

УДК 541.6 : 541.361.1

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. И. Володина, А. И. Тарасов и С. С. Спасский

Обзор посвящен обсуждению достижений в области теории образования аллиловых полимеров и их практического использования.

Ограниченный интерес к аллиловым полимерам, имевший место до недавнего времени, объясняется тем, что при обычном свободнорадикальном иницировании аллиловые соединения полимеризуются с трудом и дают полимеры с низким молекулярным весом. Главной причиной, приводящей к получению полимеров с низким молекулярным весом, является деградиционная передача цепи на мономер, в результате которой происходит обрыв кинетической цепи. Свойством деградиционной передачи цепи является постоянство  $dM/dP$ , т. е. сохранение линейного соотношения между количеством разрушившейся перекиси и заподимеризованным мономером. Наряду с деградиционной передачей цепи аллиловым мономерам свойственна эффективная передача цепи, которая зависит от строения мономера.

Для полимеризации диаллиловых соединений характерен циклолинейный механизм, ведущий к образованию макромолекул с чередующимися циклическими и линейными звеньями.

В реакции сополимеризации участие аллиловых мономеров определяется их малой активностью по сравнению с большинством виниловых мономеров. Химическое строение аллиловых мономеров, как правило, не оказывает существенного влияния на их активность.

В последние годы полимеры на основе аллиловых мономеров находят большое применение в технике. При сополимеризации с другими мономерами и полимерами получены материалы, обладающие механической прочностью, термо- и хемостойкостью, хорошими изоляционными и адгезионными свойствами. Используются в качестве волокон, пленок, покрытий, оптических стекол, связующих для армированных пластиков и т. д.

Библиография — 386 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	276
II. Закономерности аллиловой полимеризации	277
III. Полимеризация различных классов аллиловых соединений	285

## I. ВВЕДЕНИЕ

Аллиловые полимеры получают реакцией полимеризации и сополимеризации аллиловых соединений, для которых характерно наличие аллильной группы  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ . Своим названием эти соединения обязаны главной составляющей эфирного масла чеснока — диаллилсульфиду.

В последние годы интерес к аллиловым смолам возрос благодаря их исключительным физическим и электрическим свойствам. Они находят широкое применение в электронной и электротехнической промышленности (изоляторы, соединительные муфты, герметизированные корпуса и др.)<sup>1</sup>. Преполимеры диаллилфталата и диаллилизофталата являются термостойкими смолами, обладающими термо- и хемостойкостью с исключительными изоляционными свойствами, а изделия из них — стабильностью размеров<sup>2</sup>.

Армированные материалы на основе этих смол характеризуются стабильностью механической прочности при длительной работе в широком диапазоне температур и влажности<sup>3</sup>.

Большую перспективу развития имеют фосфорсодержащие аллиловые полимеры, которые используются в качестве огнестойких материалов<sup>4</sup>.

Аллиловые мономеры применяют в покрытиях, а сополимеры на их основе — для улучшения термостабильности и абразивоустойчивости отдельных материалов.

Такой большой круг использования аллиловых полимеров объясняет интерес к ним. Однако большой научный материал и практический опыт, накопленный за последние годы, не нашел отражения в советской обзорной или монографической литературе. За рубежом такие материалы также немногочисленны<sup>1, 5, 6</sup>.

## II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛЛИЛОВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Для полимеризации аллиловых соединений используют все известные способы инициирования. Однако эффективность иницирующих начал неодинакова. В присутствии инициаторов свободнорадикального типа аллиловые соединения полимеризуются с трудом и дают полимеры с малым выходом и низким молекулярным весом<sup>7</sup>. Это в меньшей степени относится к диаллиловым соединениям, которые образуют трехмерные структуры даже при относительно низких степенях превращения.

Более эффективны катализаторы ионного типа. В их присутствии некоторые аллиловые соединения образуют полимеры с очень высокими молекулярными весами.

Использование гамма-излучения также дает возможность получать аллиловые полимеры с большим молекулярным весом. Причем для некоторых аллиловых мономеров это — единственный способ получения их полимеров.

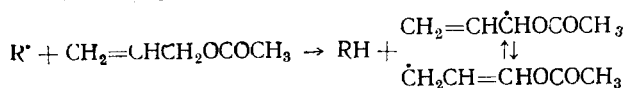
### 1. Радикальная полимеризация

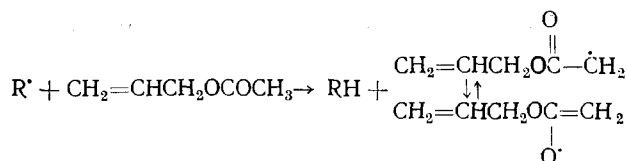
Для свободнорадикальной полимеризации аллиловых и виниловых мономеров характерны одинаковые элементарные акты, однако в первом случае передача цепи с растущего радикала на мономер приводит не только к обрыву растущего радикала, но и к прекращению цепной реакции.

Изучению механизма и кинетики радикальной полимеризации аллиловых соединений посвящены работы Бартлета, Гейлорда, Эйриха, Уолинга и др.<sup>4, 8-28</sup>.

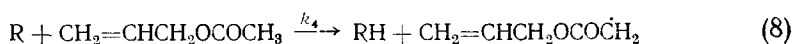
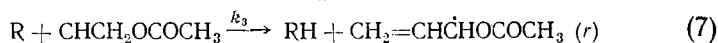
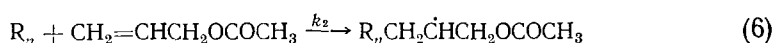
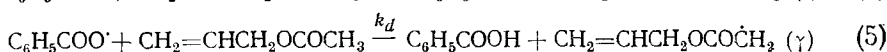
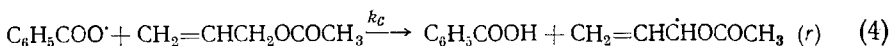
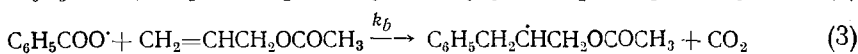
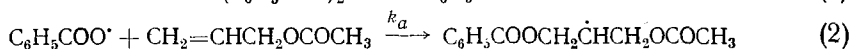
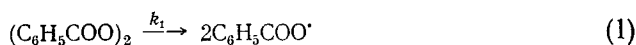
При проведении радикальной полимеризации аллиловых мономеров наиболее часто в качестве инициатора используют перекись бензоила. Гейлорд, Нозаки и др.<sup>23-25</sup> показали, что распад перекиси бензоила в аллиловом спирте, бромистом аллиле и сложных аллиловых эфирах является реакцией первого порядка, константа скорости которой увеличивается с увеличением первоначальной концентрации перекиси. Скорость распада перекиси бензоила в сложных аллиловых эфирах не одинакова и уменьшается в ряду: аллилтриметилацетат > аллилпропионат > аллил-ацетат > аллилэтилкарбонат.

При иницировании полимеризации аллилацетата перекисью бензоила возможно образование двух типов радикалов, которые не способны продолжать цепь, потому что они стабилизированы сопряжением<sup>13</sup>





Основываясь на этом, Бартлетт и Альтшуль<sup>13</sup> предложили схему радикальной полимеризации аллиловых мономеров и определили, что отношение расхода мономера к количеству распавшейся перекиси бензоила величина постоянная. Это открытие явилось важной вехой в развитии теории радикальной полимеризации аллиловых соединений. Позднее Гейлорд и Эйрих<sup>25</sup> дали более полную схему полимеризации на примере аллилацетата

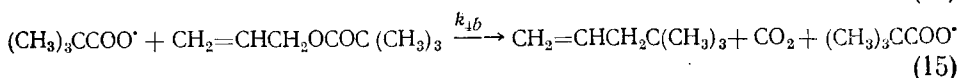
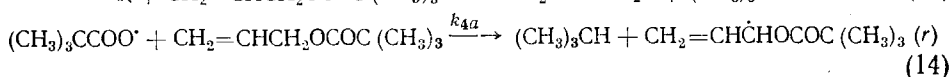
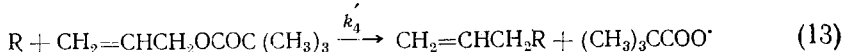
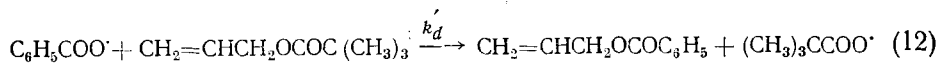


Кинетическая обработка этой схемы дала выражение, являющееся по существу подтверждением вывода Бартлетта и Альтшулля

$$\frac{dM}{dP} = 2 \left[ 1 + \frac{(k_2 + k_3 + k_4)(k_a + k_b)}{k^0(k_3 + k_4)} \right] = \text{const},$$

где  $k^0 = k_a + k_b + k_c + k_d$ .

При изучении полимеризации аллилтриметилацетата авторы данной схемы обнаружили, а другие исследователи подтвердили<sup>11, 14, 26, 28</sup>, что на кинетику полимеризации некоторых аллиловых мономеров оказывает существенное влияние реакция радикального замещения. В связи с этим Гейлорд и Эйрих<sup>25</sup> сделали дополнения в кинетической схеме, которые заключаются в замене реакций (5), (8), (10), (11) на другие, соответствующие механизму радикального замещения.



В стационарном состоянии

$$\frac{dM}{dP} = \frac{2}{k_0} \left[ (k_a + k_b + k_c) + \frac{(k_2 + k_3)(k_a + k_b)}{k_3 + k_4'} + k^* \right] = \text{const},$$

где

$$k^* = k_d' + \frac{k_4'(k_a + k_b)}{k_3 + k_4'}.$$

Вероятно, обе схемы имеют право на самостоятельное существование, так как описывают отличающиеся механизмы аллиловой полимеризации.

Главным выводом из предложенных схем является постоянство  $dM/dP$ , т. е. сохранение линейного соотношения между количеством разложившейся перекиси бензоила и заподимеризованным мономером. Это значит, что при полимеризации аллиловых мономеров скорости роста и обрыва цепи близки. Такая скорость обрыва цепи объясняется передачей цепи мономеру, в результате чего образуются радикалы, стабилизированные сопряжением и не способные продолжать цепь. Такая передача цепи называется деградационной, а постоянство  $dM/dP$  является ее свойством.

Существование деградационной передачи цепи было экспериментально доказано Бартлеттом и Тейтом<sup>19</sup> при проведении полимеризации дейтерийзамещенного аллилацетата  $\text{CH}_2=\text{CHCD}_2\text{OCOCN}_3$ .

При замене обычного водорода на дейтерий в аллилацетате скорость полимеризации возрастает с 1,95 до 2,89 раз по сравнению с незамещенным аллилацетатом. Молекулярный вес дейтерированного полимера увеличивается в 2,38 раза. С другой стороны, известно, что скорость отрыва водорода в реакции радикального замещения примерно в 3 раза больше, чем дейтерия. На этом основании можно утверждать, что обрыв цепи происходит в результате взаимодействия растущего полимерного радикала с мономером.

Характерная аллиловая полимеризация наблюдается даже тогда, когда  $\alpha$ -метильная группа располагается в боковой цепи мономера. Так, изопропенилацетат при полимеризации с перекисью бензоила дает полимер с низким молекулярным весом<sup>22</sup>.

Наряду с деградационной передачей цепи при полимеризации аллиловых мономеров существует эффективная передача цепи, когда аллиловые радикалы способны присоединять мономеры, и таким образом продолжать цепную реакцию<sup>10, 11, 14, 15, 25, 26</sup>. Сакурада и Такахаши<sup>15</sup> предложили кинетическую схему с учетом эффективной передачи цепи и вывели уравнение для количественного определения деградационной передачи цепи с учетом эффективной:

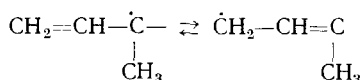
$$\frac{k_D}{k_D + k_T} = \frac{2\overline{DP}}{\left[ \frac{dM}{dP} \right]_0 + 2}$$

где  $k_D$  и  $k_T$  — константы скорости деградационной и эффективной передачи цепи растущего полимерного радикала на аллиловый мономер,  $\overline{DP}$  — средняя степень полимеризации.

Величина  $\frac{k_D}{k_D + k_T}$  среди аллиловых эфиров уменьшается в ряду:

аллилэтиловый эфир > аллилкарбонат > аллилацетат > аллилпропионат > аллилтриметилацетат > аллиллаурат > аллилбензоат > аллилхлорацетат.

При полимеризации первых трех сложных аллиловых эфиров  $\sim 50\%$  реакций передачи цепи являются эффективными. Более эффективная передача цепи в аллилхлориде и аллилхлорацетате ( $65\text{--}86\%$ ) — результат образования галогенсодержащих реакционноспособных радикалов:  $\text{CH}_2=\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCl}$  и  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSO}\dot{\text{C}}\text{HCl}$ . Гейлорд <sup>11</sup> при полимеризации аллилацетата обнаружил, что доля реакций эффективной передачи цепи составляет всего  $24\%$ . Это объясняется тем, что в аллилацетате из двух резонансных структур аллиловых радикалов  $\text{CH}_2=\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H} \rightleftharpoons \dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  — более стабилен вторичный радикал (левый), а в металлиацетате благодаря электронодонорной метильной группе из радикалов



более устойчив первичный (правый). Так как первичный радикал более реакционноспособен, чем вторичный, он лучше участвует в эффективной передаче цепи, которая в этом случае составляет  $86\%$ .

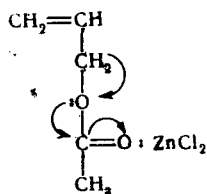
Уоллинг и сотр. <sup>17, 18</sup> показали, что деградационную передачу цепи можно существенно подавить полимеризацией аллиловых мономеров под давлением. При изменении давления с 1 до 8 атм общая скорость полимеризации увеличивается в 5 раз. Средняя степень полимеризации также возрастает, а скорость обрыва цепи уменьшается.

