

УДК 547.321

## ФТОРИСТЫЙ ВИНИЛ

*В. А. Коринько, М. И. Левинский, Е. А. Чайка, А. Л. Энглин*

В обзоре рассмотрены способы получения, физические и химические свойства, полимеризация и сополимеризация фтористого винила с различными ненасыщенными соединениями, а также свойства, стабилизация, переработка и применение его полимеров и сополимеров по данным, опубликованным до конца 1968 г.

Библиография — 299 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	94
II. Способы получения фтористого винила	94
III. Физические свойства фтористого винила	98
IV. Анализ фтористого винила	99
V. Химические свойства фтористого винила	99
VI. Полимеризация фтористого винила	101
VII. Свойства поливинилфторида	103
VIII. Сополимеры фтористого винила	105

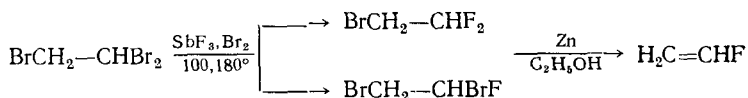
## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время опубликовано много работ, посвященных синтезу, полимеризации и сополимеризации фтористого винила. Большой интерес представляют полимеры и сополимеры фтористого винила, обладающие комплексом ценных свойств: повышенной термической устойчивостью, светоустойчивостью, устойчивостью к действию химических реагентов, радиации, превосходной погодостойкостью.

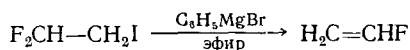
Некоторые результаты исследований, связанных с фтористым винилом, обобщены в давнем (1951 г.) обзоре Кнунянца и Фокина<sup>1</sup>, по полимеризации фторолефинов и в вышедшей позднее монографии Вацулика<sup>2</sup> по химии мономеров.

## II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИСТОГО ВИНИЛА

Фтористый винил (ФВ) впервые получил Свартс<sup>3,4</sup> в 1901 г.:



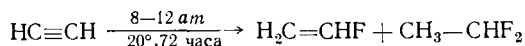
Позже<sup>5</sup> он получил ФВ с выходом 98% из 1,1-дифтор-2-иодэтана:



## 1. Получение фтористого винила гидрофторированием ацетилена

Наибольшее внимание исследователи обращали на способ получения ФВ гидрофторированием ацетилена. В отсутствие катализатора и давления при температурах от  $-70^\circ$  ФВ не образуется<sup>6</sup>. Принципиальная возможность получения ФВ из ацетилена и фтористого водорода под давлением известна из патентной литературы еще двадцатых го-

дов<sup>7</sup>, но сам процесс был осуществлен значительно позже Гроссом и Линном<sup>6</sup> с конверсией ацетилена ~ 15%:



Более эффективен каталитический способ. Для парофазного процесса предложен ряд катализаторов, из которых наибольшую известность приобрели соединения ртути:  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2$  на активированном угле<sup>8</sup>, в присутствии  $\text{HCl}$ <sup>9</sup> или  $\text{HCl}$  и  $\text{FeCl}_3$ <sup>10</sup>. Ньюкирк<sup>11</sup>, используя в качестве катализатора сулему на активированном угле, промотированную хлористым барием, при  $97-104^{\circ}$  получил ФВ с выходом 82%. В этих же условиях в отсутствие хлористого бария выход ФВ снижался до 51,5%. Долгопольский и сотр.<sup>12</sup> применили в качестве катализатора  $\text{HgO}$  в вазелиновом масле. Ацетилен пропускали через сосуд с безводным фтористым водородом и затем через суспензию  $\text{HgO}$  в вазелиновом масле. При  $0^{\circ}$ , молярном соотношении  $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{HF} = 1 : 3,48$  и скорости ацетилена 6 л/час выход ФВ составлял 68,4%. Используя ацетат ртути на активированном угле, при  $40^{\circ}$  и молярном соотношении  $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{HF} = 1 : 1,5$  удалось получить ФВ с выходом 86%<sup>13</sup>. В качестве катализаторов применяли и другие соединения ртути на активированном угле, например нитраты<sup>14-17</sup> (при температурах от  $0$  до  $100^{\circ}$ ). Кроме активированного угля, носителями могут служить окись алюминия, графит<sup>17</sup> или твердые органические полимеры<sup>16, 17</sup>, стабилизирующие катализатор и увеличивающие время его работы. Описан процесс получения ФВ в присутствии солей ртути на активированном угле при  $30-40^{\circ}$  в полипропиленовом реакторе. Без потери активности катализатор работал 240 часов<sup>18</sup>.

Отмечено, что при повышенной температуре активированный уголь восстанавливает ртуть в ее солях, дезактивируя последние. Выделяющаяся ртуть испаряется и конденсируется в различных частях аппаратуры. Потери ртути также приводят к понижению активности катализатора и, кроме того, образуется фторид ртути, который вызывает полимеризацию ФВ. Для предотвращения восстановления ртути к катализатору прибавляют окисные соли железа или другие окислители, что увеличивает активность и продолжительность работы катализатора<sup>11</sup>.

Азотнокислая ртуть, нанесенная на окись алюминия в количестве 5—20 вес. %, оказалась долговечным катализатором для синтеза ФВ. Пропускную смесь, состоящую из 48% ацетилена, 50% фтористого водорода и 2% окислов азота, через катализатор при  $65^{\circ}$ , после нейтрализации получили смесь, состоящую из 66% ФВ и 34% 1,1-дифторэтана<sup>17</sup>. В качестве катализаторов применяли также хроматы цинка, ртути<sup>19</sup> или смеси хроматов ртути, цинка и никеля<sup>20</sup> при температурах  $75-250^{\circ}$ . Для предотвращения спекания контакта в его состав вводили борную кислоту<sup>19</sup>.

Описан синтез ФВ при  $20-100^{\circ}$  с катализаторами — окисью ртути на активированном угле или окиси алюминия, а также  $\text{TiO}_2$  или  $\text{ZrO}_2$  на тех же носителях, облученными предварительно или облучаемыми во время использования  $\gamma$ -лучами<sup>21, 22</sup>. Выход мономера составлял 70%.

При использовании в качестве катализаторов активированной окиси алюминия или  $\text{AlF}_3$  и температурах  $250-400^{\circ}$  получили смесь ФВ и 1,1-дифторэтана<sup>23-28</sup>. Эти же соединения синтезированы в присутствии сернокислого алюминия<sup>29</sup> или смеси 3:1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnF}_2$ <sup>30</sup>.

Скайлс предложил цинковый<sup>31</sup> и хромовый<sup>32</sup> катализаторы. Для приготовления контакта в первом случае окись цинка смешивали с тростниковым сахаром в воде, полученную пасту сушили и карбонизировали при  $700^{\circ}$ .

Кларк<sup>33</sup> получил ФВ в присутствии цианида меди, нанесенного на активированный уголь или другие пористые носители, инертные к действию фтористого водорода. При испытании хлорида меди на активированном угле конверсия ацетилена составила всего 0,3%.

Описано применение в качестве катализатора гидрофторирования ацетилена фторсульфоновой кислоты. При 0° с выходом 85% образуется 1,1-дифторэтан, а при 80—90° — смесь, содержащая 50% ФВ и 40% 1,1-дифторэтана<sup>34</sup>. Линн<sup>35</sup> получил ФВ в присутствии трехфтористого бора.

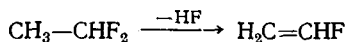
Используя катализаторы из сульфата, нитрата или ацетата кадмия на активированном угле в стационарном или кипящем слое при 300° получили ФВ с выходом 98%. Катализатор работал 50 часов без потери активности. ФВ содержал следы ацетилена и 1,1-дифторэтана<sup>36</sup>.

На катализаторе — трехфтористом алюминии с небольшими добавками  $\text{BiF}_3$  или  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  при 200—400° получали смесь, состоящую из 70,3% ФВ и 29,6% 1,1-дифторэтана; конверсия ацетилена составляла 96,7%<sup>37</sup>. Так как фтористый винил и ацетилен имеют близкие температуры кипения, то возникают технические затруднения по выделению чистого мономера, свободного от примеси ацетилена. Мак-Миллан<sup>38</sup> очищал ФВ азеотропной ректификацией смеси с использованием этана, который образует азеотропную смесь с ацетиленом. Калб и сотр<sup>39</sup> отделяли ФВ от 1,1-дифторэтана, фтористого водорода и других примесей перегонкой. Следы фтористого водорода удаляли пропусканием мономера через колонки, заполненные содой, а ацетилен — промыванием мономера в скруббере аммиачным раствором хлористой меди. При повторной перегонке под давлением 2,8—7 ат в температуре от —50 до —25° удалялся кислород.

Для очистки ФВ от ацетилена предложены диметилсульфоксид, диметилформамид или их смесь<sup>40</sup> и N-метилпирролидон<sup>41</sup> как селективные растворители ацетилена. Рекомендовано также бромирование смеси ФВ, ацетилена и 1,1-дифторэтана при 0° с последующей разгонкой продуктов бромирования; чистый ФВ получили обработкой 1,2-дибром-1-фторэтана цинком в спирте<sup>42</sup>. Весьма перспективна очистка ФВ гидрохлорированием примеси ацетилена с последующей ректификацией смеси<sup>43</sup>. Усманов и сотр.<sup>44</sup> разработали метод тонкой очистки ФВ от ацетилена и дифторэтана на газобарботерной установке с газорассеивающими стеклянными фильтрами, состоящей из пяти последовательно соединенных барботеров и двух газопоглотительных колонок. Для поглощения ацетилена готовили раствор хлористого аммония и хлористой меди в водном аммиаке. Скорость газового потока поддерживали в пределах 10—15 л/час. Этот способ позволил снизить содержание ацетилена в сыром мономере до  $4 \cdot 10^{-5}\%$ . Очистка ФВ от дифторэтана осуществлялась на колонке для низкотемпературной ректификации. Очищенный мономер содержал не более  $1 \times 10^{-4}\%$  дифторэтана.

