

УДК 541.6 : 547.569.3

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНСУЛЬФИДОВ

Л. А. Коротнева и Г. П. Белоновская

В обзоре рассматриваются работы по полимеризации и сополимеризации алкенсульфидов, включая публикации 1971 г. Литературный материал представлен по разделам согласно природе действия каталитических систем — полимеризация под влиянием анионных и катионных возбудителей, модифицированных металлоорганических соединений и комплексов с переносом заряда. В отдельной главе изложены результаты работ по сополимеризации тиооксидов.

Библиография — 176 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	150
II. Полимеризация алкенсульфидов	151
III. Сополимеризация алкенсульфидов	169

I. ВВЕДЕНИЕ

Процессы полимеризации и сополимеризации циклических сульфидов (алкенсульфиды, тиооксиды, эписульфиды, тираны, тиетаны) привлекли внимание исследователей лишь в последнее время, причем с каждым годом число работ, связанных с этими вопросами, возрастает. Проблема представляет интерес как в теоретическом плане образования полимеров путем раскрытия гетероцикла, так и с точки зрения практического использования нового класса полимеров, содержащих моносulfидные связи в основной цепи. В отличие от своих кислородных аналогов — циклических оксидов, процесс полимеризации которых изучен достаточно подробно и многие полимерные композиции на основе которых нашли широкое практическое применение, — сведения о полимеризации и сополимеризации циклических сульфидов, так же как и физико-химических свойствах образующихся полимеров до недавнего времени носили несистематический и в ряде случаев качественный характер.

Тем не менее, имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что процесс формирования полимерной цепи при раскрытии циклических тиооксидов весьма своеобразен, а образующиеся кристаллические и каучукоподобные полимеры и сополимеры обладают рядом ценных эксплуатационных свойств, к которым прежде всего следует отнести повышенную радиационную стойкость, высокие адгезионные и диэлектрические свойства, специфическое отношение к ряду растворителей, повышенную устойчивость к окислителям и др.

Особенности поведения циклических сульфидов и, в частности тиранов, в нуклеофильных и электрофильных реакциях, проявляющиеся в процессах ионной полимеризации, связаны со спецификой структуры их молекул, подробно рассмотренной в ряде современных обзоров¹⁻⁵. В связи с этим нам не представляется целесообразным излагать в данном обзоре физико-химические свойства циклических сульфидов и сопоставлять их со свойствами других малых гетероциклов.

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНСУЛЬФИДОВ

В течение длительного промежутка времени существование тиранов доказывалось лишь на основании изучения строения и состава полимерных продуктов, образующихся при попытке их синтеза различными методами^{6,7}. Легкость раскрытия цикла α -тиоокисей с образованием полимерных соединений привела Гришкевича-Трофимовского⁷ к выводу о невозможности их существования в свободном состоянии. Позднее Делепин⁸⁻¹¹, которому впервые удалось синтезировать и выделить в чистом виде простейшие α -тиоокиси, показал их чрезвычайную способность к полимеризации под влиянием различных агентов.

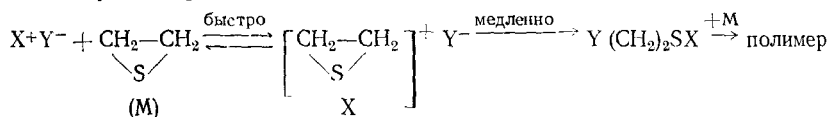
После разработки простых универсальных способов синтеза тиранов из окисей¹² и циклических карбонатов^{13, 14} интерес к этому классу соединений резко возрос, причем наряду с исследованием физико-химических свойств тиоокисей появились и работы, связанные непосредственно с изучением процесса их полимеризации, главным образом простейших и наиболее доступных тиранов — этиленсульфида и пропиленсульфида, относительно стабильных в чистом виде при пониженной температуре⁴.

Попытка полимеризации тиранов под влиянием инициаторов радикального типа не привела к положительным результатам^{15, 16}; лишь для нефторированных α -тиоокисей показана возможность полимеризации под влиянием свободных радикалов, вызывающих гомолитический разрыв связи C—S¹⁷. Первые работы, связанные с изучением ионной полимеризации тиранов, появились в 1954 г., однако систематические исследования в этой области стали проводить, начиная с 60-х гг. В таблице приведены сведения о полимеризации алкенсульфидов в присутствии различных каталитических систем. Наиболее интересные исследования, посвященные полимеризации тиоокисей, можно разделить на 4 основные группы по типу использованных каталитических систем: это исследования полимеризации под влиянием анионных возбудителей, модифицированных металлоорганических соединений, катионных возбудителей и комплексов с переносом заряда. В отдельном разделе изложены основные результаты работ по сополимеризации алкенсульфидов.

Классификация эта весьма условна, ибо при многообразии иницирующих систем часто в рамках качественных наблюдений трудно провести границу между отдельными группами возбудителей по механизму их действия. Так, для α -окисей⁸⁶ и α -тиоокисей⁸⁷⁻⁸⁹ известно, что система $Zn(C_2H_5)_2/H_2O$ в зависимости от соотношения компонентов может проявлять катионный или координационно-анионный характер, а при возбуждении полимеризации пропиленсульфида комплексом с переносом заряда природа актов иницирования и роста полимерной цепи различна.