Это свидетельствует о том, что кинетическая цепь удлиняется, а передача цепи на мономер становится в меньшей мере деградационной.

## 2. Комплексно-радикальная полимеризация

В ряде работ <sup>29-31</sup> обращено внимание на ускорение радикальной полимеризации некоторых виниловых соединений в присутствии координационно-ненасыщенных галогенидов металлов  $\text{LiCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и др. Такой тип полимеризации предложено называть комплексно-радикальным <sup>32</sup>. Аналогичное ускорение наблюдается при полимеризации и сополимеризации аллиловых мономеров <sup>32-34</sup>. Из экспериментальных данных этих работ следует, что галогениды металлов образуют комплексы с функциональными группами мономеров. В комплексе аллилацетат —  $\text{ZnCl}_2$  связь в основном осуществляется через группу  $\text{C}=\text{O}$ , что приводит к

смещению электронной плотности по всей группе  $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ . Структуру комплекса аллилацетат —  $\text{ZnCl}_2$  можно изобразить следующим образом:



Исходя из этой схемы трудно объяснить изменение активности двойной связи мономера или активности радикалов роста цепи под влиянием  $\text{ZnCl}_2$ . Кроме того, возрастание скорости роста цепи при других равных условиях должно приводить к увеличению длины цепи, что на опыте не наблюдается. Увеличение скорости полимеризации может быть

связано с уменьшением вероятности деградиционной передачи цепи закомплексованных молекул мономера. Другим возможным объяснением увеличения скорости является активация закомплексованного аллильного радикала, благодаря чему он становится способным раскрывать двойные связи молекул мономера, т. е. деградиционная передача цепи превращается в эффективную.

Условия роста цепи могут создаваться за счет того, что в системе мономер —  $\text{ZnCl}_2$ , особенно при высокой концентрации комплексообразователя, возникает ближний порядок, как в лабильных заготовках<sup>32</sup>. Не исключено, что особенности полимеризации аллиловых мономеров объясняются одновременным действием всех этих факторов. Таким образом, под влиянием комплексообразователя наблюдается существенное изменение характера аллиловой полимеризации. Это открывает широкие возможности для управления процессами полимеризации, инициируемыми радикальными возбудителями.

### 3. Радиационная полимеризация

Радиационная полимеризация — один из самых перспективных способов получения аллиловых полимеров с высокими молекулярными весами. Изучению механизма и кинетики полимеризации посвящены работы Долматова, Полака и др.<sup>35–38</sup>. Механизм радиационной аллиловой полимеризации в основном может быть описан радикальной схемой<sup>39–44</sup>.

Кинетическая схема учитывает инициирование цепи радикалами, полученными при радиолизе мономера, полимера и растворителя. Рост цепи идет через мономер и полимер, а обрыв — в основном в результате деградиционной передачи цепи на мономер — с образованием аллильного радикала, не способного продолжать цепь.

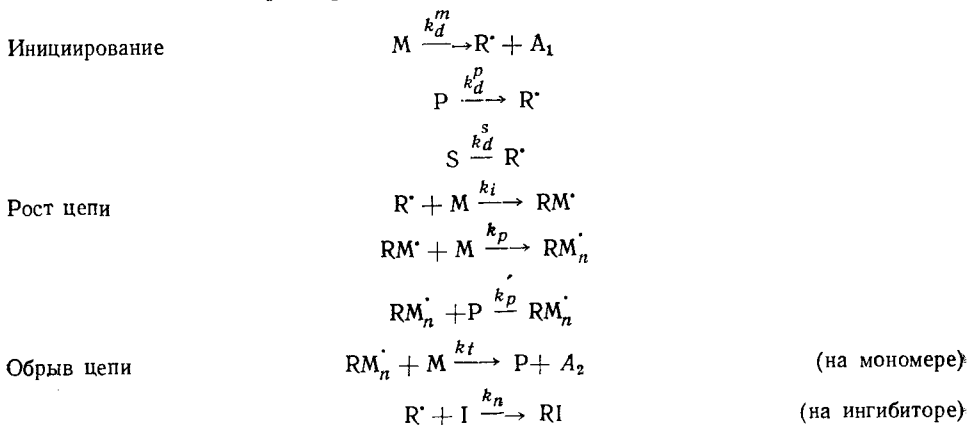
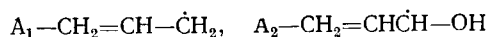
При анализе этой схемы Долматовым<sup>38</sup> вводятся следующие упрощающие допущения:

1. Реакционная способность радикалов, образующихся при радиолизе мономера, полимера и растворителя, одинакова.

2. Общая скорость реакции радиолиза аддитивно складывается из скорости радиолиза мономера, полимера и растворителя.

*Схема полимеризации*

М — мономер, Р — полимер, S — растворитель, I — ингибитор.



Радиолиз аллилового спирта в массе<sup>39</sup> и в водном растворе<sup>40</sup>, а также радиолиз других аллиловых производных происходит преимущест-

венно по связи  $\text{AlI}-\text{X}$  с образованием аллильного радикала строения  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ , обозначенного  $\text{A}_1$ . В случае аллилового спирта инициировать полимеризацию будет радикал  $\text{OH}\cdot$ , так как он более эффективно присоединяется к двойной связи аллилового спирта, чем отрывает подвижный атом водорода  $\alpha$ -метильной группы<sup>41</sup>. При обрыве цепи образуется аллильный радикал строения  $\text{CH}_2=\text{CHCHONH}$ , обозначенный  $\text{A}_2$ .

Аллильные радикалы  $\text{A}_1$  и  $\text{A}_2$  при рекомбинации образуют некоторое количество молекул аллиловых димеров, участие которых в росте цепи приведет к образованию реакционноспособного полимера, содержащего аллильную двойную связь. Концентрация таких диаллиловых молекул находится в прямой зависимости от длины кинетической цепи.

Кинетическая схема при полимеризации в массе решается методом стационарного состояния с учетом изменения объема системы в результате усадки. Из обычной системы уравнений, дополненной уравнением усадки, определяют значение скорости конверсии в массе:

$$\frac{dW}{dt} = 100\% \frac{k_p J}{k_t} \cdot \frac{k_d^m n + k_d^p p}{n_0},$$

где  $J$  — мощность дозы облучения,  $n_0$  и  $n$  — количество молей мономера до облучения и в момент времени  $t$ ,  $p$  — количество молей полимера в мономерных единицах.

Зависимость выхода полимера от времени облучения линейна<sup>35</sup>, в результате чего скорость конверсии на начальном участке равна скорости конверсии на любом другом. Это может быть в том случае, если  $k_p^m = k_d^p$ .

Равенство констант скоростей реакций радиолиза мономера и полимера означает равенство величин радиохимических выходов соответствующих радикалов. Таким образом, скорость конверсии записывается в виде

$$\frac{dW}{dt} = 100\% \frac{k_d^m k_p}{k_t} J$$

т. е. скорость конверсии постоянна, не зависит от выхода полимера и прямо пропорциональна мощности дозы облучения.

Степень полимеризации аллиловых мономеров растет с выходом полимера. Если инициирование действительно идет только через оксидрадикал, то на начальной стадии степень полимеризации должна быть равна степени полимеризации аллилового спирта при инициировании пере-

кисью водорода  $\sim 5-10$ . Действительно, при  $52,5^\circ$   $\frac{k_p}{k_t} = 10,2$ , а из<sup>36</sup>

видно, что предельное число вязкости почти не меняется до 80% конверсии. При этой же конверсии начинается образование полимера со средней степенью полимеризации выше 340. Участие олигомера в полимеризации приводит к разветвленному полимеру, что находит свое выражение в низкой величине предельного числа вязкости и в большой величине постоянной Хаггинса<sup>36</sup>.

#### 4. Ионная полимеризация

Для ионной полимеризации аллиловых соединений используют катализаторы Фриделя — Крафтса и Циглера — Натта<sup>45-61</sup>. Скорость полимеризации на катализаторах этого типа в значительной степени зависит

от строения аллилового соединения. Однако до настоящего времени не установлено четкой корреляции между строением и полимеризационной способностью аллиловых полимеров.

При полимеризации аллилбензола и аллилциклогексана<sup>48</sup> на окисно-хромовых катализаторах обнаружено, что скорость реакции полимеризации растет при замене бензольного кольца на нафтенное. Это объясняется тем, что у аллилциклогексана аллиловый радикал адсорбируется на поверхности катализатора при ориентации основной плоскости циклогексанового кольца параллельно поверхности, а у аллилбензола происходит вытеснение аллилового радикала с поверхности катализатора.

Адсорбция аллилбензола примерно в 3 раза превышает адсорбцию аллилциклогексана. Поэтому возможно, что прочная адсорбция бензольного кольца при вытеснении аллильной группы с поверхности затрудняет взаимодействие электронов двойной связи мономера с электронными орбитами катализатора. Это может явиться причиной инертности окисно-хромового катализатора. Полимеризацию аллилциклогексана можно объяснить плоским расположением молекул на поверхности окисно-хромового катализатора.

Полимеризация аллиловых эфиров аллилзамещенных фенолов на катализаторах Фриделя — Крафца<sup>59–61</sup> идет только по эфирной аллиловой группе, боковые же аллильные группы не полимеризуются. Поэтому сначала получают термопластичные смолы, которые превращаются в термореактивные в присутствии перекиси бензоила в результате сшивки по аллильным боковым группам. При полимеризации аллил-акрилата, аллилметакрилата, аллилхлорида, аллилбензола<sup>46, 47, 49, 51, 52, 54</sup> использовались катализаторы Циглера — Натта.

По мнению Д'Алелио<sup>46</sup>, решающую роль при полимеризации аллилбензола на этих катализаторах играет содержание в смеси катионного компонента  $TiCl_4$ . Оптимальным является соотношение триэтилоалюминий : четыреххлористый титан = 1 : 1. С увеличением этого соотношения преобладающей становится реакция изомеризации аллилбензола в пропенилбензол. Кроме соотношения  $AlR_3/TiCl_4$  при полимеризации на катализаторах Циглера — Натта существенную роль играют полярность и поляризуемость мономера, пространственные факторы и др.

При полимеризации диметилдиаллилсилана и метилфенилдиаллилсилана<sup>55</sup> на катализаторах Циглера — Натта в *n*-гептане были получены твердые каучукоподобные продукты, растворимые в бензоле при комнатной температуре. Эти полимеры содержали остаточную ненасыщенность (12—40%). Наименьшую ненасыщенность имели полимеры, полученные при соотношении  $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4 > 1$ .

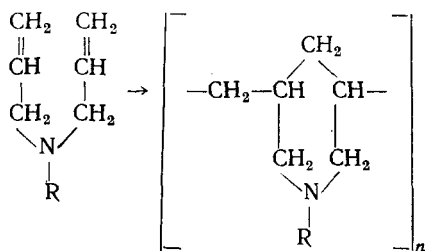
## 5. Циклополимеризация

Особенностью полимеризации аллиловых мономеров является циклический механизм полимеризации, который впервые изучил Батлер<sup>62</sup>. Циклополимеризация (чередующаяся внутри- и межмолекулярная полимеризация) применима к широкому кругу мономеров при использовании в определенных условиях известных каталитических систем<sup>42, 62–79</sup>. Циклолинейные полимеры получают, главным образом, при полимеризации диаллиловых соединений. Это согласуется с утверждением Батлера<sup>78</sup>, что основным типом роста цепи при полимеризации симметричных 1,6-диенов является циклизация, в результате которой образуется незначительное количество поперечных, а также остаточных двойных связей. Симметричные 1,5-диены полимеризуются аналогичным обра-



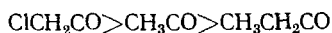
зом<sup>80</sup>. Батлер<sup>63</sup> объясняет склонность к циклополимеризации тем, что этот процесс протекает с меньшими затратами энергии, чем межмолекулярный рост цепи. Менее энергоемкий путь может быть обусловлен электронным взаимодействием между двойными связями 1,6-диена или между реакционными центрами, образовавшимися при действии инициатора и внутримолекулярной двойной связью.

Мацюян с сотр.<sup>65</sup> изучали способность N-замещенных третичных диаллиламинов и диаллиламидов к циклической полимеризации в зависимости от природы заместителя. При введении к азоту диаллиламина полярных заместителей, содержащих отрицательные группы, N-замещенные диаллиламины проявляют способность к реакции полимеризации в присутствии свободнорадикальных инициаторов с образованием пиперидиновых циклов в главной цепи:

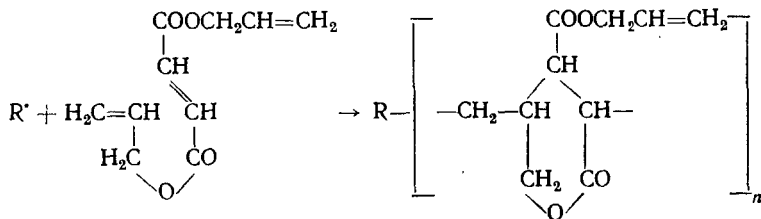


Это связано с поляризуемостью аллильных групп, вызванной смещением электронной плотности ( $\pi$ -электронов) двойной связи под влиянием электроноакцепторного заместителя.

Интересно отметить, что способны полимеризоваться лишь те замещенные диаллиламины, у которых электроноакцепторные заместители  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{SO}_2$  непосредственно связаны с азотом. Увеличение электронооттягивающего действия заместителя способствует полимеризации. Например, для N,N-диаллиламидов влияние заместителей можно расположить в следующий ряд:



Исследованиями Арбузовой с сотр.<sup>81-83</sup> показано, что циклолинейные полимеры получают не только при взаимодействии между двумя аллиловыми группами, но также и между аллиловой и маленовой, если их конформация в молекуле благоприятна для образования пяти- и шестичленного циклов:



Циклизация при взаимодействии двух аллиловых групп с образованием 10- или 11-членного кольца менее вероятна вследствие наличия конформационных причин, например внутреннего пространственного заполнения, препятствующего замыканию циклов.