## 2. Получение фтористого винила дегидрофторированием 1,1-дифторэтана

ФВ получали пиролизом<sup>45–47</sup> 1,1-дифторэтана при 350—1000°, а в присутствии активированного угля — при 300—600°:



Пиролизом 1,1-дифторэтана с присадкой 2% кислорода при 500° ФВ получен с выходом 61%<sup>48</sup>. В качестве контакта при 300—600° были использованы фтористый кальций, уголь и стальные стружки. Выход ФВ составил 75,84 и 88% соответственно<sup>49</sup>. С выходом 32,7% ФВ образо-

вывался при 400—850° в присутствии катализатора на основе  $\text{CrF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Без катализатора увеличивалось количество ацетилена, а конверсия падала до 3,3%<sup>50</sup>.

Проведя процесс дегидрофторирования 1,1-дифторэтана на активированном угле при 350°, получили смесь, содержащую 27,8% ФВ и 62,7% 1,1-дифторэтана; при температуре процесса 400° количество ФВ увеличилось до 37,2%<sup>51</sup>. Пиролиз 1,1-дифторэтана проводили также в стальной трубке на угле или металлах, окислах и солях элементов I, II, V и VII групп<sup>52, 53</sup> при 300—800°. Выход ФВ достигал 88%. С использованием в качестве катализатора 4—6% окиси никеля на окиси алюминия при 400° выход ФВ увеличился до 99%<sup>54</sup>.

Пропуская смесь 1,1-дифторэтана и ацетилена (соотношение компонентов 1,7:1) при 250—300° над трехфтористым алюминием, получили смесь, содержащую 64% ФВ 1,6% ацетилена, 0,3% этилена и 1,1% фтористого водорода. Ненасыщенные углеводороды отделяли каталитическим гидрированием (в присутствии палладия на угле) в виде этана, а ФВ был выделен фракционной перегонкой<sup>55</sup>.

### 3. Другие способы получения фтористого винила

Хенне и Миджли<sup>56</sup> синтезировали ФВ, обрабатывая 1,2-дихлор-1-фторэтан цинком в спирте. С выходом 50% ФВ образуется из 1,1-дифтор-2-иод- или 1,2-дибром-1-фторэтана при обработке их магнием, натрием или калием в эфире<sup>57</sup>. Беннинг и сотр.<sup>58</sup> предложили в качестве среды для отщепления атомов галогена цинком, кроме спирта, ацетон, пиридин и диоксан.

С выходом 58% ФВ был получен из 1,2-фторхлорэтана отщеплением хлористого водорода натронной известью при 400°<sup>59</sup>. Отмечен высокий выход ФВ при пиролизе 1,1-фторхлорэтана, проводимом при 500—800° и пониженном давлении<sup>47, 60</sup>, в хромоникелевой трубке<sup>61</sup>; в присутствии порошка меди или  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ <sup>62</sup>. В последнем случае выход ФВ составил 97,9%.

Фторирование галоидалкилов фтористым водородом при повышенной температуре и давлении на активированном угле<sup>63</sup> или окиси алюминия<sup>64</sup> сопровождается отщеплением галогеноводородов и образованием хлористого и фтористого винила. Последний выделен также при пиролизе 1,2-дифторэтана на окиси алюминия, сульфате кальция или активированном угле при 200—400°<sup>65</sup>. Из этана при окислительном фторировании в присутствии окиси железа или свинца при 325—700° была получена смесь фтористого этила и ФВ<sup>66</sup>. Продуктами фторирования этилена фторной ртутью при 150—180° в автоклаве являются гексафторэтан и ФВ<sup>67</sup>. ФВ синтезирован также из этилена, фтористого водорода и кислорода при использовании в качестве катализатора смеси  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$  на активированном угле<sup>68</sup>. Описано образование ФВ при взаимодействии этилена и фторидов щелочных металлов в присутствии  $\text{PdCl}_2$  в автоклаве при 160—190°; средой для реакции могут служить бензонитрил, нитробензол, дибутилфталат или тетрагидрофуран (ТГФ)<sup>69, 70</sup>. Смесь 1,2-дихлорэтана и фтористого водорода после прохождения над катализатором  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на окиси алюминия при 300—400° содержит ~20% ФВ<sup>71</sup>. С выходом 70% ФВ образуется при взаимодействии фтора с комплексом винилмагнийхлорида с ТГФ<sup>72</sup>.

Пропуская хлористый винил через сосуд с безводным фтористым водородом, в присутствии олеума и температуре не выше 20°, получали смесь, состоящую из хлористого винила, 1,1-фторхлорэтана, 1,1-дифторэтана, хлористого и фтористого водорода, которую затем подвергали

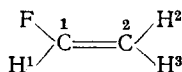
пиролизу при 400—800°. Газ после пиролиза подавали на ректификационную колонку, где хлористый водород и ФВ отделяли, а смесь фтористого водорода, винилхлорида и фторсодержащих этанов направляли снова в реактор гидрофторирования. ФВ не содержал примеси ацетилена; выход составил 85%<sup>73</sup>. ФВ образуется при взаимодействии хлористого винила с фторированной анионообменной смолой в присутствии соли палладия в уксусной или пропионовой кислотах, ТГФ или диметилформамиде при 0—200°<sup>74</sup>. ФВ выделен при фотолизе 1,3-дифторацетона<sup>75</sup>.

### III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИСТОГО ВИНИЛА

Фтористый винил при обычной температуре и нормальном давлении представляет собой бесцветный газ с т. кип. —72,2°, т. пл. —160,5°,  $d_4^{20} = 1,0853$ . В воде не растворяется, относительно мало растворим в спирте и ацетоне<sup>8</sup>. Наркотического эффекта у ФВ не обнаружено<sup>76</sup>. Расчетным путем для ФВ была определена теплота образования ( $-\Delta H$ ) из элементов в газообразном состоянии при 25° оказавшаяся равной +28 ккал/моль<sup>77</sup>. Измерение дипольного момента ФВ дало величину  $\mu = (1,42 \pm 0,01)D$ <sup>78</sup>, полученные с помощью методов фотоионизации и электронного удара значения потенциала ионизации ФВ<sup>79-82</sup> 10,37 и 10,45 эв соответственно.

В последние годы для изучения ФВ были широко привлечены спектральные методы. Колебательные спектры изучали многие авторы<sup>83-95</sup> и использовали их в основном для установления и описания геометрического строения молекулы ФВ. Полная сводка всех геометрических параметров представлена в табл. 1. Впервые ИК-спектр ФВ получили Тор-

ТАБЛИЦА 1  
Длины связей (Å) и валентные углы в молекуле фтористого  
винила



Связи и углы	Метод		
	микроволновой спектр <sup>83</sup>	микроволновой спектр, способ наименьших квадратов <sup>84</sup>	по величине изотопического смещения <sup>85</sup>
C <sub>1</sub> —F	1,348	1,344±0,002	1,347±0,009
C <sub>1</sub> —H <sub>1</sub>	1,073	1,080±0,005	1,082±0,004
C <sub>2</sub> —H <sub>3</sub>	1,080	1,075±0,005	1,077±0,003
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1,333	1,337±0,002	1,329±0,006
C <sub>2</sub> —H <sub>2</sub>	—	—	1,087±0,003
FC <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	115,4°	—	110,0±1°
H <sub>1</sub> C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	123,7°	—	—
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	121,1°	—	120,9±0,3°
H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	118,5°	—	119,0±0,3°
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> F	—	121±0,2°	120,8±0,3°

кингтон и Томпсон<sup>92</sup>. Бак и Кристенсен<sup>93, 94</sup> проанализировали ИК-спектры ФВ и всех семи его дейтерозамещенных, и произвели отнесения частот основных колебаний молекул. Изотопные соединения выделяли из смеси и освобождали от неизотопных примесей на силикагеле при 43°, чистоту полученных соединений контролировали по ИК-спектрам. Свердлов и сотр.<sup>91</sup> дали полную интерпретацию колебательных спектров ФВ и его дейтерозамещенных.

Сравнительно недавно появились сообщения по спектрам ЯМР<sup>96-103</sup>, электронным<sup>82</sup> и масс-спектрам<sup>81</sup> ФВ. Были определены значения и

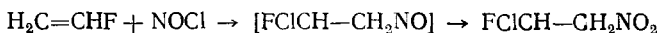
относительные знаки констант спин-спинового взаимодействия, химических сдвигов и показано, что зависимость последних от электроотрицательности атомов близка к линейной. Фогг и Ламберт<sup>104</sup> изучали распространение ультразвуковых волн в среде ФВ при 100°.

#### IV. АНАЛИЗ ФТОРИСТОГО ВИНИЛА

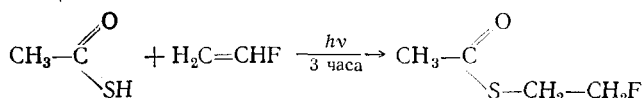
Ньюкирк<sup>11</sup> определял плотность газообразного ФВ на весах Эдвардса, а его содержание абсорбцией бромной водой. Из современных методов контроля можно применять газовую хроматографию<sup>44, 105, 106</sup> и ИК-спектроскопию<sup>92</sup>. Описан анализ смеси, состоящей из 1,1- и 1,2-фторхлорэтана и ФВ на лабораторном хроматографе ХЛ-3<sup>105</sup>. Была разделена смесь, состоящая из трифторметана, трифторхлорметана, 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилена, ФВ, азота и кислорода<sup>106</sup>. Усманов с сотр.<sup>44</sup> предложили метод анализа с помощью газо-жидкостного хроматографа с ионнопламенным детектором на колонке, с 25% вазелинового масла на ИНЗ-600 в качестве неподвижной жидкой фазы.