1. Полимеризация алкенсульфидов под влиянием возбудителей анионного типа

Полимеризацию алкенсульфидов в присутствии оснований Льюиса можно представить в виде последовательно протекающих реакций: 1) присоединения молекулы мономера к возбудителю с образованием активного центра и 2) последовательное присоединение мономера к образовавшемуся меркаптиду — собственно рост полимерной цепи:



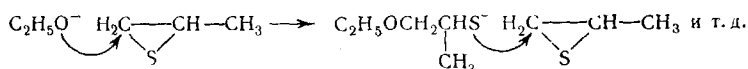
Каталитические системы, используемые для иницирования полимеризации алкенсульфидов

Иницирующая система	Мономер	Ссылки на литературу
УФ, γ -излучение, перекиси, диазосоединения	ЦГС, перфторированные и ненасыщ. эписульфиды	17—19
Органические и разбавленные минеральные кислоты	ЭС, ПС, БС, ЦГС, ТЭ, ТЭХГ	9—11, 16, 20, 21
Кислоты Льюиса: BF_3 , PF_5 , SbF_5 , $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; AlCl_3 ; TiCl_4 , AsF_5	ПС, ЭС, ТЭ, 7-ТБЦГ, 6-ТБЦГ, 3, 3-ДМТЭ, ЦГС	19—31
Ониевые соли: $\text{R}_3\text{O}^+ - \text{BF}_4^-$ $\text{R}_3\text{S}^+ - \text{BF}_4^-$	ПС, ТЭ, ДМТЭ, 7-ТБЦГ, 6-ТБЦГ	23, 25, 26,
Металлы, их окислы, перекиси и гидроокиси ($\text{M}=\text{Na}$, K , Mg , Al , Ca , Fe , Co , Ni , Sr , Pb и др.)	ЭС, ПС, БС	16, 22, 32, 33
Алкоялыты ($\text{M}=\text{Na}$, K , Al , Fe , Zn)	ПС, СС, ЭС	22, 34—37
Меркапиды ($\text{M}=\text{Na}$, K , Fe , Co , Cu и др.)	ЭС, ПС, СС	32, 35, 36, 38—48
MR, MRX	ПС, ЭС, СС, ТЭ, ИБС	19, 22, 23, 32, 35, 36, 42, 43, 49—57
$\text{MR}_2 + \text{модификатор}$ ($\text{M}=\text{Zn}$, Cd , Mg)	ЭС, ПС, БС, ЦГС, СС, ТЭ	19, 42, 58—68
$\text{AlR}_3 + \text{меркапиды}$ (Zn , Cu , Co , Ni , Fe); хелаты	ПС ПС	35 69
Минеральные соли Cd , Zn , Mg , Hg	ПС, ЭС, БС, СС, ЦГС	9—11, 70—76
Амины, полиамины, пиридин, карбазол, гуанидин, гидроксиламин, <i>o</i> -аминофенол	ЦГС, ПС, ЭС	77, 78
NaNH_2 и др. амиды	ЭС, ПС	22, 79, 80
Ксантаты, дитиокарбонаты, тиокарбоксилаты металлов	ЭС, ПС, БС	67, 81
LiAlH_4	1-ОС	82
КПЗ	ПС	83—85

Обозначения: ЭС — этиленсульфид, ПС — пропиленсульфид, БС — бутиденсульфид, ЦГС — циклогексенсульфид, СС — стиролсульфид, ТЭХГ — тиоэпихлоргидрин, 1-ЭС — 1-октенсульфид, ИБС — изобутиленсульфид, ТЭ — тигтан, ТБЦГ — тиобисциклогептан, ДМТЭ — диметилтигтан.

Реакции этого типа близки к безобрывной полимеризации мономеров винилового ряда. Принцип полимеризации α -тиоокисей, отвечающий представлениям о «живых» полимерах, описан в ряде работ^{16, 22, 23, 38-42, 57, 70, 74, 90}.

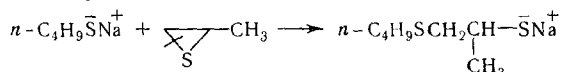
Марвел и Вейл³⁴ получили низкомолекулярный полипропиленсульфид под давлением при 95—100° в присутствии спиртового раствора этилата натрия и представили этот процесс следующей схемой:



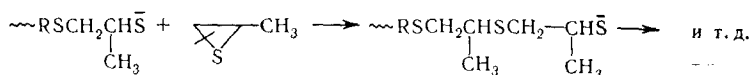
Кальвенор с сотр.⁹¹ также связывают полимеризацию этиленсульфида под действием NaOH или других щелочных агентов (NaX) с образованием $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (X); авторы показали, что α -тиоокиси не полимеризуются, если молекула атакующего агента построена так, что продукт его конденсации с одной молекулой мономера представляет собой устойчивое циклическое соединение (например, тритиокарбонат при реакции этиленсульфида с тиомочевинной или роданидами).

В 1964 г. Иси с сотр.³⁵, изучая полимеризацию пропиленсульфида (ПС) в присутствии различных металлоорганических соединений, показали, что алкоксиды, эффективные для возбуждения полимеризации α -окисей (этилаты натрия, железа, титана; изопропилаты алюминия, $(i\text{-Pr})_2\text{AlON}$), не эффективны в случае полимеризации эписульфидов и предположили, что данные Марвела³⁴ связаны с наличием в системе следов влаги и гидролизом алкоксида. В этой же работе Иси показал, что меркаптиты натрия, кадмия, цинка, меди, никеля, кобальта и железа при 0—80° способны вызывать полимеризацию ПС с образованием вязких масел. Применение полярных растворителей увеличивало скорость процесса. Методом ИК-спектроскопии авторы обнаружили в полимере наличие $\text{C}=\text{C}$ -групп, что позволило им предложить схему полимеризации ПС по анионному механизму, включающему реакции передачи цепи:

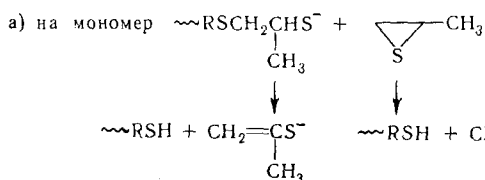
I. Иницирование:



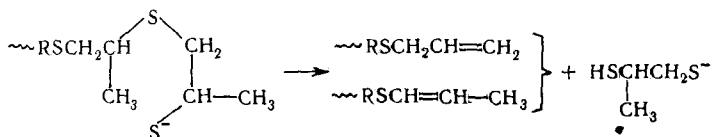
II. Рост:



