , которая соответствует $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ в боковых циклогексилпропильных группах. Поливинилциклопентан, полученный на катионных катализаторах, не имеет полос поглощения в интервале $740-745\text{ см}^{-1}$. Отсюда можно сделать вывод, что это обычный 1,2-полимер. Тот факт, что изомеризационная полимеризация происходит в случае винилциклогексана, а для винилциклопентана 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 циклопентильных соединений. Поэтому можно полагать, что первоначально образованный ион при полимеризации винилциклопентана не изомеризуется. Если он и подвергается изомеризации, то образующийся карбоний-ион менее активен, чем в винилциклогексане.

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

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

ТАБЛИЦА 3

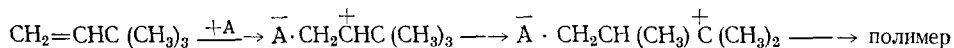
Полосы поглощения метиленовых групп
полициклогексилалкенов и полициклопентилалкенов,
полученных на катализаторах Фриделя—Крафтса

Полимер	Полоса поглощения, см ⁻¹	Фрагмент структуры
Поливинилциклогексан	748	—(—CH ₂ —) ₂ —
Полиаллилциклогексан	725	—(—CH ₂ —) ₃ —
Поливинилциклопентан	—	—
Полиаллилциклопентан	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-метилбутена-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-диметилбутена-1:

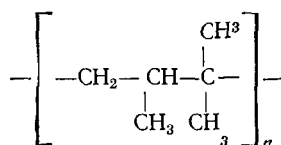


Однако экспериментальных доказательств предложенной схемы он не получил.

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

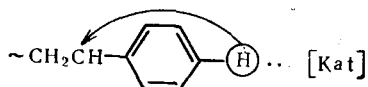
Кеннеди с сотрудниками повторили эту работу⁴⁰ и предположили, что причиной неудач работ Эдвардса и Чемберлена является высокая

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 ЯРМ 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.

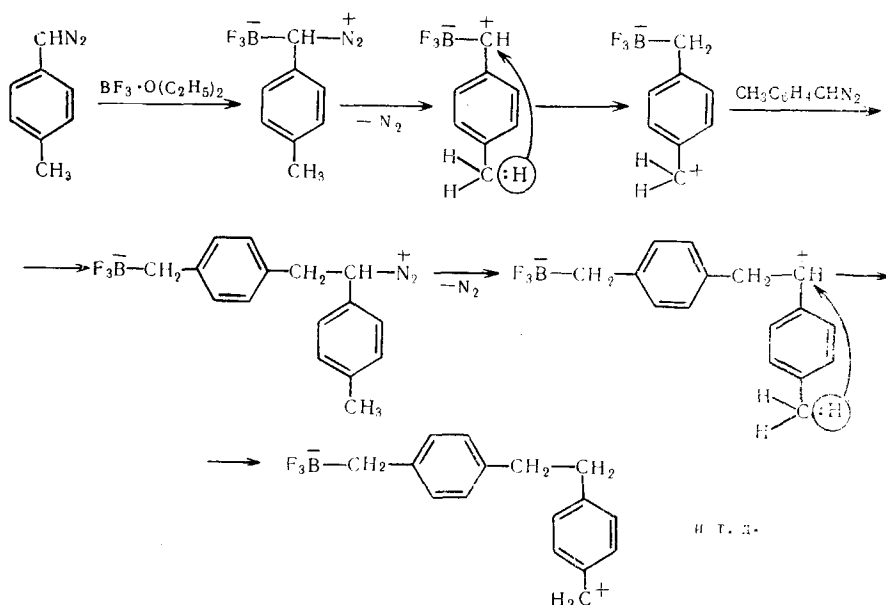
Высказано²⁷ предположение о возможности аномальной полимеризации стирола с включением бензольного кольца в основную полимерную цепь:



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 см^{-1} , характерная для 1,4-дизамещенного бензольного кольца.

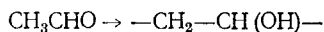
Было высказано предположение, что при полимеризации стирола имеет место перенос активного центра в орто- и пара-положение к винильной группе. При таком ходе реакции бензольные или хиноидные структуры включаются в основную цепь полимерной молекулы. Однако более поздние исследования показали, что такая 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 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 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, Там же, **60**, 2265 (1938).
4. P. S. Skell, I. Starter, Там же, **84**, 3962 (1962).
5. P. S. Skell, R. J. Maxwell, Там же, **84**, 3963 (1962).
6. G. J. Karabatsos, C. E. Orzech, Там же, **84**, 2838 (1962).
7. A. D. Ketley, M. C. Harvey, J. Organ. Chem., **26**, 4649 (1961).
8. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling, Там же, **5**, 253 (1940).
9. B. S. Friedman, F. L. Morritz, 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. Schmerling, Eds., Reinhold, N. Y., 1955, Chap. 39.
14. B. T. Brooks, Там же, Chap., 44.
15. L. Schmerling, Там 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. Bacskaï, S. J. Lapporte, J. Polymer Sci., **A 1**, 2225 (1963).
27. K. Mienes, Kunststoffe, **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, P. B., **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. Корневская, В. В. Шекин, Нефтехимия, **2**, 705 (1962).
42. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, П. Ш. Буренко, Высокомолекуляр. соед., **5**, 1597 (1963).

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР, Москва