#### V. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИСТОГО ВИНИЛА

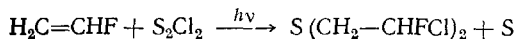
Реакции по двойной связи ФВ протекают по ионному и радикальному механизмам. К реакциям первого типа относится присоединение галогенов<sup>3,42</sup> и галогеноводородов, которые присоединяются к ФВ по правилу Марковникова, за исключением бромистого водорода в условиях радикального процесса<sup>107</sup>. Присоединение фтористого водорода к ФВ происходит труднее, чем к незамещенным этиленам, что объясняется влиянием сильно электроотрицательного атома фтора. Присоединение HF к ФВ катализируют галогениды некоторых металлов, а также фторсульфоновая кислота<sup>34</sup>. Якубович с сотр.<sup>108, 109</sup> показали, что нитрозилхлорид присоединяется к ФВ с образованием 1,1-фторхлор-2-нитроэтанана, который окисляется затем до 1,1-фторхлор-2-нитроэтана:



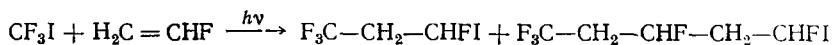
Взаимодействием ФВ с тиоуксусной кислотой при облучении УФ-светом и в присутствии перекиси бензоила<sup>110</sup> получали с выходом 75% 2-фторэтилтиоацетат:



Яровенко и Васильева<sup>111</sup>, облучая УФ-светом смесь однохлористой серы и ФВ под давлением в присутствии перекиси бензоила в течение 200 часов при 20°, с выходом 30% получили 2,2'-дифтор-2,2'-дихлордиэтилсульфид:

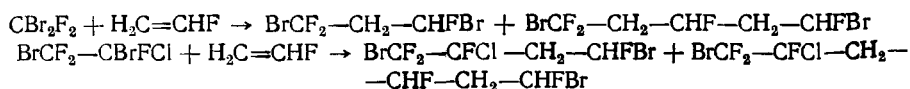


Изучен ряд реакций свободно-радикального присоединения пергалогеналканов к ФВ. Хасельдин и сотр.<sup>112</sup> при УФ-облучении трифториодметана и ФВ в течение 14 дней получили с выходом 84% 1,1,1,3-тетрафтор-3-иодпропан и небольшое количество 1,1,1,3,5-пентафтор-5-иодпентана:

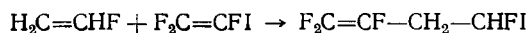


Описано присоединение к ФВ дибромдифторметана<sup>113</sup> и 1,1,2-трифтор-1,2-дибром-2-хлорэтана<sup>114</sup> в автоклаве при 100° в присутствии

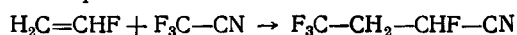
перекиси бензоила:



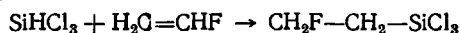
Парк с сотр.<sup>115</sup> показал, что свободно-радикальное присоединение перфторвинилиодида к ФВ приводит к образованию 1,1,2,4-тетрафтор-4-иодбутена-1:



Описано присоединение трихлорметильных<sup>116, 117</sup> и трифторметильных<sup>118, 119</sup> радикалов к ФВ. Изучено свободно-радикальное присоединение перфторацетонитрила к ФВ<sup>120</sup>:



Показано<sup>121</sup>, что при взаимодействии трихлор-, метилдихлор- и триметилсилана с ФВ образуются с высоким выходом соответствующие 2-фторэтилсиланы:

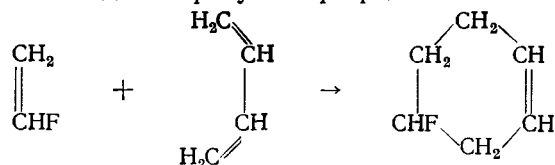


Изучена<sup>122</sup> кинетика радикального присоединения тетрафторгидразина к ФВ. Отмечено, что при взаимодействии ФВ и  $\text{ClF}_3$  в газовой фазе при 70—125° происходит, наряду с замещением, присоединение продуктов разложения трехфтористого хлора ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ ) по двойной связи<sup>123</sup>.

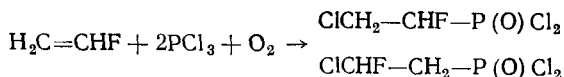
Хасельдин и сотр.<sup>124</sup> пытались провести реакцию трифторнитрозометана с ФВ, но выделили в основном исходные вещества и продукты превращения трифторнитрозометана.

При действии тетраметилдиборана на ФВ образовывалась смесь диметилэтил-, метилдиэтил-, триметил-, фтордиметил- и дифторметилборана<sup>125</sup>. Барточа и сотр.<sup>126</sup> в результате реакции диборана с ФВ получили смесь триэтил-, диэтилфтор- и дифторэтилборана с преимущественным содержанием последнего; полимеризации ФВ при этом не наблюдалось.

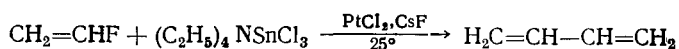
Мак-Куин<sup>127</sup> показал, что при взаимодействии ФВ с бутадиеном при 150—300° и повышенном давлении в отсутствие катализатора полимеризации с низким выходом образует 4-фторциклогексен:



Соборовский и сотр.<sup>128-129</sup> провели реакцию окислительного хлорфосфинирования ФВ и получили с низким выходом хлорангидриды изомерных 2-фтор-1-хлор- и 2,2-фторхлорэтанкарбоновых кислот:



Недавно Джонс<sup>130</sup> сообщил, что при обработке ФВ тетраэтиламонийтрихлороловом в присутствии  $\text{PtCl}_2$  и  $\text{CsF}$  в диметилформамиде, ацетонитриле или диметилсульфоксиде с высоким выходом образуется бутадиен:



При фотолизе кетена в присутствии ФВ получили монофторциклопропан и продукты его изомеризации<sup>131</sup>.

## VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРИСТОГО ВНИЛА

Впервые полимеризацию ФВ наблюдал Старквезер<sup>132</sup> в 1934 г. Толуол насыщали мономером при  $-35^{\circ}$ ; раствор выдерживали при  $67^{\circ}$  и 6000 ат в течение 16 час.; полимер был получен с небольшим выходом. Позже Ньюкирк<sup>11</sup> описал процесс полимеризации ФВ, протекающий при облучении УФ-светом в кварцевых капиллярах в присутствии перекисей бензоила, лаурила или ацетила в качестве инициаторов.

Описаны различные способы полимеризации ФВ: эмульсионная, в растворе, суспензионная и блочная. Наиболее широкое распространение получила эмульсионная полимеризация, так как она протекает с большой скоростью при относительно низкой температуре, что позволяет получать полимер с высоким средним молекулярным весом. В качестве дисперсионной среды применяли свободную от кислорода воду или смесь воды и органических растворителей<sup>133-136</sup>.

Калб и сотр.<sup>39</sup> изучили влияние примесей на процесс полимеризации ФВ. Оказалось, что при иницировании полимеризации 0,2% перекиси бензоила при давлении 900 ат и температуре  $80-100^{\circ}$  кислород, содержащийся в мономере в количестве 0,05%, ингибирует полимеризацию, а в количестве 0,013% — промотирует ее. Присутствие ацетиленов сильно ингибирует процесс, причем образуется хрупкий полимер низкого молекулярного веса с выходом всего 3%.

Для повышения устойчивости эмульсий в систему вводили эмульгаторы, например лаурилсульфонат магния<sup>137</sup> или бис-(тридецил)-сульфосукцинат натрия<sup>138</sup>.

В качестве инициаторов изучены окислительно-восстановительные системы, щелочные металлы и вещества, которые при нагревании образуют свободные радикалы, при использовании последних получили полимеры с наиболее удачным сочетанием свойств<sup>39, 139</sup>. Из перекисных катализаторов для полимеризации ФВ были опробованы перекиси бензоила<sup>39, 136, 140-142</sup>, додеканоила<sup>134</sup>, диэтила, ди-*трет*-бутила<sup>39</sup> и гидроперекись *трет*-бутила<sup>138</sup>. При использовании в качестве инициатора диалкилперкарбонатов процесс полимеризации протекал при низкой температуре и давлении<sup>143</sup>. Кроме перекисей, в качестве инициаторов широко применяли азосоединения:  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис- $\alpha$ ,  $\gamma$ -диметилвалеронитрил,  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изобутиронитрил<sup>39, 144</sup>, гидрохлорид  $\alpha, \alpha'$ -азо-бис-изобутирамида<sup>39, 145</sup>, азодисульфонаты щелочных и щелочноземельных металлов<sup>133</sup>, 2,2'-дигуанил-2,2'-азопропандигидрохлорид<sup>146-149</sup>.

Для полимеризации ФВ применяли также три-изо-бутил-боран<sup>134</sup> и продукты взаимодействия триэтилборана с аммиаком, гидразином, гидроксиламином и аминами<sup>150, 151</sup>.

Исследовано влияние различных инициаторов на процесс полимеризации<sup>39</sup>. Отмечены различия между инициаторами, активными при температуре  $125^{\circ}$  и выше, и инициаторами, активирующими полимеризацию при  $70-85^{\circ}$ . Оказалось, что полимеры, полученные при высокой температуре, имели меньший молекулярный вес и более разветвленные цепи. Концентрация инициатора также влияла на молекулярный вес полимера. При увеличении концентрации перекиси бензоила в водной среде при  $80-90^{\circ}$  и давлении 250 ат эффективность действия инициатора и характеристическая вязкость полимера уменьшались. Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве инициаторов азосоединений.

Изучено влияние температуры и давления на процесс радикальной полимеризации ФВ.