III. Передача цепи:

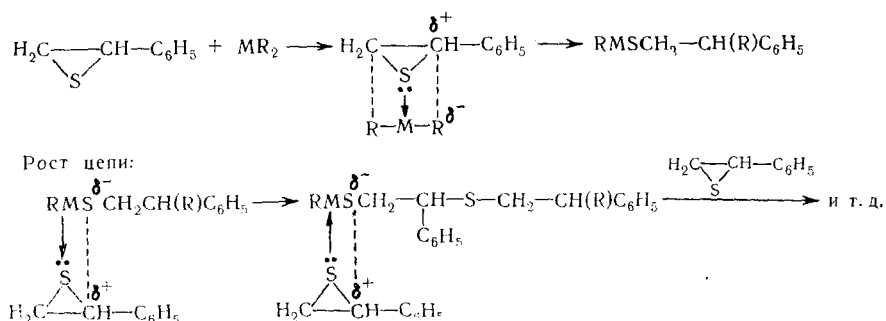


б) отрыв протона



Те же исследователи изучили полимеризацию ПС под влиянием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ³⁵ при 0° и показали, что присутствие в системе воды снижает каталитическую активность возбудителей. Из этих данных сделан вывод о неэффективности продуктов гидролиза алюминийорганических соединений для возбуждения полимеризации тиооксидов. В 1968 г. те же исследователи пересмотрели свои прежние данные и опубликовали статью, в которой детально рассмотрели систему $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{H}_2\text{O}$ как инициатор полимеризации ПС. Данные этой работы будут рассмотрены в соответствующем разделе.

Большой круг катализаторов изучили Нейше и Прайс ³⁶ при полимеризации стиролсульфида, однако только применение триэтилалюминия и хлоркадмийбутилмеркаптида при комнатной и более низкой температуре позволило получить полистиролсульфид с достаточно высоким молекулярным весом. Авторы полагают, что процесс инициирования и роста цепи не имеет ни радикального, ни ионного характера и предлагают схему координационного механизма: Инициирование:



При рассмотрении анионной полимеризации ПС следует остановиться на работах Кабаяси ⁷⁰, который впервые обнаружил, что соли элементов II-B группы и особенно соединения кадмия, дают превосходный каталитический эффект. Наиболее активными оказались CdS , CdO , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdCO_3 и CdSiO_3 . В то время, как цинковые катализаторы приводят к образованию аморфного, главным образом атактического полипропиленсульфида, кадмиевые соли образуют кристаллический полимер, который, по-видимому, является изотактическим ($T_{\text{пл.}} = 40-45^\circ$, $T_{\text{ст.}} = -52,5^\circ$) с высоким значением характеристической вязкости (до 10). В случае применения кадмиевых солей кремневой кислоты для повышения ее активности требуется добавление воды, приводящее к возрастанию молекулярного веса полимера и скорости процесса. Подобный эффект оказывает и добавление NaOH (до pH 8). Спектральные исследования подтвердили наличие в полимере металла, используемого в качестве катализатора. Авторы не рассматривают механизм каталитического действия воды и гидроокиси натрия, но для всех типов кадмиевых солей предлагают ступенчатый анионный характер полимеризации.

В присутствии системы $\text{CdCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{S}$ ⁷¹ или карбонатов кадмия или цинка ⁷² ПС также полимеризуется и сополимеризуется с образованием высокомолекулярных и олигомерных полимеров ^{73, 92}.

На особую эффективность соединений кадмия при полимеризации эписульфидов указывают и работы Купера, Моргана и Врэгга ^{38-41, 74}. Стремление исследователей изучить полимеризацию алкенсульфидов в присутствии меркаптидов, моделирующих активные центры процесса, вполне закономерно. Однако изучение механизма и кинетики процесса

полимеризации затруднено в связи с ограниченной растворимостью меркаптидов³⁶ или наличием в гомогенных системах следов меркаптанов, являющихся весьма активными агентами передачи цепи³⁵.

Авторы³⁸⁻⁴⁰ получали полипропиленсульфид и полиэтиленсульфид практически любого молекулярного веса, применяя в качестве катализатора растворимые меркаптиды тяжелых металлов (Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Pb и др.). Изучив иницирующую способность меркаптидов различного строения, авторы показали, что наиболее эффективными возбудителями полимеризации являются тиолаты Cd и Zn, причем меркаптиды — $M(SCH_2CH=CH_2)_2$, полученные из ненасыщенных тиолов, имеют хорошую растворимость, а диалкилдиаминоалкилтиолаты

$M[CH_2-CH_2S-CH(CH_3)N(n-C_4H_9)_2]_2$ растворяются практически мгновенно. Ав-

торы связывают повышенную растворимость меркаптидов тяжелых металлов с их тетрагональной структурой, обусловленной наличием в исходном тиоле в β -положении заместителя, способного к координации с металлом. Все эти соединения устойчивы на воздухе, а присутствие влаги не сказывается на их активности. Наиболее активные меркаптиды кадмия авторы расположили в следующий ряд: $Cd(SCH=CH=CH_2)_2 \approx \approx Cd(SCHCH_2NR_2)_2 \approx Cd(SCH_2CH_2SBu)_2 > Cd(SCH_2CH_2OBu)_2$.

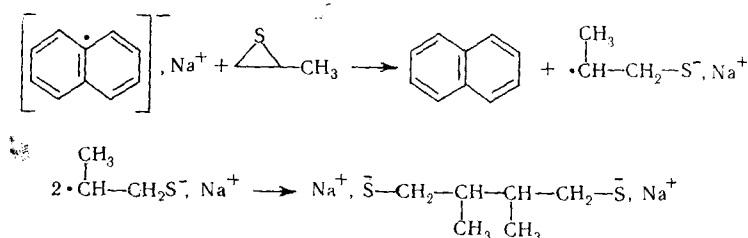
Проведя детальное кинетическое исследование, авторы³⁸⁻⁴⁰ показали, что процесс полимеризации под влиянием меркаптидов тяжелых металлов протекает по механизму «живых» цепей с индукционным периодом, величина которого зависит от природы и растворимости возбудителя. На стационарном участке $v_p = k_p [алкенсульфид] [кат.]$. Первый порядок реакции по мономеру и близость констант скорости роста при использовании меркаптидов кадмия различного строения свидетельствуют об отсутствии определяющей роли координации мономера с металлом. Однако в пользу последней говорит стереоспецифичность использованных возбудителей, приводящая к образованию кристаллического полипропиленсульфида, и подавление реакции полимеризации или уменьшение скорости процесса при введении сильных электронодонорных добавок (аминов). В случае аминотиолов как возбудителей полимеризации авторы не исключают возможности межцепного взаимодействия, приводящего к сшивке полимеров. В цитированных работах убедительно показана роль тиолов как передатчиков цепи при полимеризации тиоокисей.