## 6. Сополимеризация

Характер участия аллиловых мономеров в реакции сополимеризации определяется их малой активностью по сравнению с большинством виниловых мономеров. Анализ данных об относительных активностях мономеров при сополимеризации показывает, что в громадном большинстве случаев константы сополимеризации аллиловых мономеров равны нулю, либо существенно меньше константы виниловых мономеров. Вследствие этого аллиловые мономеры входят в сополимер только в виде единичных звеньев и, таким образом, в сополимере не может содержаться аллилового мономера более 50 мол. %. Лишь при сополимеризации с малоактивными виниловыми соединениями (винилацетат, малеиновый ангидрид) аллиловые мономеры проявляют достаточно высокую активность. При сополимеризации диаллилфенилфосфоната с лаурилметакрилатом при 140° отмечено влияние состава мономерной смеси на относительные активности. При содержании в смеси 39—92 мол. % лаурилметакрилата ( $M_1$ )  $r_1 = 6,30 \pm 0,30$  и  $r_2 = 0,002 \pm 0,3$ , а при 27—46 мол. %  $r_1 = 3,80 \pm 0,40$  и  $r_2 = -0,21 \pm 0,02$ . Предполагается, что этот факт, а также значительная отрицательная величина  $r_2$  могут быть объяснены влиянием на скорость сополимеризации предпоследнего члена цепи, когда им является аллиловый мономер.

Сополимеры аллиловых мономеров с ненасыщенными соединениями имеют широкое практическое значение. Подробно этот вопрос будет рассмотрен ниже.

В заключение этого раздела необходимо отметить следующее. Если судить по константам сополимеризации, химическое строение аллиловых мономеров не влияет на их активность. Однако этот вывод, вероятно, не бесспорен. Все исследователи, изучавшие сополимеризацию аллиловых и виниловых мономеров, рассчитывают константы по дифференциальному или интегральному уравнениям состава сополимеров, учитывающим только те элементарные акты, которые ведут к росту, но не к обрыву цепи. Для сополимеризации виниловых мономеров это допущение в какой-то степени оправдано. Однако при сополимеризации аллиловых мономеров константа скорости обрыва цепи настолько велика, что, вероятно, сопоставима с константой роста цепи; поэтому при расчете соотношения истинных констант роста цепи ее необходимо учитывать. В литературе этот вопрос не нашел отражения и ждет своего решения. Только после этого можно будет однозначно судить об активности аллиловых мономеров и ее зависимости от их химического строения.

## III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ АЛЛИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1. Полимеризация простых аллиловых эфиров

Аллиловые эфиры  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$  были изучены задолго до их применения в полимерной химии. В 1944 г. Николс и Яновски<sup>84, 85</sup> обнаружили, что простые аллиловые эфиры при выдержке их на воздухе дают неплавкие и нерастворимые смолы.

С этого времени начинается интенсивное изучение полимеризации и сополимеризации простых аллиловых эфиров и использование их в различных отраслях промышленности в качестве клеев, покрытий для дерева, стекла, металла, ткани, в качестве формованных изделий, обладающих исключительной механической прочностью, абразивоустойчивостью,

хемо- и термостойкостью, устойчивостью к действию растворителей и света.

Аллиловые эфиры многоатомных спиртов полимеризуются при действии кислорода при высоких температурах <sup>84, 86-90</sup>. С течением полимеризации растворимость полимеров в ацетоне уменьшается, а их вязкость увеличивается.

Продолжительное нагревание полимеров в присутствии кислорода приводит к получению нерастворимых неплавких смол. Ранние попытки полимеризовать простые аллиловые эфиры в присутствии 5% перекиси бензоила были безуспешными <sup>84</sup>. Желатинизация наступала только при добавлении 15% перекиси бензоила.

В более поздних работах <sup>91, 92</sup> сообщается о получении полимеров простых аллиловых эфиров, инициируемых перекисными катализаторами. При блочной полимеризации диаллиловых эфиров триметилпропана с перекисными инициаторами получают прозрачные, бесцветные, твердые термореактивные смолы, нерастворимые в большинстве органических растворителей. Способность простых аллиловых эфиров полимеризоваться до получения термореактивных смол, стойких к действию растворителей, масел, повышенных температур, и их совмещаемость с большим числом смол и пластификаторов позволяют использовать их в производстве смол, обладающих большой жесткостью <sup>93-95</sup>, а также в качестве декоративных покрытий <sup>86, 96</sup>.

Простые аллиловые эфиры хорошо сополимеризуются с другими мономерами в присутствии перекиси бензоила. О сополимеризации этил- и бутилаллиловых эфиров с винилацетатом сообщили Сакурадо и Такахаши <sup>97</sup>. Получены сополимеры на основе аллилглицидилового эфира с винилацетатом в бензоле при 75° <sup>98</sup>. Аллилтрифторэтиловый эфир был сополимеризован с малеиновым ангидридом при 70° в присутствии перекиси бензоила <sup>99</sup>. Триаллиловый эфир глицерина и другие простые аллиловые эфиры многоатомных спиртов сополимеризовались с винилхлоридом в автоклаве при 51° методом суспензионной полимеризации <sup>100</sup>.

Бриттон и Дэвис <sup>101</sup> приготовили сополимеры винилхлорида и эпокси- и гидроксипалкилаллиловых эфиров. При совместной полимеризации винилхлорида с простыми диаллиловыми эфирами Лосев <sup>102</sup> в качестве катализатора применял  $\text{BF}_3$  совместно с перекисью бензоила.

Фишер <sup>103</sup> также сообщил об использовании  $\text{BF}_3$  в качестве инициатора при сополимеризации аллилглицидилового эфира с малеиновым ангидридом. Образующуюся смолу отверждают затем при 110° в течение 48—144 часов в присутствии перекиси бензоила. Соплимеры могут быть использованы в качестве связующих для армированных пластиков и пленкообразующих, которые устойчивы до 260°. Соплимеры простых аллиловых эфиров с винилацетатом, винилхлоридом, винилиденхлоридом, стиролом, акрилонитрилом, бутадиеном, акриловыми эфирами нашли широкое применение.

Свойства типичных сополимеров простых аллиловых эфиров с другими мономерами даны в табл. 1.

Хотя сополимеризация простых аллиловых эфиров изучена еще недостаточно, однако использование аллиловых соединений, содержащих другие функциональные группы (гидрокси-, эпокси-, этиленовые) приобретают большое значение. Даже небольшие добавки простых аллиловых эфиров к другим мономерам дают значительное улучшение физико-механических свойств полимеров.

Бифункциональные аллиловые мономеры используют для модификации существующих полимеров. Они позволяют получать сополимеры

ТАБЛИЦА 1

## Сополимеры простых алиловых эфиров и их свойства

Мономер	Сомономер	Применение сополимеров
Аллилоксиэтан	Акрилонитрил	Пленки и волокна с хорошей красящей восприимчивостью
Аллилпентаэритрит	Акрилонитрил	Загуститель неполярных растворителей
Аллилглицидиловый эфир	Винилацетат	Поверхностное покрытие
Аллилкрахмал	Стирол	Поверхностное покрытие
Этиленгликольдиалиловый эфир	Винилхлорид	Изоляция проводов в кабелях
Триалиловый эфир глицерина	Винилхлорид	То же
2-Хлоралиловый эфир	Метилметакрилат Бутилметакрилат	Термоотверждаемые покрытия для электрических приборов, автомобилей, наружной металлической обшивки
Моноалиловый эфир глицерина	Метилметакрилат Бутилметакрилат	То же

с улучшенным сопротивлением истиранию, устойчивостью к свету и растворителям.

Ценные полимерные материалы получены при сополимеризации ненасыщенных малеиновых олигоэфиров с простыми эфирами<sup>104-115</sup>. Такие композиции быстро отверждаются на воздухе при комнатной температуре. Получаются светлые пленки с хорошим ударным сопротивлением, хемостойкостью, устойчивостью к истиранию. Физические и химические свойства сополимеров позволяют использовать их также в литевых композициях, в слоистых пластиках и в качестве форм для отливок. Сополимеры ненасыщенных олигоэфиров с диаллилфталатом, простыми алиловыми эфирами глицерина, крахмала используются<sup>116</sup> в качестве клеев и связующих агентов в наждачной бумаге. Алиловые эфиры многоатомных спиртов (триметилпропана, пентаэритрита, глицерина) в качестве компонентов с ненасыщенными олигоэфирами дают сополимеры с исключительной водостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами<sup>110, 114, 115</sup>.

В последнее время большое внимание уделяется ненасыщенным алиловым олигоэфирам и их сополимерам. Ненасыщенные алиловые олигоэфиры с алиловой связью в боковой цепи получаются в результате реакции взаимодействия неполных алиловых эфиров многоатомных спиртов, таких, как аллилглицериновый, аллилглицидиловый с двухосновными кислотами или их ангидридами<sup>117-125</sup>.

Такие олигоэфиры превращаются в нерастворимые и неплавкие полимеры в результате обработки их нафтенатом кобальта в присутствии воздуха при комнатной или повышенной температуре<sup>108, 111, 112, 123, 125</sup>. Однако гомополимеры алиловых олигоэфиров практического значения не нашли.

Сорокин и Гершанова<sup>106</sup> изучали сополимеризацию ненасыщенных алиловых олигоэфиров с аллилглицидиловым эфиром. Олигоэфиры они синтезировали из аллилглицидилового эфира и двухосновных кислот (малеиновая, фталевая и адипиновая). Сополимеризацию проводили в присутствии окислительно-восстановительных и перекисных инициаторов. Авторы отмечают, что лаковые композиции на основе олигоэфиров, полученных из малеиновой кислоты и аллилглицидилового эфира, отверждаются при комнатной температуре и обладают достаточно высокими

показателями по твердости и степени отверждения. При этом частичная замена малеиновой кислоты на адипиновую или фталевую в олигоэфире снижает скорость отверждения лаковых композиций.

При помощи ИК-спектроскопии установлено, что наряду с реакцией сополимеризации по двойным связям наблюдается взаимодействие глицидных групп аллилглицидилового эфира с концевыми карбоксильными или гидроксильными группами олигоэфира.

Исследуя смешанные аллилово-малеиновые олигоэфиры, Дженкинс с сотр.<sup>107</sup> показали, что увеличение содержания аллильных групп в олигоэфире снижает максимальный молекулярный вес олигоэфира, который может быть получен без желатинизации. Тем самым определяется предельная функциональность по аллиловым группам. Для олигоэфира, полученного из пропиленгликоля, аллилглицеринового эфира и эквимольных количеств малеиновой и фталевой кислот, она равняется 4. При содержании малеиновой кислоты менее 25 мол.% от общего содержания кислот желатинизация не наблюдалась и оказывалось возможным получать олигоэфиры с высоким молекулярным весом.

В полиэфирных лаках в качестве аллилового компонента авторы использовали также нелетучие полимеризационноспособные соединения диаллилового эфира глицерина и диаллилглицеринового эфира уксусной, адипиновой и пиромеллитовой кислот.

В публикациях Тарасова с сотр.<sup>117–120, 126–128</sup> и других<sup>124</sup> описывается сополимеризация аллиловых олигоэфиров с малеиновофумаровыми олигоэфирами. Получены<sup>117</sup> сополимеры с высокими физико-механическими свойствами, которые могут быть использованы в качестве связующих для армированных пластиков. В работе<sup>129</sup> показано, что полиаллилглицеринфталатадипат не полимеризуется в присутствии 2% перекиси бензоила даже при 150°. Добавление небольших количеств фумарового олигоэфира (~10%) приводит к образованию сополимера уже при 80°. Участие аллиловых групп в реакции сополимеризации доказано тем, что продукт не растворяется в органических растворителях. Кроме того, при бромировании продуктов щелочного гидролиза сополимеров обнаруживается лишь часть из исходных фумаровых и аллиловых двойных связей.

## 2. Полимеризация сложных аллиловых эфиров

Аллиловые эфиры моно- и дикарбоновых кислот впервые были получены в 1885 г. Зининым<sup>130</sup> обменной реакцией серебряных солей жирных кислот с иодистым аллилом. До 1940 г. не было данных о применении сложных аллиловых эфиров, так как аллиловый спирт не был доступным сырьем. Полимеризация сложных аллиловых эфиров начинает приобретать практическое значение с 1941—1942 гг. Аллиловые эфиры карбоновых кислот в полимерной химии используются в двух направлениях: 1) как мономерные добавки к полимерам; 2) как частично заполимеризованные термоотверждаемые смолы (преполимеры).

Полимеры сложных аллиловых эфиров находят применение там, где необходимы следующие свойства: хемостойкость, особенно к окисляющим агентам, исключительно малые диэлектрические потери, малое влагопоглощение, медленная сшивка после плавления, сопротивление к изнашиванию, термостойкость.

Наиболее часто используются аллиловые эфиры фталевой, изофталевой, малеиновой, фумаровой, янтарной, дигликолевой, итаконовой, уксусной и других кислот<sup>131–237</sup>.

Сложные алиловые эфиры могут полимеризоваться с различными иницирующими системами (с перекисями, под влиянием  $\gamma$ -облучения, с катализаторами ионной полимеризации). К наиболее распространенным и практически важным мономерам относится диаллилфталат и диаллилизофталат<sup>131–168</sup>. Кинетика реакции полимеризации диаллилфталата была изучена Оивой, Лалау-Керали и др.<sup>154–159, 168</sup>. Они показали, что остаточная ненасыщенность при полимеризации диаллилфталата в присутствии перекиси бензоила и перекиси ди-*трет*-бутила очень мало зависит от катализатора и температуры, но сильно зависит от конверсии. С увеличением конверсии остаточная ненасыщенность уменьшается.