Установлено, что с ростом температуры эффективность инициатора достигает максимума, а затем падает, температура, при которой наблюдается максимальная эффективность инициатора, не зависит от давления. С повышением температуры реакции вязкость расплава поливинилфторида (ПФВ) уменьшается; повышение давления способствует образованию более высокомолекулярного полимера<sup>39</sup>.

За последнее время разработан ряд процессов непрерывной полимеризации ФВ. Сущность их заключается в том, что в реакционную зону непрерывно подают ФВ, воду и инициатор. Реакцию проводят в однородной дисперсной среде; образующийся ПФВ непрерывно удаляют. В реакторе поддерживают необходимое давление и температуру<sup>145, 146, 149</sup>. Предложены процессы с рециклом воды<sup>147–149</sup>, в которых после отделения полимера воду деионизируют, очищают от кислорода и возвращают в цикл.

В исследованиях суспензионной полимеризации ФВ большое внимание уделено поиску новых улучшенных поверхностно активных веществ и стабилизаторов. В качестве диспергаторов при суспензионной полимеризации предложены метилцеллюлоза<sup>137, 152, 153</sup>, эфиры глюкозы<sup>154</sup> и сополимеры этилена<sup>155</sup>, винилацетата и аллилового спирта<sup>156</sup> с малеиновой кислотой или ее ангидридом. С использованием таких соединений сказалось возможным получать высокопористый ПФВ, который хорошо совмещался с пластификаторами и обладает улучшенной светостойкостью и высокими электроизоляционными характеристиками. Применяя в качестве инициатора перекись лаурила, получили полимер с размером частиц 0,05–2,5 мк<sup>137</sup>. Описана<sup>153</sup> полимеризация ФВ в присутствии двуокиси титана с размером частиц 0,3 мк.

ПФВ, содержащий 14,4% двуокиси титана и состоящий в основном из частиц диаметром ~1 мк, использовали в виде дисперсий в диметилацетамиде для покрытий металлов.

При полимеризации в растворе легче регулировать температуру реакции, но вследствие уменьшения концентрации мономера получают полимеры с меньшим молекулярным весом. В качестве реакционной среды исследовали ряд органических растворителей, при этом использовали различные инициаторы полимеризации: перекиси бензоила, ацетила, лаурила, диэтила, ди-*трет*-бутила<sup>39, 157, 158</sup>, перфторацилов<sup>159–161</sup>.

За последние годы интенсивно развивались работы в направлении поиска новых каталитических систем, пригодных для полимеризации ФВ. Были опробованы системы: диэтилалюминийбромид или триэтилалюминий — четыреххлористый титан<sup>162, 163</sup>, триизопропилалюминий — тетраизопропилоксититан<sup>164</sup>; алкильные соединения кадмия и цинка<sup>142</sup>. В качестве катализаторов использовали также алкильные соединения бора<sup>165–168</sup> и их координационные соединения с аммиаком, гидразином, гидроксиламином и аминами<sup>150, 151, 169</sup>, что позволило получить ПФВ со степенью кристалличности больше 30%. Полимеризацию проводили в растворе; в качестве растворителей исследованы метиленхлорид, этилацетат, ТГФ, изобутиловый спирт, диметилформамид, диметилсульфоксид и др.<sup>150</sup>. Предложен непрерывный процесс полимеризации ФВ в среде четыреххлористого углерода с использованием перекисных инициаторов<sup>170</sup>. Показано<sup>39</sup>, что общим свойством органических растворителей является тенденция к взаимодействию (теломеризации) с ФВ, вызывающая резкое снижение молекулярного веса получаемого полимера. Пленки, полученные из этих полимеров, имели невысокую прочность на удар.

В последнее время все большее распространение получают экспериментальные работы, связанные с использованием радиации для полиме-

ризации ФВ <sup>171-177</sup>. Применение излучения позволяет осуществить полимеризацию в условиях низких температур. Полимеризация ФВ проведена при мощности дозы облучения от  $1 \times 10^2$  до  $1 \times 10^8$  рентген/час <sup>173</sup>. Выход ПФВ изменялся в зависимости от дозы облучения и температуры, с максимальным выходом полимер был получен при 0° и мощности дозы облучения  $10^4$  рентген/час <sup>175</sup>. Изучена полимеризация ФВ при -78° и  $\gamma$ -облучении в присутствии и в отсутствие перекиси бензоила <sup>176</sup>.

## VII. СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛФТОРИДА

### 1. Физические свойства и структура

Изменение условий полимеризации отражается на значениях вязкости растворов и молекулярного веса получаемого полимера. Показано <sup>39</sup>, что величины молекулярных весов не зависят от растворителя, который используют при проведении измерений. Уменьшение молекулярного веса полимера при применении перекиси бензоила наблюдалось с повышением температуры реакции. Молекулярно-весовое распределение полимера, в зависимости от способа получения, катализатора и температуры полимеризации, изменяется в широких пределах. Полимеры, синтезированные с использованием в качестве инициатора перекиси бензоила в отсутствие телогена, плавятся около 198°.

Саппер <sup>178</sup> определил значение теплоты плавления на кристаллизующееся звено полимера, которое составило 1800 кал.

Кристаллическая структура ПФВ была изучена рентгенографическим методом <sup>167, 179, 180</sup>. Для ПФВ сняты спектры ЯМР <sup>181-183</sup>. Изучено <sup>184</sup>  $\alpha$ -поглощение ПФВ при температурах от -59,7 до 42,7°. Эллисон и Зисман <sup>185</sup> показали, что поверхность ПФВ хорошо смачивается растворителями, способными образовывать водородные связи.

### 2. Химические свойства

ПФВ устойчив к действию высоких температур, света, химических реагентов, в частности, гидролизующих агентов.

Такие характеристики, как предел прочности на разрыв и модуль упругости заметно не изменяются после действия водяного пара в течение 1500 часов. После обработки образцов ПФВ 10%-ными растворами едкого натра и соляной кислоты в течение 7 дней при 60° никаких изменений в механических свойствах не обнаружено <sup>186</sup>. Обработка ПФВ трехфтористым азотом и  $N_2F_2$  при 80—100° приводит к образованию поперечных связей в полимере и улучшению его свойств <sup>187, 188</sup>. При изготовлении слоистых пластиков адгезия между носителем и активированным слоем ПФВ может быть создана за счет образования групп —ОН, —СООН, —NH<sub>2</sub> и др., обработки трехфтористым бором <sup>189-191</sup>, концентрированной серной кислотой, горячей щелочью или треххлористым алюминием <sup>189</sup>.

Термическое разложение ПФВ в вакууме при температуре 370—500° ведет к образованию фтористого водорода и фрагментов с различной длиной углеродной цепи <sup>192</sup>.

Изучена теломеризация ФВ хлорформатами при различных температурах в присутствии перекисей <sup>193</sup> и трифторметилиодидом <sup>194</sup>. Получаемые теломеры можно использовать как пластификаторы ПФВ. Для этой же цели рекомендованы теломеры перфторхлоролефинов и четыреххлористого углерода. Такие пластификаторы не выпотевают и не вызывают помутнения образца при изгибе <sup>195</sup>. Хасельдин и сотр. <sup>196</sup> проводили

теломеризацию ФВ пергалогенэтанами под действием УФ- или рентгеновских лучей либо в присутствии перекисей при температурах 20—150°.

Исследована устойчивость фторсодержащих полимеров к ионизирующей радиации<sup>197</sup>. Оказалось, что политетрафторэтилен сохраняет структурные свойства только при мощности дозы облучения до 2 *Мрд*, в то время как ПФВ устойчив до 32 *Мрд*. После облучения при нагревании полимеры становятся хрупкими.

Бро<sup>198</sup> изучил устойчивость различных полимеров по отношению к аминам. Оказалось, что пленка из ПФВ устойчива к действию *n*-бутиламина.

### 3. Стабилизация

Хотя ПФВ и отличается сравнительно высокой устойчивостью к термоокислительной и фотодеструкции для получения композиций на его основе, достаточно устойчивых в разнообразных условиях применения и переработки, предложен ряд стабилизаторов.

В качестве термостабилизаторов ПФВ предложены моноалкиловые эфиры фумаровой и малеиновой кислот<sup>199</sup>, глицерилмонолаурат<sup>200</sup>, замещенные 6-метиленоктагидронафталины<sup>201</sup>, ненасыщенные терпены и дисульфиды<sup>202</sup>, формиаты щелочных металлов<sup>203</sup>, сополимер ФВ с *бицикло*-[2, 2, 1]-гепта-2-еном<sup>204</sup>.

К действию УФ-света эффективными фотостабилизаторами оказались бензофенон<sup>205</sup>, О-гидроксibenзофенон<sup>206</sup>, 2,2'-дигидрокси-4,4'-диметоксибензофенон<sup>207, 208</sup>, 2,2',4,4'-тетрагидроксibenзофенон<sup>209</sup>, замещенные триазолы<sup>210</sup>, поли(2-гидрокси-4-метакрилоилоксибензофенон)<sup>211</sup> и полиэфир, полученный из дихлорангидрида адипиновой кислоты и 2,4,4'-тригидроксibenзофенона<sup>212</sup>.

### 4. Переработка и применение

ПФВ перерабатывается обычными для термопластических материалов методами: экструзией, прессованием, литьем под давлением при температуре выше 200°, а также нанесением покрытий из дисперсий<sup>39, 203, 207–211, 213–215</sup>.