В течение длительного времени проводят систематическое исследование анионной полимеризации пропиленсульфида французские ученые под руководством Сигвальта^{22, 42, 49-55, 79}.

В первых работах^{22, 79}, имеющих качественный характер, авторы показали, что полипропиленсульфид высокого молекулярного веса может быть получен при использовании катализаторов анионного типа [натрий-нафталин в тетрагидрофуране (ТГФ), амид натрия, натриевая пленка]. В дальнейшем, изучая полимеризацию ПС под влиянием натрийнафталинового комплекса в разбавленных растворах ТГФ⁴⁹, авторы установили, что процесс протекает по механизму «живых» цепей, не осложнен реакциями обрыва или передачи цепи, и средняя степень полимеризации образующегося полимера на любой стадии превращения строго рассчитывается по формуле

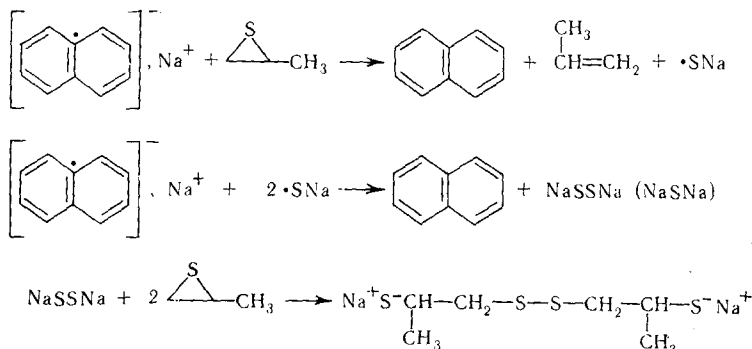
$$\overline{DP}_n = \frac{\Delta M}{1/2 [кат]} \left(\text{при этом } \frac{\overline{M}_w}{M_n} \rightarrow 1 \right)$$

Авторы предположили^{54, 55}, что иницирование полимеризации ПС в присутствии натрийнафталинового комплекса осуществляется по механизму, согласно которому по аналогии с виниловыми соединениями⁹³ происходит перенос электрона на мономер с последующей димеризацией анион-радикала по схеме:



Подтверждением этого бифункционального механизма являлась практически полная регенерация нафталина (до 98%). Хотя мгновенное исчезновение анион-радикала нафталина наблюдалось при -78° , рост цепи отмечался лишь при температуре выше 0° , что объяснялось низкой реакционной способностью первичного активного центра — димеркаптида натрия.

Дальнейшее кинетическое, кондуктометрическое и спектрофотометрическое изучение полимеризации ПС под влиянием натрийнафталинового комплекса показало, что иницирование протекает более сложно, а полимеризация может осуществляться при температуре ниже 0° . В более поздних работах^{50-52, 54} авторы обнаружили, что процесс полимеризации ПС в этой системе сопровождается выделением пропилена и наличием индукционного периода, наиболее четко проявляющегося при низкой температуре (-30°), которого можно избежать, применяя «посев» «живыми» полимерами, полученными в присутствии любого анионного возбuditеля (натрийнафталин, натриймеркаптит, карбазил натрия или калия)⁵⁴. Замедленное иницирование подтверждается также характером кондуктометрических кривых. На основании перечисленных данных акт первичного взаимодействия мономера с натрийнафталином и последующие стадии авторы формулируют следующим образом:

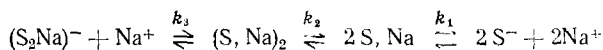


Идентификацию промежуточных активных соединений авторы не проводили.

В интервале концентраций катализатора до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л получено выражение общей скорости процесса $v_p = k_p [\text{M}] [\text{кат.}]^{1/2}$, где k_p — суммарная константа скорости роста, а $[\text{M}]$ и $[\text{кат.}]$ — концентрации мономера и катализатора соответственно. Авторы связывают зависимость скорости

процесса от концентрации катализатора с возможностью параллельного роста полимерной цепи на ионных парах и свободных ионах, находящихся в равновесии. Используя метод Шварца^{94, 95}, авторы рассчитали индивидуальные константы скорости реакции на свободных ионах и ионных парах с противоионом натрия в растворе ТГФ и тетрагидропирана (ТГП)⁵⁴.

Изменение электропроводности системы при полимеризации ПС в растворе ТГФ⁵¹ и ТГП⁵⁴ позволило авторам определить константу диссоциации K_d ионной пары S^- , M^+ с противоионами Na^+ , K^+ , Li^+ и NR_4^+ ⁹⁶. Как показали авторы, ряд активности противоионов противоположен тому, который был установлен для карбаниона⁹⁵, что объясняется меньшим вкладом сольватирующих эффектов. При изучении полимеризации ПС в среде ТГФ авторы показали, что при концентрации инициатора выше $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л скорость процесса не описывается уравнением, приведенным выше. Это явление связано с наличием в системе ряда равновесий с участием ионных пар и свободных ионов:



где (S, Na) — тиолатный активный центр в форме ионной пары, $(S_2Na)^-$ — ассоциат ионной пары со свободным ионом, $(S, Na)_2$ — ассоциат, включающий две ионные пары.

Наличие ассоциатов в указанных условиях согласуется с отклонением электропроводности системы от линейного хода в той же области концентраций и доказано вискозиметрическими измерениями по методу Мортон⁹⁷ путем сопоставления времени истечения растворов реакционных смесей до и после разрушения активных центров $\sim S^-$, M^+ агентом обрыва (бромистым этилом).

Авторы показали⁵², что при работе с монофункциональным возбудителем — трифенилметилнатрием закономерности процесса аналогичны таковым при работе с натрийнафталином. Агентом иницирования полимерных цепей, как полагают авторы, также являются бифункциональные соединения типа SNa_2 , S_2Na_2 , либо их смесь. Применение карбазидов натрия и калия в качестве инициаторов полимеризации ПС⁹⁸ позволило получить истинно монофункциональный полимер, процесс образования которого подчиняется всем кинетическим закономерностям, установленным для бифункционального полипропиленсульфида.