В начальной стадии полимеризации диаллилфталата в присутствии перекисных инициаторов образуется  $\sim 43\%$  циклических структур. Строение полимера подтверждено данными ИК-спектроскопии по скорости исчезновения  $C=C$ -связей в области  $1644\text{ см}^{-1}$ <sup>165</sup>.

При полимеризации диаллилфталата очень велики продолжительность отверждения и усадка полимера<sup>132</sup>. Поэтому диаллилфталат редко используют в виде гомополимера. Вместо него получают удобный для использования легко формуемый, обладающий хорошей текучестью и быстро отверждаемый преполимер<sup>147–153</sup>. Преполимеры диаллилфталата и диаллилизофталата устойчивы при хранении, когда используются компаунды с катализаторами, разрушающимися при высоких температурах. При нагревании и давлении (при литье, получении слоистых материалов) они размягчаются, текут и сшиваются до трехмерных неразтворимых смол.

Диаллиловые эфиры фумаровой и малеиновой кислот также представляют интерес для широкого технического использования<sup>81–83, 169–183, 229</sup>. Механизм образования полимеров на основе моно- и диаллиловых эфиров малеиновой кислоты исследовали Арбузова с сотр.<sup>81–83</sup>. Они установили, что при полимеризации моноаллилмалеината и диаллилмалеината образуются пяти- и шестичленные лактонные звенья, причем с повышением температуры полимеризации содержание пятичленных циклов возрастает. Температура же полимеризации и природа инициатора не оказывают влияния на степень циклизации. У моноаллилмалеината она проходит на  $63\text{--}64\%$ , а у диаллилмалеината — практически на  $100\%$ . Полученные циклолинейные полимеры под влиянием инициаторов при дальнейшей полимеризации превращаются в трехмерные полимеры, обладающие теплостойкостью и высокой твердостью.

Полимеризация аллилакрилата и аллилметакрилата посвящены исследования Шульца, Камая, Гиндина и др.<sup>51, 54, 74, 184–209</sup>. При полимеризации аллилакрилата в растворе бензола с инициатором радикальной полимеризации получен хрупкий стеклообразный полимер, растворимый в бензоле и пиридине. Полимер не размягчается при нагревании и гидролизуеться только в расплаве  $NaOH-KOH$ . При исследовании структуры полимера было обнаружено, что  $24,2\%$  структурных единиц связано через акриловые группы,  $17,2\%$  связаны через алиловые группы, а остальные  $58,6\%$  образуют лактонные группы за счет циклополимеризации<sup>186</sup>.

Анионная полимеризация аллилакрилата дает продукт с низким молекулярным весом, довольно высокой изотактичности. В линейной полимеризации участвовали только акриловые двойные связи; алиловые связи «работали» только при сшивании, которое имело место при выдерживании полимера на воздухе<sup>51</sup>.

Аналогичные результаты получили Гиндин с сотр.<sup>185</sup> при полимеризации аллилакрилата под влиянием перекиси бензоила и УФ-лучей.

Полимеризация аллилметакрилата по сравнению с акрилатом имеет некоторые особенности. При использовании в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты аллилметакрилат полимеризовался до нерастворимого в обычных органических растворителях продукта, не содержащего циклов в цепи<sup>187</sup>. Коэн и др.<sup>236</sup> при полимеризации аллилметакрилата УФ-лучами тоже указывали, что процесс полимеризации не сопровождается циклополимеризацией. Это объясняется резонансной стабилизацией в аллиловых группах в результате деградационной передачи цепи, которая приводит к сшивке полимера.

При анионной полимеризации аллилметакрилата<sup>54</sup> образуется линейный, растворимый полимер, содержащий аллиловые группы в виде ответвлений полимерной цепи. Линейные полимеры аллилметакрилата классифицируются как «самореакционноспособные», которые дают отверждающиеся полимеры при нагревании или в присутствии радикальных инициаторов. Применение находят только сополимеры аллилметакрилата с другими мономерами.

Гомополимеризацию аллилацетата<sup>10, 18, 210–213</sup> проводили в основном в целях изучения кинетики аллиловой полимеризации, о чем сказано выше. Практического применения этот полимер не нашел, так как он имеет низкие молекулярные веса и плохие механические свойства.

Полимеры на основе диэтиленгликоля — *бис*-аллилкарбоната — светлые термоотверждаемые отливки, характеризующиеся исключительными оптическими свойствами, хорошей хемостойкостью и стойкостью к истиранию, получены с инициаторами свободнорадикальной полимеризации<sup>237</sup>. Реакция полимеризации этого мономера ингибируется воздухом, поэтому отливки получают в стеклянных пластинах, разделенных эластичными прокладками. Полимеры диэтиленгликоль-*бис*-аллилкарбоната используются в производстве оптических линз, стекол для очков, в качестве покрытий для дорогостоящих ультрафиолетовых и инфракрасных стекол<sup>6</sup>.

Наряду с использованием полимеров сложных аллиловых эфиров широкое применение в технике находят их сополимеры с мономерами и ненасыщенными олигоэфирами.

Добавление 0,01—0,3% диаллилфталатов (*o*-, *m*-, *p*-изомеров) к винилхлориду позволяет получать полимерный материал с механическими свойствами на 4—10% выше, чем у самого поливинилхлорида<sup>141</sup>. Диаллилфталаты часто используются взамен стирола в смесях с ненасыщенными олигогликольмалеинатами<sup>142</sup>. При отливке получают изделия с однородными поверхностями и значительно меньшими усадками. Диаллилфталат придает олигоэфирным смолам механическую прочность, термостойкость и улучшает их диэлектрические свойства.

При сополимеризации диаллилмалеината и диаллилфумарата с метилметакрилатом и стиролом в присутствии меркаптана и перекисей получают пресспорошки<sup>183</sup>, прессующиеся под давлением 7 кг/см<sup>2</sup>. Соплимер диаллилмалеината с 0,05—0,3% винилхлорида используется в качестве электрической изоляции<sup>180</sup>. Соплимер диаллилмалеината и трифторхлорэтилена имеет хорошие адгезионные свойства<sup>182</sup>.

Диаллилфумарат и диаллилмалеинат используются вместе со стиролом в композициях с ненасыщенными олигоэфирами, которые применяют для изготовления армированных пластиков<sup>173</sup>. Добавление диаллилфталата и диаллилмалеината к полихлорвинилу придает твердость полимерным материалам<sup>176</sup>.

Аллилакрилаты и аллилметакрилаты сополимеризуются с метилметакрилатом, винилхлоридом, акрилонитрилом, полиэтиленом и др.<sup>196–208</sup>. При сополимеризации аллилметакрилата (20%) с метилметакрилатом в

присутствии перекиси бензоила получают полимеры, обладающие более высокими температурами размягчения, чем полиметилметакрилаты<sup>200-202</sup>.

Сополимеры аллилового эфира фуриленметакриловой кислоты со стиролом, винилацетатом, акрилонитрилом, метилметакрилатом предложено использовать в качестве пластификаторов<sup>197</sup>.

Сополимеры акрилонитрила, метилметакрилата, метакриламида, модифицированные аллилметакрилатом, обладают исключительными механическими свойствами (например, сопротивление изгибу 1849 кг/см<sup>2</sup>).

Сополимеризацией аллилакрилата (1—15%) с акрилонитрилом получены прозрачные отливки<sup>207</sup>.

Аллилакрилат используют в качестве сшивающего агента при радиационном облучении полиэтилена и полипропилена<sup>209</sup>.

Сополимеризацию аллилацетата с другими мономерами<sup>6, 214-216</sup> проводили в основном для исследования механизма реакции сополимеризации и определения относительных активностей.

### 3. Полимеризация N-аллиловых производных

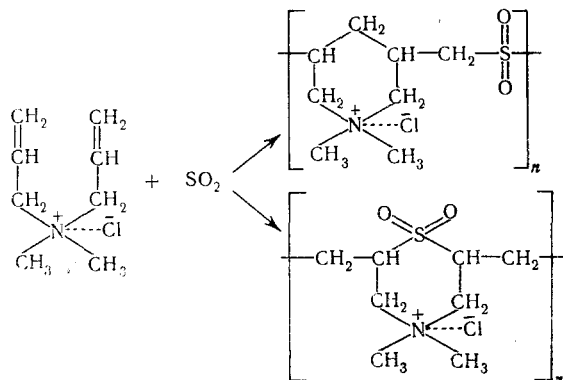
В последние годы уделяют очень большое внимание изучению полимеризации и сополимеризации N-аллиловых производных (N-замещенных диаллиламинов, диаллиламмониевых солей, N-аллиламидов, N-аллилимидов, триаллилциануратов, гексааллилмеламинов и др.)<sup>66, 238-289</sup>. Интерес к этому классу соединений вызван практической значимостью полимеров и сополимеров N-аллиловых производных (особенно на основе триаллилцианурата и триаллилизотиоцианурата).

В работах Батлера было показано, что полимеризация диаллиламмониевых солей в водном растворе в присутствии гидроперекиси *трет*.-бутила или азоинициатора приводит к образованию линейноциклических полимеров<sup>78, 79</sup>.

При полимеризации диаллил- и диаллилдиметиламмонийбромида<sup>258</sup> получается насыщенный линейный растворимый полимер с повторяющимися N-замещенными пиперидингалоидными звеньями наряду с метиленовыми группами.

Способность диаллиловых производных четвертичных аммониевых солей к радикальной полимеризации связана с поляризуемостью аллиловых групп, вызванной смещением электронной плотности  $\pi$ -электронов двойной связи под влиянием электроноакцепторного аммониевого азота. Эти мономеры в присутствии инициаторов радикальной полимеризации довольно легко сополимеризуются со стиролом, акрилонитрилом и другими мономерами.

При сополимеризации диаллиламмонийгалогенидов с двуокисью серы<sup>73</sup> образуются водорастворимые катионные полисульфоны:





Эти сополимеры не плавятся, но разрушаются при 180° и теряют ~40% в весе при 190° в течение 3 часов. Соплимеры неустойчивы к действию NaOH.

Механизм полимеризации N-замещенных диаллиламинов подробно рассматривался выше<sup>66</sup>. Следует отметить, что полимеризация этих мономеров протекает по циклическому механизму с образованием пиперидиновых циклов в главной цепи полимера, аналогично полимеризации четвертичных диаллиламмониевых солей. Из полученных продуктов циклической полимеризации N-замещенных диаллиламинов, N, N-диаллил-ацетамида, N,N-диаллилбензамида, N,N-диаллилпропионамида и др. особый интерес представляет полиаллилцианамид, который отличается плохой растворимостью и высокоплавкостью.

Островерхов с сотр.<sup>238</sup> установил, что третичные диаллиламины и диаллиламиды в присутствии радикальных инициаторов образуют полимеры с низкими молекулярными весами, низкими температурами размягчения, легко растворимые в органических растворителях. Малую склонность диаллиламидов к полимеризации можно объяснить сильно развитой реакцией обрыва цепи с участием атома водорода аллильных групп.

В присутствии анионных и катионных катализаторов диаллиламиды и третичные диаллиламины не давали полимеров ни в блоке, ни в растворах.

Полимеризацию аллиламинов в последнее время проводят облучением  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$ <sup>44</sup>.

Гомополимеры аллиламинов и аллиламидов не нашли практического применения. В промышленности используются главным образом их сополимеры с другими мономерами и полимерами.

Сополимеры триаллилцианурата с акриловой кислотой были получены при 50° в атмосфере азота с 2% динитрила азоизомасляной кислоты. Они являются прекрасными загустителями латексных красок<sup>242</sup>.

Сополимеры диаллилцианурата с акрилонитрилом используются в качестве волокон, лучше окрашиваемых, чем полиакрилонитрил<sup>243</sup>.

Сополимеры аллиламинов со стиролом и бутадиеном рекомендуют применять в качестве отвердителей для эпоксидных и ионообменных смол<sup>239</sup>.

Введение диаллилцианурата в полихлорвинил в количестве 0,01—0,3% увеличивает его молекулярный вес и улучшает физико-механические свойства<sup>230</sup>.

Полимеризации и сополимеризации триаллилцианурата, триаллилизоцианурата и гексааллилмеламина посвящено много работ<sup>248, 263—294</sup>. В присутствии инициаторов свободнорадикальной полимеризации получают бесцветные, твердые, но хрупкие и часто растрескивающиеся стеклообразные полимеры.

Клампит<sup>265</sup> обнаружил, что в ходе полимеризации триаллилцианурата идет его изомеризация в триаллилизоцианурат, что было доказано с помощью ИК-спектроскопии.

Политриаллилизоцианурат имеет более высокую температуру разрушения (377°), чем политриаллилцианурат (321°), большую стабильность при нагревании на воздухе и в атмосфере азота. Поэтому выбирают такие условия отверждения триаллилцианурата, при которых он изомеризовался бы в триаллилизоцианурат. Но гомополимеры, несмотря на высокую термостойкость, не находят применения из-за их хрупкости.

Твердые полимерные материалы, обладающие повышенной термостабильностью, получены в результате сополимеризации метилметакрилата (5—50%) с триаллилциануратом<sup>284, 286</sup>.

В присутствии перекисных или ионных катализаторов проводят сополимеризацию аллилпроизводных циануровой и изоциануровой кислот с виниловыми мономерами, диенами и др. Получают твердые, термостойкие сополимеры, нерастворимые в органических растворителях<sup>282</sup>.

Сополимеры триаллилцианурата, диаллилитаконата, стирола и метилметакрилата используются в высокоскоростной военной авиации<sup>287</sup>.