ПФВ нашел широкое применение в виде пленок. Наиболее распространено формование пленок из растворов<sup>39</sup> или дисперсий, в состав которых входят различные вещества, являющиеся скрытыми растворителями ПФВ<sup>213, 215–220</sup>. В качестве растворителей были использованы диметилформамид<sup>39</sup>, различные лактоны, например,  $\gamma$ -бутиролактон<sup>213, 217, 219</sup>, тетраметилмочевина, диметилацетамид, триэтилфосфат<sup>216</sup>, 2-пирролидон, N-метил-N-изопропил- и 5-метил-2-пирролидон<sup>218</sup>, N-формил- и N-ацетилпиперидин<sup>220</sup> и диметилсульфоксид<sup>214, 215</sup>. Описан способ изготовления электролюминесцентных пленок из дисперсии, содержащей сульфид цинка<sup>221</sup>. Для получения непрозрачных пленок к дисперсии ПФВ прибавляли 1–35% двуокиси титана, карбоната кальция или их смеси. В состав пленок вводили также пигменты, стабилизаторы и пластификаторы<sup>222–227</sup>. Описан<sup>228</sup> способ приготовления низкоглянцевых прозрачных пленок прибавлением к ПФВ 1–5% двуокиси кремния в виде однородных сферических частиц диаметром 2–10  $\mu\text{м}$ . Пленку ПФВ использовали в производстве слоистых пластиков, обладающих высокой устойчивостью к истиранию и светостойкостью<sup>229–232</sup>.

Симриал и Кюри<sup>186</sup> подробно изучили физические, химические, оптические и электрические свойства пленок из ПФВ, а также влияние дуговой ориентации пленок на некоторые их физические свойства. ПФВ

прозрачен в видимой и УФ-областях спектра и сильно поглощает в ИК-области. Пленки ПФВ обладают высокой прочностью на разрыв, изгиб, удар, стойкостью к истиранию, большим относительным удлинением при растяжении. Основной отличительной чертой ПФВ является его повышенная погодостойкость. После семи лет выдерживания на солнце пленка ПФВ сохранила 50% первоначальной прочности на разрыв и осталась гибкой<sup>39, 233, 234</sup>. Изучена проницаемость пленок ПФВ по отношению к воде, а также к парам воды и различных органических соединений и к газам<sup>234–236</sup>. Показана зависимость между степенью ориентации пленок и их некоторыми механическими свойствами<sup>39, 237, 238</sup>. Высокоориентированная пленка более устойчива к растяжению, удару и изгибу, а также обладает более высокой прочностью на разрыв.

Для повышения адгезии к различным материалам пленку обрабатывали в пламени при времени контакта 0,0025–0,5 сек.; раствором щелочных металлов в жидком аммиаке; органическими соединениями алюминия, цинка и магния, а также раствором диазосоединения в толуоле, например этилового эфира диазоуксусной кислоты, 4,4'-бис(диметиламинофенил)-диазометана и др. с последующим облучением обработанной поверхности УФ-светом<sup>239–244</sup>.

Описано получение нитей из дисперсной пасты, содержащей 20–70% ПФВ<sup>245</sup>. ПФВ в виде пленок разной степени ориентации находит очень разнообразное применение: для электроизоляции, упаковок, остекления парников и укрытия огородных культур. Исключительно высокая стойкость к действию УФ-лучей делает ПФВ весьма перспективным материалом для защиты поверхностей в установках, собирающих солнечную энергию<sup>246</sup>, в строительном деле<sup>233, 247, 248</sup> в качестве защитных покрытий металлов<sup>249–254</sup>. Описано применение ПФВ для внутренних покрытий<sup>255</sup>, для изготовления диафрагм электролизеров при производстве хлора<sup>256</sup>, а также в химическом машиностроении<sup>257</sup>.

### VIII. СОПОЛИМЕРЫ ФТОРИСТОГО ВИНИЛА

Много работ<sup>258–299</sup> посвящено получению, изучению свойств и применению сополимеров ФВ с различными ненасыщенными соединениями.

Методы получения сополимеров ФВ вполне аналогичны методам получения ПФВ. Сополимеризацию проводили в суспензии<sup>155, 156, 164, 268, 295, 296, 299</sup> эмульсии<sup>138, 150, 152, 261, 263–265, 272, 288</sup>, растворе<sup>166, 167, 170, 259, 262, 263, 266, 288</sup>, покрытиях<sup>271, 286, 287, 298</sup> или блоке<sup>150, 268, 278, 288, 289</sup>. Перечень двойных сополимеров (сомономеров) приведен в табл. 2.

Сополимеры ФВ перерабатываются теми же методами, что и ПФВ. Сополимеры ФВ широко применяются в виде пленок<sup>139, 150, 260, 263, 270, 279, 287, 288</sup>, покрытий<sup>271, 286, 287, 298</sup>. Покрытия из сополимера ФВ и винилхлорида придают резиновым изделиям светостойкость. Образцы с таким покрытием не изменялись после 20 часов облучения УФ-лучами, в то время как обычная резина выдерживала всего 7,5–25 мин.<sup>282</sup> Описано изготовление пенопластов на основе сополимера ФВ с винилхлоридом.

Для получения волокон из сополимера ФВ с винилхлоридом в качестве растворителей применяли диметилсульфоксид, фурфурол, ТГФ и дихлорбензол; прядение осуществляли по мокрому способу<sup>150, 270, 280</sup>. Сополимеры ФВ с изобутиленом и перфторпропиленом оказались устойчивыми к нагреванию, свету и химическим реагентам. Экструдированные пластины (листы) этих сополимеров обладали высокой прочностью, гибкостью, прозрачностью и благодаря способности к холодной вытяжке могли быть использованы для формования изделий<sup>150, 152, 155</sup>.

ТАБЛИЦА 2

## Двойные сополимеры фтористого винила

Сомономер	Ссылки на литературу	Сомономер	Ссылки на литературу
Этилен	138, 150, 262, 277, 279, 299	Винилбутират	156, 274
Тетрафторэтилен	142, 150, 167, 168, 263, 266, 279, 299	Пропилен	278, 290
Винилацетат	159, 260, 269, 270, 274, 289, 297	Изобутилен	152
Винилиденфторид	142, 167, 170, 265, 274, 299	Бициклопентен	138
Трифторэтилен	170, 268	Диэтилмалеат	155, 156
Винилхлорид	150, 164, 166, 168, 271, 275, 276, 280, 283, 289, 299	Эфиры акриловой и метакриловой кислоты	159, 299
Метиленмалонитрил	267	Винилбензоат	156
$\alpha$ -Ацетидакриламид	258	Диоктилфумарат	156
Цианистый водород	259	Ванилкарбонат	284
Трифторхлорэтилен	170, 261, 271, 299	Акрилонитрил	156, 296, 299
Дифтордихлорэтилен	264	Перфторпропилен	150, 285, 299
$\alpha$ -Цианоакриламид	267	Акриламид	156
Метиленмалоамида	267	1,1,2,4-Тетрафторбутадиен-1,3	286
Эфиры фторметакриловой кислоты	273	1,1,2- и 1,1,3-Трифторбутадиен	287
Винилиденхлорид	299	1,1-Дифторизобутилен	288
Винилпропионат	274, 289	Перфторнитрозометан	291
		Стирол	299

Описан также синтез тройных сополимеров. Так, сополимер ФВ, тетрафторэтилена и хлортрифторэтилена получали в водной суспензии при 80° в присутствии перекиси бензоила<sup>292</sup>. Сополимер ФВ, тетрафторэтилена и винилхлорида — негорючий, хорошо растворимый в ацетоне, метилэтилкетоне, этилацетате и галогидропроизводных углеводородов<sup>293</sup>. Полимеры, плавящиеся без разложения, были получены сополимеризацией ФВ, диалкилового эфира малеиновой кислоты и винилиденгалогенида<sup>294</sup>. Описана сополимеризация винилиденфторда, ФВ и трифторхлорэтилена при  $\gamma$ -облучении смеси мономеров<sup>274</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Книунянц, А. В. Фокин, Усп. химии, **20**, 419 (1951).
2. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 250.
3. F. Swarts, Bull. Acad. roy Belg., **1901**, 383.
4. F. Swarts, Там же, **1909**, 728.
5. F. Swarts, Bull. Soc. chim. France [4], **25**, 145 (1919).
6. A. V. Grosse, C. B. Linn, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2289 (1942).
7. Герм. пат. 362750 (1922); Friedl., **14**, 110 (1926).
8. J. Söll, Герм. пат. 641878 (1937); С. А., **31**, 5809 (1937).
9. J. C. Hillier, Ам. пат. 2480021 (1949); С. А., **44**, 1127 (1950).
10. V. Reipoehl, Чехосл. пат. 103135 (1962); С. А., **59**, 1135 (1963).
11. A. E. Newkirk, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2467 (1946).
12. И. М. Долгопольский, К. В. Вайштарене, И. И. Креучунас, Тр. АН ЛитССР, сер. Б-3, **1965**, 95.
13. Англ. пат. 600296 (1948); С. А., **42**, 7312 (1948).
14. Англ. пат. 580910 (1946); С. А., **41**, 2428 (1947).
15. L. F. Salisbury, Ам. пат. 2519199 (1950); С. А., **45**, 2496 (1951).
16. L. F. Salisbury, Ам. пат. 2469848 (1949); С. А., **43**, 7035 (1949).
17. R. Petit, C. Kaziz, G. Wetloff, Франц. пат. 1324408 (1963); С. А., **59**, 11247 (1963).
18. A. Bluemcke, P. Fischer, W. Krings, Пат. ФРГ, 1259329 (1968); С. А., **68**, 68452 (1968).
19. G. M. Whitman, Ам. пат. 2401850 (1946); С. А., **40**, 6091 (1946).
20. Англ. пат. 603855 (1948); С. А., **43**, 660 (1949).
21. Бельг. пат. 612914 (1962); С. А., **58**, 1344 (1963).
22. P. J. Manno, W. H. Snavely, Пат. ФРГ 1210799 (1966); С. А., **64**, 15740 (1966).