Другому типично анионному возбудителю полимеризации — бутиллитию — посвящены исследования^{23, 32, 43, 99}. В условиях блокполимеризации в растворе неполярных растворителей процесс полимеризации ПС под влиянием бутиллития развивается с малой скоростью. Введение ТГФ в количестве от 10 до 70 мол. % резко увеличивает скорость процесса. В интервале температур $-25 \div +20^\circ$ в широком диапазоне концентраций мономера и инициатора гомогенный процесс полимеризации протекает без индукционного периода, до полного исчерпания мономера и описывается как квазистационарный процесс с постоянно действующим числом активных центров и общей энергией активации 11,8 ккал/моль. Характер зависимости молекулярного веса от условий проведения полимеризации (температуры, концентрации исходных реагентов, конверсии) свидетельствует о протекании процесса с участием «живых» полимерных цепей с полным использованием введенного инициатора и позволяет применять формулу расчета степени полимеризации, установленную для безобрывных процессов.

Однако исследование зависимости молекулярновесового распределения (МВР) полипропиленсульфида от глубины превращения и темпе-

ратуры реакции, проведенное при различных концентрациях мономера и инициатора и в отсутствие растворителя выявило сложность процесса. Во всех случаях кривые МВР имели унимодальный характер со шлейфом в области высоких молекулярных весов (рис. 1) и значениями коэффициентов полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n \rightarrow 1,5$ и $\bar{M}_z/\bar{M}_w \rightarrow 1,33$. При отсутствии реакций ограничения роста полимерной цепи полученный тип распределения полипропиленсульфида по молекулярному весу авторы связывают с наличием в системе явления «псевдообрыва», состоящего в протекающей в течение всего процесса самопроизвольной дезактива-

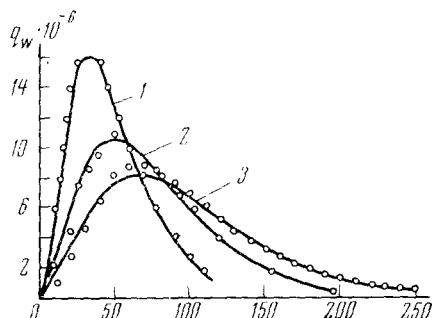


Рис. 1

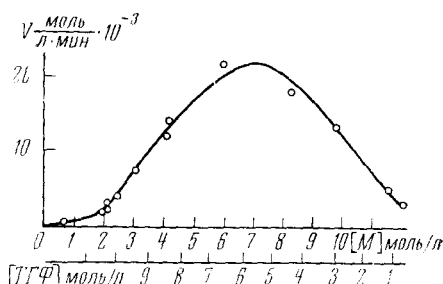


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальные кривые молекулярновесового распределения полипропиленсульфида, полученного при $[C_4H_9Li] = 4,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[ПС] = 2,46$ моль/л, $t^c = -25^\circ$, в среде ТГФ. Экспериментальные точки нанесены на кривые, рассчитанные по формуле

$$q_w(M) = \frac{(\alpha \cdot M)^2 \cdot e^{-\alpha M}}{\bar{M}_n} : \quad 1 - 46,0\% \text{ превращения, } 2 - 71,5\% \text{ превращения, } 3 - 100\% \text{ превращения. По оси абсцисс — } M \cdot 10^3$$

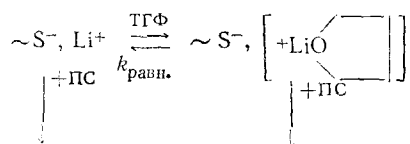
Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации пропиленсульфида от концентрации мономера и ТГФ при 0° и $[C_4H_9Li]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

ции активных центров $\sim S^-$, Li^+ , обусловленной способностью литийорганических соединений к ассоциации, и последующей реактивации при взаимодействии их с мономером. Таким образом, в каждый данный момент в актах роста полимерной цепи участвует не весь инициатор, а только часть образующихся активных центров. С другой стороны, тот факт, что независимо от условий проведения полимеризации распределение макромолекул по размерам подчиняется закономерности $q_w(M) =$

$$= \frac{(\alpha M^2)e^{-\alpha M}}{\bar{M}_n}, \text{ где } M - \text{молекулярный вес фракции полимера, } \bar{M}_n - \text{средне-}$$

числовой молекулярный вес, α — либо пропорционален M , либо есть величина постоянная, равная $2/\bar{M}_n$, а коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n и \bar{M}_z/\bar{M}_n составляют 1,5 и 1,33 соответственно, по мнению авторов, указывает на то, что в выбранных условиях каждая полимерная цепь строится из двух статистически независимо растущих на бифункциональном активном центре полимерных цепей, что согласуется с найденными значениями среднечисловых молекулярных весов. Методом хроматографического анализа образующихся газообразных продуктов показана идентичность механизма взаимодействия бутиллития и натрийнафталена с ПС в среде ТГФ и в отсутствие последнего через стадию элиминирования серы.

Основные кинетические параметры процесса полимеризации ПС авторы изучали при 0°. В интервале концентраций бутиллития $1 \cdot 10^{-3}$ – $1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л порядок реакции по возбудителю изменялся от 1 до 0. Зависимость скорости полимеризации ПС от его концентрации в среде ТГФ представлена на рис. 2. Общая скорость процесса $v_p = k_p[M]^2[\text{ТГФ}][\text{кат}]$. Авторы полагают, что характер взаимосвязи между скоростью полимеризации и концентрацией исходных реагентов определяется тем, что бутиллитий находится в среде двух сильных электронодонорных агентов, из которых ПС является более полярным ($\epsilon_{\text{ПС}} = 10,2$; $\epsilon_{\text{ТГФ}} = 7,6$), а ТГФ — более сильным комплексообразующим агентом^{100, 101}, что обуславливает наличие в полимеризующейся системе равновесия:



Изучение электропроводности системы ПС — бутиллитий + ТГФ⁹⁹ позволило авторам сделать вывод об определяющей роли ионных пар в процессе роста полимерной цепи и установить, что ТГФ участвует в специфической сольватации малореакционноспособной контактной ионной пары $\sim\text{S}^-, \text{Li}^+$, превращая ее в «рыхлую», разделенную растворителем ионную пару $\sim\text{S}^-, [\text{Li}^+, \text{ТГФ}]$ реакционноспособность которой в $50 \div 80$ раз превышает реакционноспособность контактной пары.