Триаллилцианураты и триаллилизоцианураты вводят в олигоэфиры для повышения их термостабильности и механических свойств<sup>291–293</sup>.

При введении триаллилцианурата (2–5 вес. ч.) в полиэтилен для увеличения эффективности сшивки получают сополимер, обладающий высокой температурой плавления<sup>277</sup>.

Полимеризация и сополимеризация других N-аллилпроизводных гетероциклов изучена в меньшей мере. Проведена лишь полимеризация N-аллил- $\alpha$ -пирролидона, N-аллил- $\alpha$ -пиперидина и N-аллил- $\alpha$ -капролактама<sup>290</sup>. Эти мономеры практически не полимеризуются в присутствии 10% перекиси бензоила при 60° за 60–100 часов. При добавлении не менее 5% динитрила азоизомасляной кислоты N-аллил- $\alpha$ -пирролидон и N-аллил- $\alpha$ -капролактамы вступают в ступенчатую полимеризацию с образованием низкомолекулярных продуктов и тримеров с низкими выходами (10–25%). Недавно сообщалось о полимеризации N-аллилсукцинимиды и N-аллилфталимида в массе и в растворе под действием  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$ <sup>261</sup>. Продукты полимеризации низкомолекулярны; степень полимеризации равна ~10.

#### 4. Полимеризация элементоорганических аллиловых мономеров

К этому классу соединений относятся аллилпроизводные кремния, титана, германия, олова, фосфора, серы и других элементов<sup>7, 42, 43, 68, 291–340</sup>. Полимеры на основе этого класса соединений привлекают внимание исследователей потому, что они должны обладать высокой термостойкостью, а фосфорсодержащие — самозатухаемостью.

Полимеризация алкенилсиланов, содержащих один аллильный или метилаллильный радикал, идет с трудом<sup>341</sup>.

Миронов и Петров<sup>342</sup> описали полимеризацию алкилметаллил- и аллилалоксигидридсиланов на платинированном угле. В дальнейшем Коршак, Петров и сотр.<sup>343</sup> установили, что полимеры на основе алкилсиланов имеют различную структуру в зависимости от инициатора полимеризации. Полимеры, полученные в присутствии перекисных катализаторов, содержат связь Si—H, а в присутствии платиновых они ее не содержат.

Ляшенко с сотр.<sup>43</sup> показал, что полимеры, полученные с перекисью бензоила при 200°, структурно аналогичны полимерам, полученным при 100° при действии  $\gamma$ -облучения  $^{60}\text{Co}$ . Авторы обнаружили, что склонность к полимеризации возрастает с увеличением числа аллильных групп в алкенилсиланах. Моноаллилсиланы проявляют различную активность в реакциях полимеризации в зависимости от природы других радикалов, связанных с атомом кремния. Диэтилаллилсилан с перекисью бензоила в течение 10 часов не полимеризуется, этилаллилфенилсилан полимеризуется в жидкий полимер, этилдиаллилсилан и триаллилсилан — в кристаллические продукты, причем последний заподимеризовывается за 30 минут.

Гусельников с сотр.<sup>42</sup> при проведении полимеризации диаллилсиланов под действием  $\gamma$ -лучей  $^{60}\text{Co}$  установил, что эта реакция идет по внутри- и межмолекулярным механизмам. Образующиеся циклолинейные полимеры растворимы в органических растворителях.

Используя катализаторы Циглера — Натта, Топчиев, Богомольный, Колесников и др.<sup>68, 300–303, 308</sup> получили каучукоподобные продукты, содержащие ненасыщенные группы в боковых цепях. Преобладающими звеньями полимерной цепи являются кремнийсодержащие циклы, чередующиеся с метиленовыми группами. Сополимеры аллилсиланов с другими мономерами, полученные на катализаторах Циглера — Натта, имели постоянную точку плавления и высокую стабильность во время обработки. Отвержденные сополимеры не растворялись в кипящем гептане. Их применяли в качестве эластомеров<sup>305</sup>.

О полимеризации аллилпроизводных титана, олова, германия имеются лишь единичные данные<sup>50, 308, 310, 311</sup>. Из аллилтриметилтитаната в присутствии  $\text{BF}_3$  или соединений, способных выделять  $\text{BF}_3$ , получают полимер, разлагающийся без плавления при температуре выше  $400^\circ$ <sup>50</sup>.

ТАБЛИЦА 2

Группы полимеризующихся диаллиловых соединений типа  $\text{R}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$

Первая группа		Вторая группа	
R	константа Тафта, $\sigma^{*344}$	R	константа Тафта, $\sigma^*$
H—	0,49	$\text{CH}_3$ —	0
$\text{C}_6\text{H}_5$ —	0,60	$\text{C}_2\text{H}_5$ —	—0,4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ —	0,22	$n\text{-C}_3\text{H}_7$ —	—0,115
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—O—}$	2,38	$n\text{-C}_4\text{H}_9$ —	—0,13
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH—}$	—	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	—0,38

Сополимеризацией аллилпроизводных титана с винилацетатом получены водоустойчивые эмали<sup>311</sup>.

Полимеризация диаллилдиметилгермана идет в присутствии триэтилалюминия и четыреххлористого титана до получения окрашенного масла с выходом

$\sim 50\%$ . Молекулярный вес полимера равен 270. Предполагают, что основным продуктом полимеризации в этом случае является димер циклического строения<sup>308</sup>.

Изучению полимеризации фосфорсодержащих аллиловых мономеров и их сополимеризации с другими мономерами и полимерами посвящены работы Камая, Тоя, Берлина, Лэйбэла, Кеннеди и др.<sup>7, 67, 238, 294, 296–298, 312–334</sup>.

Способность фосфорсодержащих аллиловых мономеров к радикальной полимеризации в зависимости от природы заместителей изучена Камаям<sup>297</sup>, а позднее Тоем<sup>296</sup> на примере аллиловых эфиров фосфоновых кислот. Эти авторы показали, что стерические препятствия, полярность замещающих групп, присутствие или отсутствие ингибирующих групп вносят большие изменения в полимеризационные характеристики мономеров, причем это влияние уменьшается при переходе от аллиловых к метиллиловым эфирам.

Мономеры по способности к образованию полимеров разделяют на три большие группы. К первой группе относятся мономеры, полимеризующиеся до твердого стеклообразного состояния. В эту группу входят мономеры, у которых заместитель при атоме фосфора является электроноакцептором. Когда заместители являются электронодонорами, то такие мономеры образуют при полимеризации либо гели, либо твердые, но эластичные полимеры. Эти мономеры составляют вторую группу (табл. 2).

К третьей группе относятся мономеры, полимеризующиеся до жидкого состояния или не полимеризующиеся вообще при инициируемой перекисью полимеризации. К ним относятся:  $\text{N,N}$ -диметаллилфенилфосфонамид, диаллилтиофенилфосфонамид, диэтил- $\text{N}$ -аллилфосфонамид и др. Полимеризационная пассивность соединений третьей группы заключается в ингибирующем действии серо- и амидогрупп, входящих в состав мономеров.

Диаллилдиметиламидофосфонаты не только не полимеризуются, но обладают способностью замедлять полимеризацию других диаллилфосфонатов. Практический интерес к этому классу полимеров обусловлен их огнестойкостью.

Той и Купер<sup>296</sup> считают, что содержание фосфора в аллиловых мономерах не единственный фактор, определяющий огнестойкость полимеров. Полимеры диаллилфенилфосфоната (13% фосфора) и диаллилметилфосфоната (17,6% фосфора) более огнестойки, чем полимер диаллилфосфита (19,2% фосфора). Однако авторы не приводят других причин для объяснения огнестойкости.

В технике главным образом находят применение сополимеры фосфорсодержащих аллиловых мономеров с другими мономерами и полимерами. Сополимеризацией диаллилфенилфосфоната с винилацетатом и метилметакрилатом получен прозрачный полимер с самозатухающими свойствами<sup>323</sup>.

Фосфорсодержащие аллиловые мономеры вводят в ненасыщенные олигоэфиры для придания им огнестойкости. Сопolíмеры на основе этих компонентов, кроме огнестойкости, обладают хорошими механическими и диэлектрическими свойствами<sup>298, 333</sup>.

### 5. Полимеризация аллилового спирта и аллилгалогенидов

Полиаллиловый спирт впервые получен восстановлением поли-*n*-бутилакрилата литийалюминий гидридом в сухом тетрагидрофуране<sup>345</sup>. Полнота восстановления более 95%, молекулярный вес 15 900, характеристическая вязкость в диметилсульфоксиде 0,436.

Полиаллиловый спирт низкого молекулярного веса получают полимеризацией аллилового спирта в присутствии большого количества перекиси бензоила<sup>346, 347</sup>. Полиаллиловый спирт со средней степенью полимеризации ( $\overline{DP}=20$ ) растворим в воде, метаноле и других органических растворителях. При  $\overline{DP}=200$  полимер ограниченно растворим в воде, но хорошо — в метаноле, а при  $\overline{DP}=400$  — лишь в смеси концентрированной соляной кислоты и метанола — в диоксане.

Высокомолекулярный полиаллиловый спирт ( $\overline{DP}=370$ ) получен облучением аллилового спирта  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$ . Радиационной полимеризацией можно получить аллиловый спирт с  $\overline{DP}=10^3$ — $10^4$ . Полиаллиловый спирт — очень разветвленный полимер, имеющий низкую характеристическую вязкость. Полимер термостоек, термопластичен, при нагревании прессуется в пленки и легко образует нити из расплава. Кристаллический полиаллиловый спирт с т. пл. 210—222° получен полимеризацией аллилового спирта в присутствии  $\text{BF}_3$  при  $-78^\circ$  в петролейном эфире<sup>50</sup>.

Практическое применение находят в основном сополимеры аллилового спирта с другими мономерами<sup>348—367</sup>.

При сополимеризации аллилового спирта со стиролом (15—80%) образуются прозрачные твердые полимеры, которые используются в качестве покрытий, цветоустойчивых к нагреванию<sup>353, 368</sup>. Сопolíмеры аллилового спирта со стиролом находят применение при изготовлении пленок с хорошей адгезией, стойкостью к действию воды, разбавленных щелочей, метанола и моющих средств<sup>354, 356, 357</sup>. Эти сополимеры могут быть связующими для изготовления изделий с волокнистыми наполнителями<sup>355</sup>. Наполненные сополимеры стирола, аллилового спирта и малеиновой кислоты употребляют в качестве облицовочных плиток и других стройматериалов<sup>359</sup>.

Сопolíмеры аллилового спирта и акрилонитрила используются в качестве волокна<sup>362</sup>.

Полимеры аллилгалогенидов (аллилхлорида, аллилбромиды) получают полимеризацией в присутствии перекисей, катализаторов Циглера — Натта и  $\gamma$ -облучением<sup>369–375</sup>.

Высокомолекулярные соединения получены только при облучении этих мономеров  $\gamma$ -лучами<sup>60</sup>Co.

При полимеризации аллилхлорида на катализаторе Циглера — Натта получен светло-желтый полимер с т. пл. 70—110°. Этот полимер содержит двойные связи, которые образуются в результате выделения HCl из полимерных молекул<sup>370</sup>.

Полимеры аллилхлорида получают также в бензоле или толуоле в присутствии 0,2—5% (от мономера) металлического алюминия<sup>376</sup>.

При полимеризации аллилодида  $\gamma$ -облучением образуются главным образом димеры<sup>370</sup>. Мономеры используются при полимеризации этилена для регулирования молекулярного веса полимера<sup>377, 378</sup>.

## 6. Полимеризация аллилароматических соединений

Исследованию синтеза, полимеризации и сополимеризации аллилсодержащих полиарилатов посвящены работы Коршака с сотр.<sup>379–386</sup>. Термическое структурирование аллилированных полиарилатов происходит при температуре выше 230° со значительным выходом трехмерного продукта. При этом в начале реакции образуется  $\beta$ -полимер, который затем переходит в  $\gamma$ -полимер. Полимеры, полученные в условиях, обеспечивающих максимальную сшивку (267°, 7 час.), имеют широкую область эластических деформаций, верхний предел которых находится при температурах выше 500°. Замечено, что деформации уменьшаются с ростом числа поперечных связей.

Сополимеризация аллилсодержащих полиарилатов с различными виниловыми и аллиловыми мономерами понижает термостойкость полиарилатов. Однако в некоторых случаях (диаллилфталат, стирол и др.) это происходит в незначительной степени. При этом выяснилось, что стирол является плохим сшивающим агентом, вследствие чего лишь небольшое количество сшитого сополимера образуется при больших концентрациях полиарилата в стирольном растворе.

Хорошими сшивающими агентами аллилсодержащих полиарилатов являются метилметакрилат, аллилметакрилат, диметакрилат этиленгликоля.

Некоторые сополимеры имеют хорошие механические и термические свойства. Например, сополимер с диаллилфталатом имеет прочность на изгиб 1190 кг/см<sup>2</sup>, которая после 6-часовой обработки при 250° практически не изменяется. А сополимеры с метилметакрилатом 2-аллилфенола и с диметакрилатом этиленгликоля сохраняют достаточно высокую прочность после термообработки при 300° в присутствии воздуха. Кроме того, эти сополимеры имеют высокую теплостойкость (выше 500°) и термостабильность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Modern Plastics, Encyclopedia issue for 1964, N. Y., 1963, 41, No. 1A, 140.
2. Brit. Plastics, 40, 91 (1967).
3. R. L. Tracey, Brit. Plastics, 39, 40 (1966).
4. H. Starkweather, A. Adikoff, F. Eirich, Ind. Eng. Chem., 47, 302 (1955).
5. H. Raech, Allylic resins and monomers, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1965.
6. Encyclopedia of Polymer and Technology, N. Y., 1964, т. 1, стр. 771.
7. R. C. Laible, Chem. Rev., 58, 807 (1958).
8. I. Sakurada, G. Takahashi, Kobunshi Kagaku, 14, 156 (1957).
9. S. F. Reed, M. G. Baldwin, J. Polymer Sci., A2, 1355 (1964).
10. M. Litt, F. R. Eirich, Там же, 45, 379 (1960).