23. J. C. Hillyer, J. F. Wilson, Ам. пат. 2471525 (1949); С. А., 43, 6645 (1949).
24. J. C. Hillyer, J. F. Wilson, Ам. пат. 2634300 (1953); С. А., 48, 2082 (1954).
25. R. Petit, C. Kaziz, G. Wettriff, Пат. ФРГ 1325750 (1963); С. А., 59, 11248 (1963).
26. Франц. пат. 1383927 (1965); С. А., 62, 11686 (1965).
27. F. J. Christoph, Ам. пат. 3395187 (1968); С. А., 69, 66893 (1968).
28. J. W. Begley, R. M. Marshack, Ам. пат. 3397247 (1968); С. А., 69, 76605 (1968).
29. B. F. Skiles, Ам. пат. 2716143 (1955); С. А., 50, 7840 (1956).
30. J. C. Hillyer, J. F. Wilson, Ам. пат. 2574480 (1951); С. А., 46, 4026 (1952).
31. B. F. Skiles, Ам. пат. 2716142 (1955); С. А., 50, 7840 (1956).
32. B. F. Skiles, Ам. пат. 2892000 (1959); С. А., 54, 1296 (1960).
33. J. W. Clark, Ам. пат. 2626963 (1953); С. А., 48, 1407 (1954).
34. J. D. Calfee, F. H. Bratton, Ам. пат. 2462359 (1949); С. А., 43, 3834 (1949).
35. C. B. Linn, Ам. пат. 2762849 (1956); С. А., 51, 10556 (1957).
36. L. Foulletier, Франц. пат. 1410317 (1965); С. А., 64, 589 (1966).
37. Kato Kaoru, Wada Hiroyuki, Kawakami Yasumasa, Японск. пат. 6807, 202 (1968); С. А., 69, 58822 (1968).
38. W. A. McMillan, J. Am. Chem. Soc., 58, 1345 (1936).
39. G. H. Kalb, D. D. Coffman, T. A. Ford, F. L. Johnston, J. Appl. Polymer Sci., 4, № 10, 55 (1960).
40. Бельг. пат. 626014 (1963); С. А., 59, 9789 (1963).
41. K. H. Miegilitz, H. Heinze, H. Linke, Пат. ФРГ 1191804 (1965); С. А., 63, 6859 (1965).
42. К. В. Вайшгарене, И. И. Креучунас, Тр. АН ЛитССР, сер. Б-3, 1965, 103.
43. K. Miegilitz, Пат. ФРГ 1134664 (1962); С. А., 58, 3314 (1963).
44. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Г. С. Доржин, ЖПХ, 41, 218 (1968).
45. Франц. пат., 805563 (1936); С., 1937, I, 2258.
46. J. Harmon, Канад. пат. 491856 (1963); РЖХим., 1955, 32800.
47. D. Sianesi, G. Nelli, R. Fontanelli, Chim. e. Ind., 1968, 619.
48. O. W. Cass, Ам. пат. 2442993 (1948); С. А., 42, 6839 (1948).
49. Англ. пат. 619394 (1949); С. А., 43, 6645 (1949).
50. D. D. Coffman, R. D. Cramer, Ам. пат. 2461523 (1949); С. А., 43, 3437 (1949).
51. B. F. Skiles, Ам. пат. 2674632 (1954); С. А., 49, 4007 (1955).
52. T. B. Downing, A. F. Benning, R. C. McHarness, Ам. пат. 2480560 (1949); С. А., 44, 4922 (1950).
53. F. Harmon, Ам. пат. 2599631 (1952); С. А., 47, 1725 (1953).
54. A. E. Pavlath, F. H. Walker, Ам. пат. 3118005 (1964); С. А., 60, 14385 (1964).
55. Голл. пат. 6405140 (1964); С. А., 62, 10334 (1965).
56. A. L. Henne, T. Midgley, J. Am. Chem. Soc., 58, 882 (1936).
57. A. L. Henne, Там же, 60, 2275 (1938).
58. A. F. Benning, F. D. Downing, P. J. Plunkett, Ам. пат. 2401897 (1946); С. А., 40, 5066 (1946).
59. C. L. Thomas, Ам. пат. 2673884 (1954); С. А., 49, 4007 (1955).
60. D. Sianesi, G. Nelli, Бельг. пат. 633525 (1963); С. А., 61, 1755 (1964).
61. M. Otto, H. Theobald, R. Melon, Пат. ФРГ 859887 (1952); С. А., 47, 11219 (1953).
62. Франц. пат. 1399051 (1965); С. А., 63, 5529 (1965).
63. H. W. Daudt, M. A. Youker, Ам. пат. 2005710 (1935); С., 1936, I, 1501.
64. Франц. пат. 43972 (1934); С., 1935, I, 2255.
65. R. M. Hedrick, Ам. пат. 2695320 (1954); С. А., 50, 2652 (1956).
66. G. M. Whitman, Ам. пат. 2578913 (1951); С. А., 46, 6138 (1952).
67. F. Nerdel, Naturwiss., 39, 209 (1952).
68. R. E. Robinson, Ам. пат. 3379780 (1968); С. А., 69, 51530 (1968).
69. J. C. Crano, E. K. Fleming, G. M. Trenta, J. Am. Chem. Soc., 90, 5036 (1968).
70. R. D. Cramer, F. N. Jones, Ам. пат. 3356748 (1967); С. А., 68, 29239 (1968).
71. J. P. Henry, C. E. Rectenwald, J. W. Clark, Пат. ФРГ 1175225 (1964); С. А., 63, 2897 (1965).
72. S. D. Rosenberg, Англ. пат. 826619 (1960); С. А., 54, 15218 (1960).
73. Англ. пат. 1020716 (1966); С. А., 64, 15740 (1966).
74. Тамура Масухико, Ясуи Акио, Японск. пат. 9525 (1968); РЖХим, 1969, 10Н29.
75. G. O. Pritchard, M. Venugopalan, T. F. Graham, J. Phys. Chem., 68, 1786 (1964).
76. J. Соресну, N. Lucanska, F. Spirka, E. Cerny D. Ambroz, Pracovni Lekar., 16, 301 (1964).
77. П. Г. Маслов, Ю. П. Маслов, Химия и техн. топлив и масел, 3, № 10, 50 (1958).
78. A. M. Mirri, A. Guarnieri, P. Favero, Nuovo cimento, 19, 1189 (1961).

79. G. Favini, *Gazz. chim. Ital.*, **92**, 244 (1962).  
80. J. Moomigny, *Nature*, **199**, 1179 (1963).  
81. C. Lifshitz, F. A. Long, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2463 (1963).  
82. R. Bralsford, P. V. Harris, W. C. Price, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A258**, 459 (1960).  
83. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, *Spectrochim. acta*, **13**, 120 (1958).  
84. H. W. Morgan, J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **30**, 1025 (1959).  
85. D. R. Lide, D. Christensen, *Spectrochim. acta*, **17**, 665 (1961).  
86. K. S. Pitzer, N. K. Freeman, *J. Chem. Phys.*, **14**, 586 (1946).  
87. A. R. H. Cole, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A200**, 10 (1949).  
88. P. Torkington, *Chem. Phys.*, **17**, 1279 (1949).  
89. P. Torkington, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A206**, 17 (1951).  
90. H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.*, **34**, 617 (1956).  
91. Л. М. Свердлов, Ю. В. Ключковский, В. С. Кукина, Т. Д. Межуева, *Оптика и спектроскопия*, **9**, 728 (1960).  
92. P. Torkington, H. W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 236 (1945).  
93. B. Bak, D. Christensen, *Spectrochim. acta*, **12**, 355 (1958).  
94. B. Bak, D. Christensen, *Acta chem. scand.*, **12**, 1147 (1958).  
95. J. R. Scherer, W. J. Potts, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1691 (1959).  
96. C. N. Banwell, N. Sheppard, J. J. Turner, *Spectrochim. acta*, **16**, 794 (1960).  
97. C. N. Banwell, N. Sheppard, *Mol. Phys.*, **3**, 351 (1960).  
98. C. N. Banwell, N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A263**, 136 (1961).  
99. W. Brügel, T. Ankel, F. Krückeberg, *Ztschr. Elektrochem.*, **64**, 1121 (1960).  
100. G. S. Reddy, J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **35**, 380 (1961).  
101. R. F. Mayo, J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectry*, **14**, 173 (1964).  
102. H. S. Gutowsky, M. Karplus, D. M. Grant, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1278 (1959).  
103. C. N. Banwell, A. D. Cohen, N. Sheppard, J. J. Turner, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 266.  
104. P. G. T. Fogg, J. D. Lambert, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A232**, 537 (1955).  
105. В. Г. Мартур, С. А. Антипова, В. С. Козлова, *Укр. хим. журн.*, **32**, 391 (1966).  
106. H. T. Rein, M. E. Miville, A. H. Fainberg, *Analyt. Chem.*, **35**, 1536 (1963).  
107. P. J. Abell, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 2214 (1964).  
108. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский, А. Л. Лемке, *ЖОХ*, **24**, 2257 (1954).  
109. А. Я. Якубович, В. А. Шпанский, А. Л. Лемке, *ДАН*, **96**, 773 (1954).  
110. Е. К. Еллингбо, Ам. пат. 2439203 (1948); С. А., **42**, 5046 (1948).  
111. Н. Н. Яровенко, А. С. Васильева *ЖОХ*, **31**, 3021 (1961).  
112. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1199.  
113. P. Tarrant, M. R. Lilyguist, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2783 (1955).  
114. P. Tarrant, M. R. Lilyguist, Там же, **77**, 3640 (1955).  
115. J. D. Park, R. J. Seftl, J. R. Lacher, Там же, **78**, 59 (1956).  
116. J. M. Tedder, J. C. Walton, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1859 (1966).  
117. J. M. Tedder, J. C. Walton, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 420.  
118. P. S. Dixon, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 112 (1963).  
119. J. M. Pearson, M. Szwarc, Там же, **60**, 553 (1964).  
120. G. J. Janz, J. B. Flannery, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2061 (1966).  
121. D. Cooper, R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, *J. Chem. Soc.*, (A), **1967**, 2098.  
122. A. J. Dijkstra, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson, (A), **1967**, 864.  
123. B. Cornils, G. Stoeckelmann, G. Schiemann, *J. prakt. Chem.*, **35**, 205 (1967).  
124. R. E. Banks, R. N. Haszeldine, H. Sutcliffe, C. J. Willis, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2506.  
125. J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, J. F. Marsh, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 1080.  
126. B. Bartocha, W. A. G. Graham, F. G. A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 119 (1958).  
127. D. M. McQueen, Ам. пат. 2904598 (1959); РЖХим, **1960**, 97599.  
128. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Т. Г. Спиридонова, *ЖОХ*, **29**, 1139 (1959).  
129. Ю. М. Зиновьев, Т. Г. Спиридонова, Л. З. Соборовский, Там же, **29**, 3594 (1959).  
130. F. N. Jones, *J. Org. Chem.*, **32**, 1667 (1967).  
131. F. Casas, J. A. Cerr, A. F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1141.  
132. H. W. Starkweather, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1870 (1934).  
133. J. A. Robertson, Ам. пат. 2468111 (1949); С. А., **43**, 5642 (1949).  
134. J. Kresta, L. Ambroz, J. Kratochvil, *Chem. Prumysl.*, **16**, 282 (1966).  
135. J. L. Hecht, C. T. Hughes, Франц. пат. 1445328 (1966); С. А., **66**, 56010 (1967).