Изучение сополимеризации ПС с α -, β - и γ -тиооксиями: этиленсульфидом, тьетаном и тиофаном, различающимися основностью гетероатома и напряженностью цикла, позволило авторам ответить на вопрос, что является ответственным в стадии роста: координация сульфида с противоионом или внедрение комплексно связанного мономера по связи $\text{S}—\text{Li}$ (раскрытие цикла, тепловой эффект). Из данных ИК-спектроскопии и элементного анализа следует, что сополимеры обогащены компонентом с большей напряженностью цикла, которая и является определяющим фактором при реакции раскрытия цикла под действием нуклеофильного реагента. Однако замедление процесса полимеризации при добавлении небольших количеств соединений большей основности (тиофана, тьетана) говорит о том, что заметную роль играет и координация сульфида с противоионом, которая модифицирует активный центр и сказывается на кинетике процесса, но не изменяет направления формирования цепи. На основании полученных результатов предложен координационно-анионный механизм полимеризации ПС под влиянием бутиллития, включающий стадии инициирования, роста, «псевдообрыва», реактивации, и приведены соответствующие кинетические расчеты⁹⁹.

Методом газожидкостной хроматографии изучены некоторые закономерности полимеризации ПС, инициируемой $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ в растворе бензола и диэтилового эфира⁴⁴. Показано, что полимеризация может осуществляться в интервале температур $-20 \div +20^\circ$ с общей энергией активации 11,4 ккал/моль. Термогравиметрический анализ полипропиленсульфида в вакууме и на воздухе показал, что разложение полимера происходит практически нацело в области температур $225 \div 320^\circ$ до пропилена, этана и изопропилмеркаптана и сопровождается значительными эндотермическими эффектами. Авторы статьи не делают каких-либо предположений относительно механизма реакций инициирования, роста и обрыва полимерной цепи.

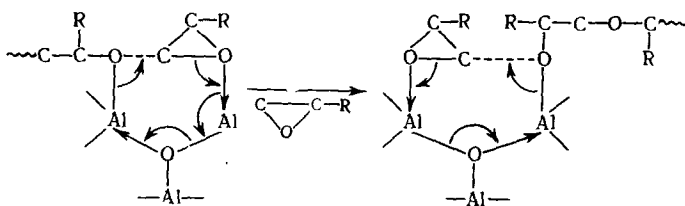
Таким образом, по мнению большинства авторов, при анионной полимеризации алкенсульфидов независимо от исходного инициатора рост полимерных цепей осуществляет тиолатный анион S^- , M^+ . Если акту роста предшествует координация активного центра с мономером, то полимеризация осуществляется по координационно-анионному механизму.

2. Полимеризация алкенсульфидов под влиянием модифицированных металлоорганических соединений

Известно, что для получения высокомолекулярных полиоксиэтиленов с высокой степенью тактичности широко применяют каталитические системы на основе цинк- и алюминийорганических соединений в присутствии сокатализаторов^{58-62, 102-113}.

Несмотря на продолжительное и серьезное изучение полимеризации и сополимеризации алкиленоксидов под влиянием модифицированных металлоорганических соединений, механизм их действия выяснен далеко не полностью. Если в первых работах Фурукава и др.¹⁰² приписывали каталитическую активность связи $O-Me-O$, на которой происходит координация мономера, то Колкло¹⁰³ и Ванденберг¹⁰⁴ считали, что рост полимерной цепи происходит по катионному механизму с участием стабильных ониевого ионов, образующихся при взаимодействии мономера с гидратированной формой алюминийорганического соединения. Многие авторы делали вывод об «ониевой» природе процесса полимеризации кислородсодержащих гетероциклов на системах $AlR_3 + H_2O$ и $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O$ на основании изучения констант сополимеризации различных оксидов и сопоставления их с данными по сополимеризации под влиянием катализаторов типично катионного характера $[BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O, SnCl_4]$ ¹⁰⁵⁻¹⁰⁸.

За последнее время в ряде работ Ванденберг^{114, 115} и Прайс^{116, 117} сообщили, что полимеризация оксидов, приводящая к получению регулярно построенных кристаллических полимеров, связана с координацией мономера на активном центре, имеющем более чем один атом металла:

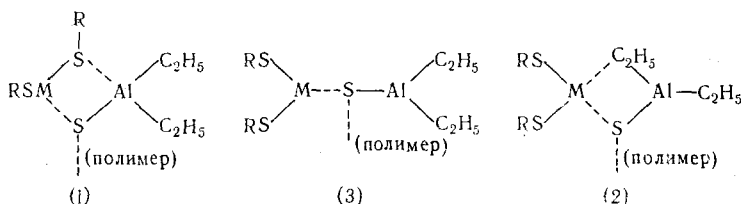


Это положение убедительно доказали Осган и сотр.^{118, 119} при исследовании биметаллических μ -окссалкоксидов как катализаторов полимеризации эпоксидов по механизму внедрения. Авторы рассмотрели роль электронных и структурных факторов, а также других кооперативных эффектов в механизме координированной полимеризации под влиянием использованных катализаторов и указали на возможность участия мостикового кислорода в стадии присоединения мономера. Некоторые новые аспекты катализа полимеризации гетероциклов металлоорганическими соединениями рассмотрены в недавно опубликованной работе Фурукавы¹²⁰.

Как показали работы последних лет, системы $Al(C_2H_5)_3$ и $Zn(C_2H_5)_2$ в присутствии различных модифицирующих добавок активны для возбуждения направленной полимеризации α -тиооксидов, однако мы распо-

лагаем лишь небольшим количеством публикаций, содержащих весьма ограниченный материал^{35, 63, 67, 68, 70, 121–125}. Тем не менее, данные этих работ позволяют расширить представление о природе активных центров и механизме полимеризации гетероциклических соединений при использовании цинк- и алюминийорганических соединений.