11. N. G. Gaylord, F. M. Kuja wa, Там же, **41**, 495 (1959).
12. N. G. Gaylord, F. R. Eirich, J. Am. Chem. Soc., **74**, 334 (1952).
13. P. D. Bartlett, R. Altschul, Там же, **67**, 816 (1945).
14. N. G. Gaylord, J. Polymer Sci., **22**, 71 (1956).
15. I. Sakurada, G. Takahashi, Chem. High Polymers (Japan), **11**, 266 (1954); C. A., **50**, 601 (1956).
16. A. C. R. Brown, D. G. L. James. Canad. J. Chem., **40**, 796 (1962).
17. C. Walling, J. Polymer Sci., **48**, 335 (1960).
18. C. Walling, J. Pellon, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4782 (1957).
19. P. Bartlett, F. A. Tate, J. Am. Chem. Soc., **75**, 91 (1953).
20. P. Argon, T. Alfrey, J. Bohrer, H. Haas, H. Wechsler, J. Polymer Sci., **3**, 157 (1948).
21. N. G. Gaylord, F. R. Eirich, Там же, **7**, 575 (1951).
22. N. G. Gaylord, F. R. Eirich, Там же, **5**, 743 (1950).
23. N. G. Gaylord, F. R. Eirich, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4981 (1951).
24. K. Nozaki, P. D. Bartlett, Там же, **68**, 1686 (1946).
25. N. G. Gaylord, F. R. Eirich, Там же, **74**, 337 (1952).
26. N. G. Gaylord, M. Katz, H. F. Mark, J. Polymer Sci., **B2**, 151 (1964).
27. P. D. Bartlett, R. Altschul, J. Am. Chem. Soc., **67**, 812 (1945).
28. D. G. L. James, G. E. Troughton, J. Polymer Sci., **A3**, 75 (1965).
29. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомол. соед., **2**, 765 (1960).
30. В. П. Зубов, М. Б. Логиннов, В. Б. Голубев и др., Материалы симпозиума по макромолекулярной химии, Токио, 1966, т. 2, стр. 56.
31. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, J. Polymer Sci., **29**, 355 (1958).
32. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **A9**, 299 (1967).
33. M. Imoto, T. Otsu, B. Yamada, C. A., **64**, 12793 (1966).
34. M. Imoto, T. Otsu, B. Yamada, A. Shimizi, Makromol. Chem., **82**, 277 (1965).
35. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Кинетика и катализ, **6**, 797 (1965).
36. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Там же, **7**, 27 (1966).
37. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Нефтехимия, **3**, 683 (1963).
38. С. А. Долматов, Кинетика и катализ, **7**, 214 (1966).
39. M. S. Matheson, L. M. Doriman, J. Chem. Phys., **32**, 1870 (1960).
40. A. F. Everard, G. A. Swan, P. S. Timmons, J. Chem. Soc., **1962**, 918.
41. W. T. Dixon, R. O. Norman, Там же, **1963**, 3119.
42. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышова, Высокомол. соед., **6**, 2002 (1964).
43. И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, А. С. Фельдман, Т. И. Чернышева, Там же, **3**, 833 (1961).
44. Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, Там же, **7**, 1549 (1965).
45. G. Hardy, L. Nagy, F. Cser, C. A., **64**, 15994 (1966).
46. G. F. D'Alelio, A. B. Finestone, L. Taft, T. U. Miranda, J. Polymer Sci., **45**, 83 (1960).
47. А. В. Топчиев, В. Н. Андронов, Г. И. Черный, Нефтехимия, **3**, 725 (1963).
48. А. В. Топчиев, Е. А. Мушина, А. И. Перельман, Там же, **3**, 74 (1963).
49. G. Pregaglia, M. Binaghi, J. Polymer Sci., **51**, s61 (1961).
50. Англ. пат. 854207 (1960); C. A., **55**, 11920 (1961).
51. S. Bywater, P. E. Black, D. M. Wiles, Canad. J. Chem., **44**, 695 (1966).
52. S. Murahashi, S. Nozakura, H. Hatada, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 631 (1961).
53. A. B. Finestone, G. F. D'Alelio, C. Brauschweiler, C. A., **57**, 4848 (1962).
54. G. F. D'Alelio, T. R. Hoffend, J. Polymer Sci., Part A1, **5**, 323 (1967).
55. В. Я. Богомольный, Высокомол. соед., **1**, 1469 (1959).
56. H. W. Coover, F. B. Joynner, Ам. пат. 3230208 (1966); C. A., **64**, 14309 (1966).
57. T. L. Dawson, R. D. Lundberg, J. Polymer Sci., **A3**, 1801 (1965).
58. J. P. Kennedy, Там же, **A2**, 5171 (1964).
59. G. B. Butler, F. L. Ingley, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1512 (1951).
60. G. B. Butler, J. L. Nash, Там же, **73**, 2538 (1951).
61. Sh. Nose, K. Satoshige. Японск. пат. 15591 (1960); C. A., **55**, 10961 (1961).
62. M. D. Barnett, G. B. Butler, J. Org. Chem., **25**, 309 (1960).
63. G. B. Butler, Amer. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **8**, No. 1, 35 (1967).
64. M. Oiwa, Y. Ogata, Nippon Kagaku Zasshi, **79**, 1506 (1958); C. A., **54**, 4188 (1960).
65. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Изв. АН АрмССР, химич. науки, **17**, 62 (1964).
66. С. Г. Мацоян, Г. М. Погосян, А. О. Джагалян, А. В. Мушегян. Высокомол. соед., **5**, 854 (1963).

67. K. D. Berlin, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2712 (1960).
68. C. S. Marvel, R. G. Woolford, J. Org. Chem., **25**, 1641 (1960).
69. S. Harada, M. Katayama, Makromol. Chem., **90**, 177 (1966).
70. D. P. Brust, C. A., **64**, 9659 (1966).
71. G. B. Butler, M. L. Miles, Polymer Eng. Sci., **6** (1), 71 (1966).
72. L. Trossarelli, M. Guaita, A. Priola, Makromol. Chem., **100**, 147 (1967).
73. S. Harada, K. Arai, Там же, **107**, 64, 78 (1967).
74. G. B. Butler, M. A. Raymond, J. Polymer Sci., **A3** (10), 3413 (1965).
75. T. Holt, W. Simpson, Proc. Roy. Soc. (London), **A238**, 154 (1956).
76. B. H. Clappitt, A. P. Mueller, J. Polymer Sci., **62**, 15 (1962).
77. К. Султанов, Синтез и изучение циклической полимеризации диеновых ацеталей: дивинил-, аллилвинил- и диаллилацеталей, Кандид. диссерт. Ин-т высокомогл. соед., Ленинград, 1963.
78. G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3128 (1957).
79. G. B. Butler, A. Crewshaw, W. L. Miller, Там же, **80**, 3615 (1958).
80. C. S. Marvel, R. D. Vest, Там же, **79**, 5771 (1957).
81. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, О. В. Соколова, Высокомогл. соед., **4**, 843 (1962).
82. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, Там же, **6**, 662 (1964).
83. И. А. Арбузова, Е. Ф. Федорова, С. А. Плоткина, Р. М. Минкова, Там же, **A9**, 189 (1967).
84. P. L. Nichols, E. Yanovsky, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1625 (1944).
85. P. L. Nichols, E. Yanovsky, Там же, **67**, 46 (1945).
86. P. L. Nichols, R. M. Hamilton, L. T. Smith, E. Yanovsky, Ind. Eng. Chem., **37**, 201 (1945).
87. A. N. Wrigley, E. Yanovsky, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2194 (1948).
88. E. A. Talley, M. D. Vale, E. Yanovsky, Там же, **67**, 2037 (1945).
89. P. L. Nichols, A. N. Wrigley, E. Yanovsky, Там же, **68**, 2020 (1946).
90. M. Zief, E. Yanovsky, Ind. Eng. Chem., **41**, 1697 (1949).
91. Англ. пат. 821977 (1959); С. А., **54**, 6552 (1960).
92. H. Dannenberg, D. Adelson, Ам. пат. 2545689 (1951); С. А., **45**, 5449 (1951).
93. С. Н. Fisher, M. Zief, R. C. Hockett, Ам. пат. 2594303 (1952); С. А., **46**, 9322 (1952).
94. P. L. Nichols, R. M. Hamilton, L. T. Smith, E. Yanovsky, Paint. Ind. Mag., **60**, 84 (1945).
95. P. L. Nichols, R. M. Hamilton, Ам. пат. 2449816 (1948); С. А., **43**, 2028 (1949).
96. P. L. Nichols, L. T. Smith, Ам. пат. 2458191 (1949); С. А., **43**, 2466 (1949).
97. I. Sakurada, G. Takahashi, Chem. High Polymers, **11**, 348 (1954); С. А., **50**, 602 (1956).
98. E. Shokal, P. A. Devlin, D. L. Winkler, Ам. пат. 3040010 (1962); РЖХим., **1964**, 20С193.
99. E. B. Davidson, J. Polymer Sci., **B4**, 175 (1966).
100. R. H. Martin, Ам. пат. 3025280 (1962); С. А., **57**, 3629 (1962).
101. E. C. Britton, C. W. Davis, Ам. пат. 2160943 (1939); С. А., **33**, 7442 (1939).
102. И. П. Лосев, С. М. Живухин, Труды 1 и 2 конфер. по высокомогл. соед., Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 23.
103. R. F. Fisher, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1451 (1963).
104. P. Castan, C. Gandillon, Швейц. пат. 369898 (1963); С. А., **59**, 15445 (1963).
105. Франц. пат. 1320809 (1963); РЖХим., **1965**, 4 С578.
106. М. Ф. Сорокин, Э. Л. Гершанова, Лакокрасочные материалы и их применение, **1966**, № 4, 1.
107. V. F. Yenken, A. Mott, R. Wicker, J. Oil Colour Chemists' Assoc., **44**, 42 (1961).
108. H. Dannenberg, T. F. Bradley, T. W. Evans, Ind. Eng. Chem., **41**, 1709 (1949).
109. T. L. Phillips, Brit. Plastics, **34**, 69 (1961).
110. D. E. Cordier, Ам. пат. 2623030 (1952); С. А., **47**, 3613 (1953).
111. H. W. Chatfield, Paint Technol., **26**, 17 (1962).
112. H. W. Chatfield, Там же, **26**, 13 (1962).
113. W. J. Maker, Ам. пат. 2852487 (1958); РЖХим. **1961**, 4 П265.
114. T. F. Anderson, Ам. пат. 2632753 (1953); С. А., **47**, 7259 (1953).
115. T. F. Anderson, Ам. пат. 2635089 (1953); С. А., **47**, 6700 (1953).
116. N. P. Robie, Ам. пат. 2496234 (1950); С. А., **44**, 3691 (1950).
117. А. И. Тарасов, М. А. Булатов, Авт. свид. СССР 168876 (13.07.1962), Бюлл. изобр., **1965**, № 5.
118. А. И. Тарасов, М. А. Булатов, Тр. Ин-та химии, Уральский филиал АН СССР, Свердловск, 1966, вып. 13, стр. 123.
119. В. И. Володина, А. И. Тарасов, Д. И. Курбатов, Ж. аналит. химии, **22**, 1438 (1967).