136. Голл. пат. 6607093 (1966); С. А., **66**, 86116 (1967).  
137. W. A. Gallup, J. R. Semancik, Франц. пат. 1388525 (1965); С. А., **63**, 10089 (1965).  
138. R. D. Burkhart, N. L. Züttu, R. D. Lundberg, Бельг. пат. 645961 (1964); С. А., **63**, 10087 (1965).  
139. D. Sianesi, G. Caporiccio, Франц. пат. 1464332 (1966); С. А., **67**, 54590 (1967).  
140. D. D. Coffman, T. A. Ford, Ам. пат. 2419008 (1947); С. А., **41**, 4963 (1947).  
141. Англ. пат. 1057088 (1967); С. А., **66**, 66041 (1967).  
142. G. Caporiccio, E. Strepparola, Итал. пат. 704235 (1966); С. А., **68**, 22367 (1968).  
143. Франц. пат. 1419741 (1965); С. А., **65**, 9049 (1966).  
144. F. L. Johnston, D. C. Pease, Ам. пат. 2510783 (1950); С. А., **46**, 1299 (1952).  
145. Англ. пат. 905879 (1962); С. А., **58**, 5808 (1963).  
146. J. L. Hecht, Бельг. пат. 617777 (1962); С. А., **58**, 6947 (1963).  
147. V. E. James, Бельг. пат. 614581 (1962); С. А., **58**, 9253 (1963).  
148. Англ. пат. 940176 (1963); С. А., **60**, 6953 (1964).  
149. Голл. пат. 6511117 (1966); С. А., **65**, 3994 (1966).  
150. D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Strepparola, Бельг. пат. 635081 (1963); С. А., **62**, 663 (1965).  
151. D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Strepparola, Бельг. пат. 646722 (1964); С. А., **63**, 8519 (1965).  
152. W. A. Gallup, Бельг. пат. 645617 (1964); С. А., **63**, 8566 (1965).  
153. Голл. пат. 6500955 (1965); С. А., **64**, 3725 (1966).  
154. R. O. L. Lynn, H. W. Mohrman, Ам. пат. 2862913 (1958); РЖХим., **1968**, 7П156.  
155. R. J. Longly, R. H. Martin, Ам. пат. 2823200 (1958); РЖХим., **1960**, 37014.  
156. R. I. Martin, Ам. пат. 2917494 (1959); РЖХим., **1961**, 24П136.  
157. Англ. пат. 607499 (1948); С. А., **43**, 3659 (1949).  
158. A. E. Newkirk, Ам. пат. 2479957 (1949); С. А., **43**, 9530 (1949).  
159. D. M. Young, W. N. Stoops, Ам. пат. 2792423 (1957); РЖХим., **1959**, 65282.  
160. M. I. Bro, R. J. Convery, R. C. Schreyer, Англ. пат. 840080 (1960); С. А., **55**, 1071 (1961).  
161. R. A. Darby, E. K. Ellingboe, Ам. пат. 3069404 (1962); С. А., **58**, 5805 (1963).  
162. G. H. Grawford, Ам. пат. 3084144 (1963); С. А., **59**, 1780 (1963).  
163. G. F. Helfrich, E. J. Rothermel, Ам. пат. 3380977 (1968); С. А., **68**, 115212 (1968).  
164. D. Sianesi, G. Caporiccio, Бельг. пат. 618320 (1962); С. А., **58**, 9247 (1963).  
165. E. J. Welch, Ам. пат. 3112298 (1963); С. А., **60**, 5661 (1964).  
166. Бельг. пат. 562433 (1958); С. А., **53**, 11887 (1959).  
167. G. Natta, G. Allegra, I. W. Bassi, E. Forti, J. Polymer Sci., **A3**, 4263, (1965).  
168. Итал. пат. 704906 (1966); С. А., **68**, 22370 (1968).  
169. D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Strepparola, Бельг. пат. 646722 (1964); С. А., **63**, 8519 (1965).  
170. E. Fischer, G. Bier, Пат. ФРГ 1086433 (1960); С. А., **55**, 10344 (1961).  
171. Бельг. пат. 615568 (1962); С. А., **57**, 15368 (1962).  
172. P. J. Manno, W. H. Snavely, Англ. пат. 919683 (1963); С. А., **58**, 14146 (1963).  
173. Франц. пат. 1394584 (1965); С. А., **63**, 13449 (1965).  
174. P. J. Manno, Nucleonics, **22**, 72 (1964).  
175. P. J. Manno, Am. Chem. Soc. Div. Polymer Chem., **4**, 79 (1963); С. А., **62**, 697 (1965).  
176. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Р. Мухамеджанов и др. Сб. Физика и химия природных и синтетических полимеров, вып. I. Ташкент, АН УзССР, **1962**, 205.  
177. Е. В. Волкова, П. В. Зимаков, А. В. Фокин, ДАН, **167**, 1057 (1966).  
178. D. I. Sapper, J. Polymer Sci., **43**, 383, (1960).  
179. R. C. Golike, Там же, **42**, 583 (1960).  
180. G. Natta, I. W. Bassi, G. Allegra, Atti Accad. naz., Lincei, Red. Cl. sci. fis., mat. e natur., **31**, 350 (1961).  
181. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., **24**, 173 (1957).  
182. R. E. Naylor, S. W. Lasoski, Там же, **44**, 1 (1960).  
183. F. A. Bovey, E. W. Anderson, D. C. Douglass, J. A. Manson, J. Chem. Phys., **39**, 1199 (1963).  
184. Y. Ishida, K. Yamafuji, Kolloid. Ztschr., **200**, 50 (1964).  
185. A. H. Ellison, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., **58**, 260 (1954).  
186. V. L. Simril, B. A. Curry, J. Appl. Polymer Sci., **4**, № 10, 62 (1960).  
187. Англ. пат. 895619 (1962); С. А., **57**, 3635 (1962).  
188. T. L. Cairns, C. S. Cleaver, Ам. пат. 3162623 (1964); С. А., **62**, 7942 (1965).  
189. Англ. пат. 834196 (1960); С. А., **54**, 25975 (1960).