Явление координирования, приводящее к регулярному построению цепи и получению кристаллического полимера, наблюдали Иси с сотр.³⁵ при полимеризации ПС под влиянием AlR_3 , модифицированного водой и меркаптидами различных металлов. Они показали, что если меркаптиды Na, Co, Zn, Ni, Cu образуют низкомолекулярные, аморфные полимеры, а триэтилалюминий в отсутствие добавок и в присутствии воды мало эффективен для возбуждения полимеризации, то сочетание триалкилалюминия с меркаптидами приводит к образованию высокомолекулярного кристаллического полимера. Наибольшая активность наблюдается при использовании меркаптидов железа и кобальта. На примере $Al(C_2H_5)_3 + Co(n-SC_4H_9)_2$ и $Al(C_2H_5)_3 + Fe(SC_4H_9)_3$ авторы установили, что при изменении соотношения Al/M от 0,5 до 2, глубина превращения возрастает, однако максимальное значение молекулярного веса ($[\eta] = 2,0$) достигается при соотношении $Al/Co = 1,0$. Авторы связывают этот факт с явлением передачи цепи на избыток $Al(C_2H_5)_3$, но не рассматривают механизма этого процесса. Авторы полагают, что в начальной стадии полимеризация происходит под действием $Al(C_2H_5)_3$, а в дальнейшем полимерные ионы координируют с меркаптидом металла, принимая форму (1), (2) или (3), и полимеризация протекает по связи $S-M^+$, что обеспечивает стереорегулярный рост цепи. Авторы отдают предпочтение росту полимерной цепи на комплексах строения (1) и (2).



Нестереоспецифичность системы $Al(C_2H_5)_3 + Ni(SR)_2$ авторы объясняют многомерным строением меркаптидов никеля, в которых атомы серы расположены нерегулярно¹²⁰. Некоторые выводы, сделанные в этой работе относительно реакционной способности связи $O-M$, были опровергнуты французскими исследователями Машоном и Сигвальтом^{121, 122}, а также позднее самим Иси¹²⁴. В последнем сообщении¹²⁴ Иси с сотр. показали, что система $Al(C_2H_5)_3 + H_2O$ при четком контроле содержания воды активна для полимеризации и сополимеризации алкенсульфидов в толуоле при $0 \div 50^\circ$. Было исследовано влияние соотношения компонентов в исходной смеси, полярности среды, концентрации мономера и катализатора на скорость процесса и молекулярный вес полимера. В этой работе установлено, что по сравнению с чистым $Al(C_2H_5)_3$ система $Al(C_2H_5)_3 + H_2O$ более активна для полимеризации в широком диапазоне соотношений компонентов, причем максимальная активность наблюдается при соотношении $Al/H_2O = 1$.

На основании ряда кинетических закономерностей процесса полимеризации ПС в присутствии системы $Al(C_2H_5)_3 + H_2O$ и его сополимеризации с другими α -тиоокисями, авторы делают вывод о катионной природе роста полимерной цепи на активных центрах типа $\sim SCH_2-\overset{+}{CH}$
 $\quad\quad\quad |$
 $\quad\quad\quad CH_3$

и о наличии интенсивно развивающихся реакций передачи цепи на номер или атомы серы полимерной цепи, но предложенная авторами схема этих реакций не представляется нам достаточно ясной.

С точки зрения стереоспецифичности используемого катализатора интересна система диэтилцинк — вода, предложенная в 1958 г. Фурукавой с сотр.^{111, 127} для полимеризации циклических окисей. Эта система привлекла к себе внимание многих исследователей и в настоящее время интенсивно изучается. Опубликованы многочисленные сообщения о применении различных модификаторов с целью повышения эффективности этой системы^{58–63, 67, 115, 128}.

В ряде патентов указано^{60–63, 67}, что $Zn(C_2H_5)_2$ и другие металлоорганические соединения II группы, модифицированные соединениями, содержащими атомы с неподеленной электронной парой или протонодонорными добавками, эффективно ведут процесс полимеризации α -окисей и эписульфидов и их сополимеризацию.

Недавно Шозо и Тейдзи⁸⁶ на примере полимеризации α -окисей провели тщательное исследование системы $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O$ и установили, что механизм ее действия (катионный или анионный) связан с изменением молярного соотношения компонентов, которое отражается на строении образующихся продуктов гидролиза, ведущих процесс полимеризации. По последним данным¹¹⁰, полученным методами ИК-спектроскопии, газожидкостной хроматографии и дифракции рентгеновских лучей, возбудителями полимеризации окиси пропилена в зависимости от степени гидролиза являются $C_2H_5(ZnO)_n \cdot Zn(C_2H_5)$ (I); $C_2H_5(ZnO)_nH$ (II) и $HO(ZnO)_nH$ (III), которые имеют неупорядоченную структуру вюрцита, содержащего связи $Zn-O-Zn$. Их относительная кислотность располагается в ряд $III < Zn(C_2H_5)_2 < I < Al(C_2H_5)_3$.

Возможность использования этой каталитической системы для полимеризации эписульфидов впервые показали в 1963 г. Кабаяси и Иси⁷⁰. Более детально влияние добавок воды на глубину превращения и свойства полимера, полученного при полимеризации ПС в растворе бензола (каталитическая система $Zn(C_2H_5)_2/H_2O$), изучили французские исследователи Машон и Сигвальт^{121, 122}. Авторы показали, что система эффективна для возбуждения полимеризации в широком диапазоне соотношений $\rho = H_2O/Zn(C_2H_5)_2$, но кристалличность полипропиленсульфида, которая оценивалась по растворимости полимера в метилэтилкетоне, достигает максимума при $\rho = 1$. На основании весьма немногочисленных экспериментальных данных трудно сделать какие-либо выводы о действующем механизме изучаемой системы, однако авторы отдают предпочтение анионной природе инициирования и роста полимерной цепи независимо от величины ρ .

Полученный авторами полипропиленсульфид представлял собой эластомер с повышенной жесткостью и разрывным сопротивлением, кристалличность его связана с соотношением компонентов в иницирующей системе.