120. А. И. Тарасов, В. И. Володина, С. С. Спасский, Там же, **21**, 360 (1966).
121. М. Ф. Сорокин, Э. Л. Хинчина, Лакокрасочные материалы и их применение, **1964**, № 5, 15.
122. М. Ф. Сорокин, Э. Л. Хинчина, Там же, **1964**, № 6, 1.
123.  $\alpha$ -Allyl Glycerol Ether, Technical Information Bull., М. D.: 109 Shell Chemical Co., N. Y. Dec. 1958 (Цитир. по <sup>3</sup>).
124. Н. Willersinn, Франц. пат. 1234630 кл. со8f, заяв. Badische-Anilin et Soda-fabrik, A. G., Заяв. 5.09.1959, опубл. 18.10.1960.
125. Е. L. Кроа, Т. F. Bradley, Ам. пат. 2280242 (1942); С. А., **36**, 5289 (1942).
126. А. И. Тарасов, З. С. Криворучкина, С. С. Спасский, Авт. свид. СССР 1233902 (16.08.1965); Бюлл. изобр., **1965**, № 3.
127. Т. В. Новикова, А. И. Тарасов, О. М. Левицкая, Р. Д. Палишкина, Авт. свид. СССР 176345 (2.11.1965), Бюлл. изобр., **1965**, № 22.
128. А. И. Тарасов, В. И. Кодолов, С. С. Спасский, Авт. свид. СССР 171554 (14.02.1964), Бюлл. изобр., **1965**, № 11.
129. А. И. Тарасов, Н. А. Оболенская, В. Г. Лундина, С. С. Спасский, Пласт. массы, **1967**, № 5, 23.
130. N. N. Zinin, Ann., **96**, 361 (1885).
131. А. Я. Дринберг, Технология пленкообразующих веществ, Госхимиздат, Ленинград, 1955, стр. 516.
132. H. Raech, J. L. Thomas, Modern Plastics, **38**, No. 10, 143 (1961).
133. A. L. Smith, Ind. Eng. Chem., **58** (4), 50 (1966).
134. L. S. Burnett, Modern Plastics. Encyclopedia issue for 1963, **40**, No. 1A, 146 (1962).
135. F. P. Greenspan, Там же, **1964**, **41**, № 1A, 140 (1963).
136. J. L. Thomas, Insulation, **7**, 25 (1961).
137. K. Oda, M. Niki, K. Takiyama, Японск. пат. 544 (1965); С. А., **64**, 16089 (1966).
138. Бельгийск. пат. 545030 (1956); С. А., **54**, 16927 (1960).
139. Ц. Акита, Т. Нагаи, Японск. пат. 1793 (1958); РЖХим., **1964**, 14 C230.
140. E. Szabóné-Réthy, I. Vancsóné-Szmercsányi. Magyar kem. lapia, **18**, 328 (1963).
141. T. Morikawa, K. Takiguchi, Ам. пат. 3012013 (1959); С. А., **56**, 6185 (1962).
142. H. H. Bearcham, J. Litwin, C. W. Yohnton, Plast. Technol., **9**, 44 (1963).
143. G. Sarofeen, Ам. пат. 2964501 (1960); С. А., **55**, 10961 (1961).
144. H. L. Gerhart, Пат. ФРГ 1099174 (1961); С. А., **55**, 26475 (1961).
145. R. Jacquier, Франц. пат. 1254962 (1960); С. А., **56**, 10320 (1962).
146. S. Kohn, G. Taguet, Франц. пат. 1133032 (1957); С. А., **54**, 968 (1960).
147. Англ. пат. 863573 (1961); С. А., **55**, 18179 (1961).
148. Ch. H. Heiberger, J. Thomas, Ам. пат. 3087915 (1963); РЖХим., **1965**, 8C213.
149. J. Le Prevost, S. Sorepe, Франц. пат. 1259025 (1960); С. А., **56**, 7513 (1962).
150. P. E. Willard, Англ. пат. 894239 (1962); С. А., **57**, 8735 (1962).
151. W. Festag, Пат. ФРГ 1131016 (1962); С. А., **57**, 8739 (1962).
152. W. Festag, Пат. ФРГ 1123111 (1962); С. А., **57**, 6132 (1962).
153. Ch. H. Heiberger, J. L. Thomas, Англ. пат. 861817 (1961); С. А., **55**, 20506 (1961).
154. I. Vancsó-Szmercsányi, J. Paulik, Plaste und Kautschuk, **10**, 462 (1963).
155. M. F. Lalau-Keraly, C. r., **250**, 2697 (1960).
156. J. Majer, Chem. průmysl, **8**, 265 (1958).
157. P. E. Willard, Ам. пат. 3030341 (1962); С. А., **58**, 3558 (1963).
158. M. F. Lalau-Keraly, C. r., **253**, 2975 (1961).
159. K. Wunsch, Plaste und Kautschuk, **10**, 8 (1963).
160. T. W. Evans, D. E. Adelson, L. N. Whitehill, Ам. пат. 2500607 (1950); С. А., **44**, 4722 (1950).
161. Н. Судзуки, Кобунси, **1962**, 1072; РЖХим., **1964**, 9 C451.
162. H. Raech, Kunststoff-Rundschau, **11**, 69 (1964).
163. H. Mayer, Пат. ФРГ 1104182 (1961); С. А., **55**, 25371 (1961).
164. Y. Nagano, Plast. Age, **1964**, No. 12, 89.
165. M. F. Lalau-Keraly, C. r., **249**, 1213 (1959).
166. Франц. пат. 1276039 (1962); С. А., **57**, 6189 (1962).
167. C. W. Johnson, J. L. Thomas, A. V. Duluis, Mach. Design, **34**, 126 (1962).
168. G. Takahashi, Kobunshi Kagaku, **14**, 151 (1957); С. А., **52**, 1660 (1958).
169. J. G. Kuderna, R. H. Snyder, Ам. пат. 2498084 (1950); С. А., **44**, 4722 (1950).
170. P. O. Towney, Ам. пат. 2546798 (1951); С. А., **45**, 7379 (1951).
171. А. Я. Дринберг, Б. М. Фундылер, К. Г. Зингер, Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 83.
172. B. S. Bernstein, G. Odian, S. Binder, A. Benderly, J. Appl. Polymer Sci., **10**, 143 (1966).
173. Англ. пат. 858916 (1961); С. А., **55**, 14993 (1961).



174. Ch. H. Alexander, Бельг. пат. 614391 (1962); С. А., 58, 3520 (1963).
175. Голл. пат. 102479 (1962); РЖХим., 1964, 4С280.
176. Пат. ФРГ. 1069314 (1959); С. А., 55, 9967 (1961).
177. Е. Я. Голышева, А. Р. Фрагина, А. П. Левин, Пласт. массы, 1961, № 1, 7.
178. Ам. пат. 3012012 (1961); РЖХим., 1963, 10Т56.
179. G. Gatta, G. Benetta, Итальянск. пат., 611733 (1960); С. А., 55, 21670 (1961).
180. R. H. Martin, Ам. пат. 3012011 (1961); РЖХим., 1963, 10Т60.
181. S. D. Douglass, Ам. пат. 3008911 (1961); РЖХим., 1963, 10Т59.
182. B. F. Landrum, R. L. Herbst, Ам. пат. 2951783 (1960); С. А., 55, 1090 (1961).
183. Итальянск. пат. 630731 (1961); С. А., 57, 16894 (1962).
184. А. А. Берлин, А. К. Дабагова, Е. Ф. Родионова, Сб. статей по общей химии, Изд. АН СССР, 1953, т. II, стр. 1560.
185. Л. Гиндин, С. Медведев, Е. Флешлер, ЖОХ, 19, 1694 (1949).
186. R. C. Schulz, M. Marx, H. Hartman, Makromol. Chem., 44, 281 (1961).
187. W. Kawai, J. Polymer Sci., Part A 1, 4, 1191 (1966).
188. A. Polis, Пат. ФРГ 1053786 (1959); С. А., 55, 9950 (1961).
189. K. Noma, R. Yosomiya, I. Sakurada, Chem. High Polym., 22, 166 (1965); РЖХим., 1966, 1, С110.
190. Англ. пат. 948718 (1964); РЖХим., 1965, 15С253.
191. M. Donati и др. Makromol. Chem., 60, 233 (1963).
192. M. G. Baldwin, S. F. Reed, J. Polymer Sci., A1, 1919 (1963).
193. D. M. Wiles, S. Brownstein, Там же, В3, 951 (1965).
194. T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, Там же, В3, 113 (1965).
195. M. Oiwa, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 1403 (1957); С. А., 52, 8701 (1958).
196. J. L. Lang, Ам. пат. 3055872 (1962); С. А., 57, 16891 (1962).
197. K. Thinius, K. Friese, Plaste und Kautschuk, 7, 3 (1960).
198. В. П. Голендеев, И. С. Окронова, Тр. по химии и технологии. Горький, 1964, вып. 2, стр. 326.
199. C. Schramm, C. B. Miller, Ам. пат. 3062790 (1962); РЖХим., 1964, 12С170.
200. R. H. Martin, Ам. пат. 3043814 (1962); РЖХим., 1964, 6С476.
201. Shao-Hsiung Li, Kao Fên Tsu Tung Hsun, 3, 355 (1959); С. А., 54, 20287 (1960).
202. Ли Шао-сюн, Гаозфэнцзы тунсюнь, 3, 355 (1959); РЖхим., 1961, 2П32.
203. Б. М. Рutowский, А. М. Шур, Ж. прикл. химии, 24, 1173 (1951).
204. E. R. Blout, B. E. Ostberg, J. Polymer Sci., 1, 230 (1946).
205. Голл. пат. 292416 (1965); С. А., 64, 8487 (1966).
206. J. J. Pellon, N. M. Smith, R. L. Kugel, K. J. Valan, W. M. Thomas, J. Appl. Polymer Sci., 10, 429 (1966).
207. J. J. Pellon, N. M. Smith, R. L. Kugel, W. M. Thomas, Там же, 10, 429 (1966).
208. W. Wilson, H. May, Англ. пат. 1022563 (1966); С. А., 64, 19824 (1966).
209. Англ. пат. 844231 (1960); С. А., 55, 5031 (1961).
210. N. H. Chamberlain, Plastics (London), 9, 622 (1945).
211. W. Simpson, J. Soc. Chem. Ind., 65, 107 (1946).
212. Б. И. Кеда, Е. И. Васильева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1458.
213. D. Hill, L. Valentine, J. Polymer Sci., 37, 455 (1959).
214. Т. Т. Минакова, Ф. П. Сидельковская, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1880.
215. Голл. пат. 6505969 (1965); С. А., 64, 12911 (1966).
216. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Am. Chem. Soc., 68, 1495 (1946).
217. R. Sartorius, F. Schuelde, Пат. ФРГ. 1033409 (1958); С. А., 54, 13723 (1960).
218. Б. Н. Рutowский, Н. С. Лезнов, Ж. прикл. химии, 22, 1008 (1949).
219. Б. Н. Рutowский, Н. С. Лезнов, Там же, 22, 887 (1949).
220. Gy. Hardy, L. Nagy, F. Szer, Magyar kém. folyóirat, 72, 112 (1966).
221. Д. А. Кардашев, Н. С. Лезнов, В. П. Нуждина, Хим. промышл., 1945, № 2, 5.
222. G. F. D'Alorio, Ам. пат. 3074866 (1963); РЖХим., 1965, 2С537.
223. Wm. S. Reid, Англ. пат. 821093 (1959); С. А., 54, 2814 (1960).
224. Ам. пат. 3013305 (1961); РЖХим., 1963, 21Т96.
225. R. H. Martin, Ам. пат. 3025272 (1962); С. А., 56, 14485 (1962).
226. Пат. ФРГ. 967485 (1957); С. А., 54, 13745 (1960).
227. Пат. ФРГ. 967487 (1957); С. А., 54, 13746 (1960).
228. J. Kennedy, V. J. Wheeler, Analyt. chem. acta, 20, 412 (1959).
229. P. O. Tonwey, J. G. Kuderna, Ам. пат. 2489099 (1950); С. А., 44, 4722 (1950).
230. R. H. Martin, Ам. пат. 3043816 (1962); С. А., 57, 11342 (1962).
231. Англ. пат. 1009421 (1965); С. А., 64, 3786 (1966).
232. W. Hodes, R. E. Van Strein, Ам. пат. 3046258 (1962); С. А., 58, 1602 (1963).
233. Франц. пат. 1298513 (1962); РЖХим., 1964, 8С420.

234. Голл. пат. 6500207 (1965); С. А., **64**, 3854 (1966).  
235. R. H. Martin, Ам. пат. 3012009 (1959); С. А., **56**, 8940 (1962).  
236. S. G. Cohen, B. E. Osberg, D. B. Sparrow, E. R. Blout, J. Polymer Sci., **3**, 264 (1948).  
237. W. R. Dial, W. E. Bissinger, B. J. De'Witt, F. Strain, Ind. Eng. Chem., **47**, 2447 (1955).  
238. В. Г. Островерхов, Л. А. Бруновская, А. А. Корниенко, Высокомол. соед., **6**, 925 (1964).  
239. P. A. Devlin, Ам. пат. 3057833 (1962); РЖХим., **1964**, 8С286.  
240. G. B. Butler, R. J. Angelo, A. Crowshaw, Ам. пат. 2926161 (1960); С. А., **54**, 13743 (1960).  
241. J. R. Lovett, Ам. пат. 3062798 (1962); С. А., **58**, 2515 (1963).  
242. D. C. Spaulding, Ам. пат. 3032538 (1962); С. А., **57**, 3638 (1962).  
243. W. H. Schuller, J. A. Price, Ам. пат. 3032539 (1962); С. А., **57**, 6151 (1962).  
244. F. M. Michelotti, J. Polymer Sci., **59**, S1. (1962).  
245. J. A. Price, Ам. пат. 2883370 (1959); С. А., **53**, 14590 (1959).  
246. Г. В. Гураш, А. П. Мелешевич, Укр. хим. ж., **31**, 89 (1965).  
247. R. H. Martin, Ам. пат. 3012019 (1961); РЖХим., **1963**, 10Т57.  
248. M. Oiwa, W. Kawai, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **76**, 684 (1955).  
249. Х. Исидэ, Японск. пат. 10093 (1956); РЖХим., **1960**, 23, 94659.  
250. D. S. Trifan, J. J. Hogle, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2021 (1960).  
251. G. B. Butler, M. D. Barnett, С. А., **55**, 24083 (1961).  
252. G. B. Butler, T. W. Brooks, J. Makromol. Chem., **1** (2), 231 (1966).  
253. Yun Jen, Ам. пат. 2958673 (1960); С. А., **55**, 6048 (1961).  
254. R. H. Martin, Ам. пат. 3012010 (1961); РЖХим., **1963**, 10Т58.  
255. G. B. Butler, F. L. Ingley, J. Am. Chem. Soc., **73**, 895 (1951).  
256. L. Trossarelli, M. Guaita, A. Priola, Ric. sci. rned. sez., A **8** (3), 429 (1965).  
257. R. H. Martin, Ам. пат. 2996486 (1961); РЖХим., **1962**, 23, П326.  
258. Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, А. П. Иванова, Высокомол. соед., A **9**, 2615 (1967).  
259. E. F. Jordan, A. N. Wrigley, J. Polymer Sci., A **2**, 3909 (1964).  
260. E. F. Jordan, A. N. Wrigley, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 527 (1964).  
261. Ф. Ф. Щербина, И. П. Федорова, Высокомол. соед., A **9**, 1321 (1967).  
262. E. J. Goethals, J. Bombeke, E. De Witte, Makromol. Chem., **108**, 312 (1967).  
263. T. C. Frazier, E. D. Little, B. E. Lloyd, J. Org. Chem., **25**, 1944 (1960).  
264. R. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer Sci., **55**, 41 (1961).  
265. B. H. Clampitt, D. E. German, J. R. Gally, Там же, **27**, 515 (1958).  
266. B. H. Sheehan, A. P. Benitz, J. C. Petropoulos, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 47 (1962).  
267. J. K. Gillham, A. F. Lewis, Nature, **195**, 1199 (1962).  
268. Р. И. Груз, А. А. Ваншейдт, Э. К. Страхова, Авт. свид. СССР 164677 (1964).  
269. L. A. Lundberg, Ам. пат. 2930776 (1960); РЖХим., **1962**, 6 11299.  
270. H. M. Day, D. G. Patterson, Modern Plastics, **29**, N 11, 116 (1952).  
271. P. M. Elliott, Там же, **29**, N 11, 113, 185 (1952).  
272. H. M. Day, J. G. Affleck, SPE J., **9**, No. 2, 22 (1953).  
273. W. Cummings, M. Botwick, Ind. Eng. Chem., **47**, 1317 (1955).  
274. G. F. D'Alleio, Ам. пат. 3056760 (1962); РЖХим., **1964**, П С232.  
275. N. E. Wahl, H. M. Preston, Modern Plastics, **35**, No. 2, 153 (1957).  
276. C. B. Murphy, J. A. Palm, C. D. Doile, E. M. Curtiss, J. Polymer Sci., **28**, 447, 453 (1958).  
277. J. Nakamura, J. Saito, T. Soda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **67**, 648 (1964).  
278. W. J. Read, Brit. Plastics, **31**, 432 (1958).  
279. D. E. German, B. H. Clampitt, J. R. Galli, J. Polymer sci., **38**, 433 (1959).  
280. L. A. Lundberg, Ам. пат. 3044913 (1962); РЖХим., **1964**, 5С243.  
281. L. Schmerling, Ам. пат. 3046253 (1962); С. А., **57**, 15374 (1962).  
282. Японск. пат. 7835 (1960); С. А., **57**, 6128 (1962).  
283. Франц. пат. дополн. 67646 (1958); С. А., **55**, 6033 (1961).  
284. J. A. Caton, Ам. пат. 3049517 (1962); РЖХим., **1964**, 7С287.  
285. J. F. Jones, Ам. пат. 3066118 (1962); РЖХим., **1964**, 13 С176.  
286. J. A. Caton, Австрал. пат. 233828 (1961); РЖхим., **1962**, 20 П205.  
287. E. E. Parker, Th. L. St. Pierre Modern Plastics, **38**, No. 6, 133 (1961).  
288. H. Priebke, B. Falk, K. Deutsch, Plaste und Kautschuk, **13**, 223 (1966).  
289. Японск. пат. 528 (1965); С. А., **64**, 16107 (1966).  
290. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Л. Колодкин, Высокомол. соед., **2**, 1794 (1960).