190. Бельг. пат. 610318 (1962); С. А., 57, 11398 (1962).  
191. R. O. Osborn, Ам. пат. 3122445 (1964); С. А., 60, 12191 (1964).  
192. S. L. Madorsky, W. E. Hart, S. Straus, V. A. Sedlak, J. Res. Natl. Bur. Standard, 51, 327 (1953).  
193. W. S. Barnhart, Ам. пат. 2817678 (1957); РЖХим., 1959, 75690.  
194. T. J. Dougherty, J. Am. Chem. Soc., 86, 460 (1964).  
195. W. S. Barnhart, Ам. пат. 2820772 (1958); С. А., 52, 6845 (1958).  
196. R. N. Haszeldine, Англ. пат. 869364 (1961); РЖХим., 1962, 14Л54.  
197. R. Timmerman, W. Greyson, J. Appl. Polymer Sci., 6, 456 (1962).  
198. M. I. Bro, Там же, 1, 310 (1959).  
199. J. R. Darby, Ам. пат. 2457035 (1948); С. А., 43, 2037 (1949).  
200. F. L. Johnston, H. J. Richter, Ам. пат. 2476606 (1949); С. А., 43, 8740 (1949).  
201. J. M. Quinn, A. K. Schneider, Ам. пат. 2999838 (1961); С. А., 55, 27968 (1961).  
202. Англ. пат. 898182 (1962); С. А., 57, 8743 (1962).  
203. H. B. West, Ам. пат. 2996478 (1953); С. А., 56, 596 (1962).  
204. R. D. Lundberg, F. E. Bailey, Ам. пат. 3294767 (1966); С. А., 66, 38500 (1967).  
205. H. H. Fanning, Ам. пат. 3297462 (1967); С. А., 66, 66388 (1967).  
206. S. Tocker, Ам. пат. 3288880 (1966); С. А., 66, 29601 (1967).  
207. D. I. Sapper, Ам. пат. 2917402 (1959); С. А., 54, 8150 (1960).  
208. Англ. пат. 872421 (1958); С. А., 56, 3654 (1962).  
209. D. E. Brasure, Ам. пат. 2970066 (1961); С. А., 55, 12925 (1961).  
210. M. F. Bruno, Ам. пат. 3018269 (1962); С. А., 57, 6147 (1962).  
211. S. Tocker, Бельг. пат. 629480 (1963); С. А., 61, 8484 (1964).  
212. S. Tocker, Ам. пат. 3385910 (1968); С. А., 69, 20060 (1968).  
213. Англ. пат. 837839 (1960); С. А., 54, 21866 (1960).  
214. Англ. пат. 862853 (1961); С. А., 55, 17098 (1961).  
215. J. S. Proctor, Ам. пат. 3096299 (1963); С. А., 59, 8949 (1963).  
216. M. F. Bechtold, M. I. Bro, Ам. пат. 2810702 (1957); С. А., 52, 19252 (1957).  
217. L. R. Barton, Ам. пат. 2953818 (1960); С. А., 55, 4052 (1961).  
218. L. R. Barton, Ам. пат. 3000843 (1959); С. А., 56, 564 (1962).  
219. M. I. Bro, Ам. пат. 3000844 (1959); С. А., 56, 564 (1962).  
220. J. S. Proctor, Ам. пат. 3110692 (1963); С. А., 60, 4313 (1964).  
221. D. T. Mellon, R. O. Osborn, Ам. пат. 2976446 (1961); С. А., 55, 11109 (1961).  
222. Бельг. пат. 638252 (1964); С. А., 62, 10637 (1965).  
223. J. W. L. Fordham, Франц. пат. 1388580 (1965); С. А., 63, 10148 (1965).  
224. Голл. пат. 6601315 (1966); С. А., 65, 9133 (1966).  
225. J. L. Brennan, W. L. Bryan, R. J. Kieffer, Ам. пат. 3326739 (1967); С. А., 68, 22794 (1968).  
226. G. I. Deak, F. E. Izzo, Ам. пат. 3364049 (1963); С. А., 68, 51052 (1968).  
227. P. S. Bettoli, Ам. пат. 3300927 (1967); С. А., 66, 66287 (1967).  
228. Голл. пат. 6601864 (1966); С. А., 65, 12378 (1966).  
229. J. C. Bonacci, L. E. Wolinski, Ам. пат. 3284277 (1966); С. А., 66, 19382 (1967).  
230. R. I. Elliot, F. R. Ashby, Ам. пат. 3284967 (1966); С. А., 66, 66962 (1967).  
231. E. C. Hale, P. S. Kerekes, Канад. пат. 786303 (1968); С. А., 69, 44423 (1968).  
232. P. R. Noyes, Ам. пат. 3369959 (1968); С. А., 68, 69870 (1968).  
233. R. R. Irving, Iron Age, 188, № 7, 95 (1961).  
234. N. L. Simril, B. A. Curry, Mod. Plast, 36, № 11, 121, 124, 168 (1959).  
235. E. L. Davis, M. Karel, B. E. Proctor, Mod. Packaging, 33, № 7, 208, 283 (1960).  
236. J. Sivadjan, D. Riberio, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1403 (1964).  
237. C. J. Heffelfinger, Бельг. пат. 625357 (1963); С. А., 60, 14707 (1964).  
238. R. S. Prengle, R. L. Richards, Ам. пат. 3139470 (1964); С. А., 61, 7203 (1964).  
239. Англ. пат. 923846 (1963); С. А., 58, 14257 (1963).  
240. W. L. Bryan, D. E. Swarts, Бельг. пат. 635086 (1964); С. А., 61, 13502 (1964).  
241. W. L. Bryan, D. E. Swarts, Бельг. пат. 635087 (1964); С. А., 61, 13502 (1964).  
242. W. L. Bryan, Бельг. пат. 637742 (1964); С. А., 62, 6649 (1965).  
243. M. Reiher, D. Schleede, K. Weissmermel, Пат. ФРГ 1017308 (1957); С. А., 54, 11581 (1960).  
244. A. W. Morgan, J. S. Swenson, Ам. пат. 3376278 (1968); С. А., 68, 105746 (1968).  
245. C. B. Satterthwaite, Ам. пат. 2824780 (1958); С. А., 52, 8577 (1958).  
246. J. Schweinichen, Materie Plast., 28, 221 (1962).  
247. O. Jonsson, Plastvärlden, 12, 60 (1962).  
248. J. K. Baker, Mach. Design, 33, № 9, 102 (1961).  
249. X. Хаяси, Kore дзайре, Engng. Mater., 8, № 12 110 (1960).  
250. L. E. Amborsky, C. J. Mighton, Ам. пат. 3107198 (1963); С. А., 60, 737 (1964).  
251. Голл. пат. 6506632 (1965); С. А., 64, 17869 (1966).  
252. Голл. пат. 6407314 (1964); С. А., 63, 799 (1965).

253. А. Кудо, Коре дзайре, Engng Mater., **10**, № 1, 44 (1962).  
254. Франц. пат. 1449393 (1966); С. А., **66**, 86746 (1967).  
255. R. W. Miller, T. Podnar, Package Eng., **12**, 94 (1967).  
256. R. D. Blue, M. P. Naipert, Ам. пат. 2944956 (1960); С. А., **54**, 19234 (1960).  
257. Т. Сагокава, Кагаку Коре, Chem. Ind. (Japan), **11**, 1073 (1960).  
258. H. W. Coover, J. B. Dickey, Ам. пат. 2592248 (1952); С. А., **47**, 4362 (1953).  
259. D. W. Woodward, Ам. пат. 2579061 (1951); С. А., **46**, 3327 (1952).  
260. B. W. Hawk, L. Plambeck, Ам. пат. 2499097 (1950); С. А., **44**, 4723 (1950).  
261. Англ. пат. 593605 (1947); С. А., **42**, 2139 (1948).  
262. M. J. Roedel, Ам. пат. 2497323 (1950); С. А., **44**, 4722 (1950).  
263. R. M. Jouse, J. C. Sauer, Ам. пат. 2479367 (1949); С. А., **44**, 1754 (1950).  
264. Англ. пат. 608807 (1948); С. А., **44**, 1753 (1950).  
265. T. A. Ford, Ам. пат. 2468054 (1949); С. А., **43**, 5638 (1949).  
266. W. E. Hanford, J. R. Roland, Ам. пат. 2468664 (1949); С. А., **43**, 5410 (1949).  
267. J. B. Dickey, Ам. пат. 2466395 (1949); С. А., **43**, 4897 (1949).  
268. D. D. Coffman, T. A. Ford, Ам. пат. 2456255 (1948); С. А., **43**, 1608 (1949).  
269. C. A. Thomas, Ам. пат. 2406717 (1946); С. А., **40**, 7702 (1946).  
270. Англ. пат. 592113 (1947); С. А., **42**, 794 (1948).  
271. A. C. Hetherington, Ам. пат. 2866721 (1958); С. А., **53**, 6650 (1959).  
272. P. L. Sbrolli, L. Lucchetti, Materie Plast., **27**, 801 (1961).  
273. J. B. Dickey, Ам. пат. 2472811 (1949); С. А., **43**, 6465 (1949).  
274. Бельг. пат. 611530 (1961); С. А., **57**, 6125 (1962).  
275. C. A. Thomas, Ам. пат. 2362960 (1944); С. А., **39**, 3179 (1945).  
276. К. Okamura, T. Satogawa, M. Joneya, Японск. пат. 3390 (1961); С. А., **55**, 21675 (1961).  
277. R. D. Burkhardt, N. L. Zutty, J. Polymer Sci., **A1**, 1137 (1963).  
278. Бельг. пат. 562701 (1958); С. А., **53**, 10845 (1959).  
279. Англ. пат. 583482 (1946); С. А., **41**, 2939 (1947).  
280. Т. Хидео и др., Японск. пат. 3995 (1961); РЖХим., **1962**, 14П452.  
281. L. Weintraub, J. Hoffman, J. A. Manson, Chem. a. Ind., **1965**, 1963.  
282. Sakai, Японск. пат. 8581 (1956); С. А., **52**, 9642 (1958).  
283. W. J. Smythe, E. Müller, Ам. пат. 2917473 (1959); РЖХим., **1961**, 24П245.  
284. E. W. Gluesenkamp, J. D. Calfee, Ам. пат. 2847401 (1958); С. А., **52**, 21251 (1958).  
285. Пат. ФРГ 1114279 (1960); С. А., **56**, 4980 (1962).  
286. E. S. Lo, G. H. Grawford, Ам. пат. 2992211 (1961); РЖХим., **1962**, 22П627.  
287. E. S. Lo, Ам. пат. 2986556 (1961); РЖХим., **1962**, 18П516.  
288. J. J. Drysdale, Ам. пат. 2956983 (1960); С. А., **55**, 6936 (1961).  
289. Англ. пат. 946050 (1964); С. А., **60**, 12132 (1964).  
290. Англ. пат. 949752 (1964); С. А., **60**, 15524 (1964).  
291. R. N. Haszeldine, R. E. Banks, H. Sutcliffe, Англ. пат. 979428 (1965); С. А., **62**, 11934 (1965).  
292. E. L. Martin, Ам. пат. 2396713 (1946); С. А., **40**, 3936 (1946).  
293. E. L. Martin, Ам. пат. 2409948 (1946); С. А., **41**, 4005 (1947).  
294. V. L. Folt, Ам. пат. 2460573 (1949); С. А., **43**, 2818 (1949).  
295. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, М. К. Асамов, Узб. хим. журн., **12**, № 4, 56 (1968).  
296. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Х. Юлдашева, Там же, **11**, № 2, 27 (1967).  
297. R. O. Osborn, Пат. ФРГ 1238204 (1957); С. А., **67**, 65153 (1967).  
298. J. R. Semancik, W. A. Gallup, Ам. пат. 3325344 (1967); С. А., **67**, 65029 (1967).  
299. D. Sianesi, G. Saporicchio, Франц. пат. 1478785 (1967); С. А., **67**, 109161 (1967).