291. G. Greber, G. Degler, *Makromol. Chem.*, **52**, 174 (1962).  
292. G. B. Butler, R. W. Stackman, *J. Org. Chem.*, **25**, 1643 (1960).  
293. Юн Бокен, Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, *Высокомол. соед.*, **8**, 557 (1966).  
294. K. D. Berlin, G. B. Butler, *J. Org. Chem.*, **25**, 2006 (1960).  
295. J. A. Price, M. R. Lytton, B. G. Randy, *J. Polymer Sci.*, **51**, 541 (1961).  
296. A. D. Toy, R. S. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2191 (1954).  
297. Г. Камай, В. А. Кухтин, *ДАН*, **89**, 309 (1953).  
298. P. Robitschek, C. T. Bean, *Ам. пат.* 3131115 (1964); *РЖХим.*, **1965**, 19 C326.  
299. A. V. Topchiev, N. S. Nametkin, L. S. Polak, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1349 (1962).  
300. G. Greber, G. Degler, *Makromol. Chem.*, **52**, 184 (1962).  
301. T. W. Campbell, *Ам. пат.* 2958681 (1960); *С. А.*, **55**, 6028 (1961).  
302. Y. Iwakura, N. Nakabayashi, Ming Hsing Lee, *Makromol. Chem.*, **104**, 37 (1967).  
303. Y. Tsuda, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 1112 (1959); *С. А.*, **57**, 13972 (1962).  
304. G. Greber, G. Degler, *Makromol. Chem.*, **52**, 199 (1962).  
305. K. R. Guenther, *Ам. пат.* 3240768 (1966); *С. А.*, **64**, 16106 (1966).  
306. Е. Л. Крора, *Ам. пат.* 2388161 (1945); *С. А.*, **40**, 592 (1946).  
307. С. А. МакKenzie, J. B. Rust, *Ам. пат.* 2438612 (1948); *С. А.*, **42**, 4795 (1948).  
308. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. И. Ермолаева, *Высокомол. соед.*, **1**, 1493 (1959).  
309. G. Greber, L. Metzinger, *Makromol. Chem.*, **39**, 189 (1960).  
310. Б. И. Михантьев, С. А. Кретинин, *Тр. лаб. высокомолекулярных соединений (НИИ естественных наук Воронежского ун-та)*, 1962, вып. 1, стр. 34.  
311. H. S. Rothrock, *Ам. пат.* 2258718 (1941); *С. А.*, **36**, 595 (1942).  
312. К. А. Петров, А. И. Гаврилова, В. П. Короткова, *ЖОХ*, **32**, 915 (1962).  
313. М. Ф. Сорокин, И. Мановичу, *Высокомол. соед.*, **8**, 444 (1966).  
314. Е. Л. Гефтер, *Пласт. массы*, **1961**, № 11, 38.  
315. Л. П. Раскина, Л. Н. Туровская, А. А. Берлин, *Там же*, **1966**, № 12, 7.  
316. S. Hashimoto, I. Furukawa, T. Yanegawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **64**, 1682 (1961); *С. А.*, **57**, 3620 (1962).  
317. R. C. Laible, R. M. Esteve, J. D. Margerum, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 376 (1959).  
318. J. Kennedy, *Англ. пат.* 825767 (1959); *РЖХим.*, **1962**, I, П139.  
319. И. А. Кривошеева, А. И. Разумов, Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягфарова, *Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, АН СССР, М.*, 1963, стр. 160.  
320. R. S. Ludington, W. W. Young, *Ам. пат.* 3009897 (1961); *С. А.*, **56**, 11801 (1962).  
321. Д. Огура, К. Мацумото, *Японск. пат.* 10644 (1961); *РЖХим.*, **1963**, 10, Т137.  
322. A. D. Toy, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 186 (1948).  
323. A. D. Toy, L. V. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2276 (1948).  
324. G. E. Walter, I. Hornstein, C. A. Sheld, *Ам. пат.* 2660542 (1953); *С. А.*, **48**, 1700 (1954).  
325. J. Kennedy, *Англ. пат.* 777248, (1957); *С. А.*, **51**, 15339 (1957).  
326. J. Kennedy, R. V. Davies, H. Small, B. K. Robinson, *J. Appl. Chem.*, (London), **9**, 32 (1959).  
327. J. Kennedy, *Там же*, **9**, 26 (1959).  
328. J. W. Haworth, *Англ. пат.* 675783 (1952); *С. А.*, **46**, 11778 (1953).  
329. K. I. Beynon, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3343, 3357 (1963).  
330. H. D. Anson, *Ам. пат.* 3234192 (1966); *С. А.*, **64**, 11408 (1966).  
331. S. Hashimoto, I. Furukawa, *Chem. High Polymers*, **21**, No. 234, 647 (1964).  
332. A. D. F. Toy, K. H. Rattenbury, *Пат. ФРГ* 1041251 (1958); *С. А.*, **55**, 3122 (1961).  
333. М. Е. Матькова, С. С. Спасский, *Высокомол. соед.*, **3**, 93 (1961).  
334. A. D. Toy, K. H. Rattenbury, *Ам. пат.* 2714100 (1955); *С. А.*, **49**, 14380 (1955).  
335. В. И. Кодолов, С. И. Алямовский, И. В. Подгорная, С. С. Спасский, *Сб. Элементоорганические соединения, Тр. ин-та химии Уральского филиала АН СССР, Свердловск*, 1966, вып. 13, стр. 93.  
336. В. И. Кодолов, С. С. Спасский, *Авт. свид. СССР* 162661 (11.07.1963); *Бюлл. изобрет.*, **1964**, № 10.  
337. Ф. П. Сидельковская, А. А. Аветисян, М. Ф. Шостаковский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 702.  
338. R. H. Martin, *Ам. пат.* 2996484 (1961); *С. А.*, **55**, 27987 (1961).  
339. G. B. Butler, R. W. Stackman, *J. Org. Chem.*, **25**, 1643 (1960).  
340. *Голл. пат.* 6506295 (1965); *С. А.*, **65**, 853 (1966).  
341. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 979.  
342. В. Ф. Миронов, Петров, *Там же*, **1957**, 383.  
343. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, В. С. Тамбовцева, *Там же*, **1959**, 1116.

344. Справочник химика, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 954.  
345. B. G. Ranby, *Makromol. Chem.*, **42**, 68 (1960).  
346. D. E. Adelson, H. F. Gray, Ам. пат. 2555775 (1951); С. А., **45**, 8270 (1951).  
347. Голл. пат. 66784 (1950); С. А., **45**, 5451 (1951).  
348. R. H. Reinhard, Ам. пат. 2891037 (1959); РЖХим., **1961**, 8 П188.  
349. M. R. Sullivan, F. Hahn, *Offic. Dig. J. Paint Technol. Eng.*, **37**, 1279 (1965); С. А., **64**, 2165 (1966).  
350. E. C. Chapin, R. H. Reinhard, Wm. F. Yates, Ам. пат. 2962462 (1960); С. А., **55**, 7924 (1961).  
351. G. Gatta, G. Banetta, Бельг. пат. 612110 (1962); С. А., **58**, 1598 (1963).  
352. E. C. Shokal, P. A. Devlin, Ам. пат. 2940946 (1960); РЖХим., **1962**, 20 П427.  
353. E. C. Shokal, P. A. Devlin, Пат. ФРГ 1059665 (1959); С. А., **55**, 14992 (1961).  
354. Англ. пат. 960835 (1964); С. А., **64**, 3847 (1966).  
355. E. C. Chapin, Ам. пат. 2961423 (1960); РЖХим., **1963**, 3, Т257.  
356. J. J. Zonsveld, Ам. пат. 3013999 (1961); С. А., **56**, 15632 (1962).  
357. F. J. Hahn, M. Sullivan, S. Steinhauer, *Offic. Dig. J. Paint Technol. Eng.*, **37**, 1251 (1965).  
358. J. M. Gethins, R. J. Longley, Ам. пат. 2995535 (1958); С. А., **56**, 3658 (1962).  
359. Голл. пат. 99722 (1961); РЖХим., **1962**, 20 П324.  
360. H. Thiele, F. Jentsch, *Kolloid-Ztschr. und Z. Polymere*, **190**, 99 (1963); РЖХим., **1964**, 10С150.  
361. Z. Csuros, M. Gara, I. Gyurkovics, *Acta chim. acad. sci. Hungh.*, **29**, 207 (1961).  
362. T. Haneda, M. Ishihara, Y. Yamane, Японск. пат. 14145 (1959); С. А., **56**, 10417 (1962).  
363. R. C. Nelson, Ам. пат. 3022828 (1962); РЖХим., **1963**, 23 Т416.  
364. G. Klement, J. Galinke, M. Dohr, Пат. ФРГ 1207532 (1965); С. А., **64**, 14419 (1966).  
365. J. R. Stephens, R. E. Van Strein, R. L. Broadhead, Ам. пат. 3040000 (1962); С. А., **57**, 11339 (1962).  
366. E. C. Chapin, Ам. пат. 3036029 (1962); С. А., **57**, 7466 (1962).  
367. J. G. Abramo, R. H. Reinhard, Ам. пат. 2975161 (1961); С. А., **55**, 17101 (1961).  
368. E. C. Shokal, P. A. Devlin, Ам. пат. 2630430 (1953); РЖХим., **1954**, 11882.  
369. P. H. Carnell, Ам. пат. 2533425 (1950); С. А., **45**, 2195 (1951).  
370. D. Leaver, A. H. McQuillan, W. Miller, H. W. W. Ehrlich, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3331.  
371. Т. Хата, М. Исихара, Ю. Ямане, Японск. пат. 14041 (1961); РЖХим., **1964**, 6 С149.  
372. А. И. Агеев, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин, *Высокомол. соед.*, **Б 9**, 571 (1967).  
373. S. Murahashi, S. Nasakura, K. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 631 (1961).  
374. I. Ito, H. Hayshi, T. Saigusa, I. Furukawa, *Makromol. Chem.*, **55**, 15 (1962).  
375. W. Bauer, F. Götz, Герм. пат. 706510 (1941); С. А., **36**, 1952 (1942).  
376. Н. Набудзин, С. Кодзи, Японск. пат. 6743 (1962); РЖХим., **1964**, 19 С210.  
377. Э. Beinert, J. Parrod, *Makromol. Chem.*, **70**, 61 (1964).  
378. W. Heikrich, K. Klaus, Там же, **70**, 54 (1964).  
379. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, М. Г. Деборин, *Лакокрасочные материалы и их применение*, **1963**, № 1, 3.  
380. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. И. Кульчицкий, Б. В. Локшин, Г. З. Миркин, *Высокомол. соед.*, **А 10**, 1108 (1968).  
381. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчёвей, В. И. Кульчицкий, Авт. свид. СССР 173936 (1965).  
382. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчёвей, Л. И. Комарова, *Высокомол. соед.*, **7**, 457 (1965).  
383. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчёвей, Там же, **7**, 1884 (1965).  
384. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчёвей, Там же, **7**, 1839 (1965).  
385. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчёвей, В. И. Кульчицкий, Там же, **8**, 109 (1966).  
386. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Кульчицкий, Там же, **8**, 1080 (1966).