Интересные сведения о природе активных центров при полимеризации α -окисей и α -тиоокисей содержатся в работе Лола¹²³. Автор исследовал новые системы $Zn(C_2H_5)_2$ + сера и $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O_2$ и сопоставил их действие с системой $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O$. Установлено, что сера выступает как сокатализатор, и система $Zn(C_2H_5)_2 + S$ в широком диапазоне соотношений компонентов осуществляет гетерогенную полимеризацию α -окисей и α -тиоокисей. В ходе исследования не обнаружено влияния полярности среды и показано, что все три системы одинаково стереоспецифичны, при-

чем сульфиды полимеризовались быстрее окисей и имели более низкий молекулярный вес. Полученные результаты позволили автору предположить, что эффективность системы $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{S}$ связана с наличием полисульфидных связей. Это допущение было подтверждено при изучении полимеризации окиси пропилена в присутствии модельных меркаптидов типа RSZnR , RSZnSR , $\text{RS}_x\text{ZnS}_y\text{R}$, RS_xZnR , RS_xZnSR (где $x + y = 2-8$). Было показано, что соединения, содержащие моносulfидные связи типа RSZnR , и меркаптиды, полученные *in situ* в системе $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{S}$, являются неэффективными для возбуждения полимеризации α -окисей и тиоокисей. Продолжительное вызревание катализатора $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{S}$ (0,5—19 часов) способствует образованию активных полисульфидных связей $\text{RS}_x\text{ZnS}_y\text{R}$, в которых структура $\text{R}-\text{S}-$ также играет существенную роль. Автор считает, что полимеризация протекает по координационному механизму, но в работе этот вопрос не получил какого-либо развития.

Для понимания и идентификации механизма полимеризации α -тиоокисей под действием различных возбудителей большой интерес представляют работы по синтезу оптически активных полимеров из мономеров, содержащих асимметрический атом углерода. Известно, что оптически активный полимер можно синтезировать, если проводить полимеризацию оптически активной формы мономера (энантиомера), либо употребляя для инициирования полимеризации рацемата оптически активный возбудитель. Обе эти возможности были использованы Спасским для получения оптически активного полипропиленсульфида^{68, 75, 87, 88}.

Как уже показал Машон^{121, 122}, стереоспецифическая полимеризация рацемического ПС позволяет получить высокомолекулярный полимер, содержащий до 50% кристаллической фазы. По мнению Спасского⁸⁸, кристалличность такого полимера может быть обусловлена либо присутствием одновременно двух типов полимеров, полученных на основе каждого из энантиомеров, либо наличием одной полимерной цепи, состоящей из последовательностей каждого энантиомера разной длины. Поэтому получение полимеров каждого оптического антипода должно дать ценную информацию относительно механизма стереоспецифической полимеризации эписульфидов.

С другой стороны, сравнение оптической активности полимеров, полученных на различных каталитических системах, позволяет обнаружить присутствие нерегулярности в макроцепи, обусловленной раскрытием цикла по связи $\text{C}-\text{S}$ у первичного или вторичного атома углерода. Действительно, под влиянием различных агентов цикл оптически актив-

ного ПС $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{C}^*\text{H}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ может раскрываться с образованием полимера

либо по типу (а) (анионная полимеризация) с сохранением конфигурации C^* и, следовательно, с увеличением оптической активности, либо по типу (б) (катионная полимеризация) или смещению типа (а) и (б) с потерей или уменьшением оптической активности полимера. Как следует из результатов работ Спасского^{68, 87}, при полимеризации *d*- и *l*-пропиленсульфида под влиянием анионных возбудителей (натрий, КОН, тартрат кадмия) образуются полимеры с повышенной, а под влиянием эфирата трехфтористого бора — с пониженной оптической активностью. В этой связи значительный интерес представляет изучение природы действия системы $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ при различных соотношениях исходных компонентов. Для $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{H}_2\text{O} = 1:1$ оптическая активность близка к актив-

ности, полученной на анионной системе. Снижение доли воды уменьшает оптическую активность, что можно связать с проявлением катионной природы образовавшегося активного центра. Система $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{H}_2\text{O} = 1:0,5$ близка по своему воздействию к системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{H}_2\text{O} = 1:0,7$, представляющей собой катионный возбудитель¹⁰⁵, а $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3\text{OH} = \frac{1}{2}$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ + гликоли⁶⁸ проявляют анионный характер, что согласуется с¹²⁸. Авторы^{68, 75, 87–89} отмечают, что в случае полимеризации эписульфидов не наблюдается полной аналогии в поведении системы $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{MeOH} = \frac{1}{2}$ и $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{1}$, так как последняя обнаруживает тенденцию к катионной природе.

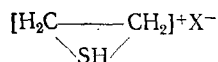
Полимеризацию рацемического *d, l*-пропиленсульфида в присутствии литий- и цинкорганических соединений, модифицированных оптически активными добавками ($\text{LiC}_4\text{H}_9 + \text{LiOR}^*$; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{ROH}^*$) изучали Алиев и Кренцель^{129, 130}. При исследовании литиевой системы были получены полимеры низкого молекулярного веса, обладавшие сравнительно высокой оптической активностью (до $-63,7$ град.). Полимеризация сопровождалась выделением пропилена, и в определенных условиях происходил практически полный распад полипропиленсульфида на пропилен и элементарную серу. Процесс мог быть направлен также на получение полимера, содержащего $-\text{S}-\text{S}-$ связи. Авторы высказали предположение¹²⁹, что под действием сильного нуклеофильного агента полимеризация протекает по трем последовательным направлениям: а) десульфурование ПС и полимеризация, б) разложение полимерных цепей с выделением пропилена и образованием олигомерных продуктов с $\sim\text{S}-\text{Li}$ -группами на обоих концах цепи, в) окисление олигомеров либо элементарной серой, либо полисульфидом лития с образованием полимеров с дисульфидными связями.

В работе¹³⁰ предложен иной вероятный механизм иницирования и роста цепи с образованием дисульфидных связей. Образование пропилена и полисульфидных связей в макромолекуле наблюдалось также в работе⁴¹ при полимеризации ПС в присутствии меркаптидов цинка и кадмия, что авторы объясняют актом элиминирования серы при координации $\text{S}-\text{Zn}-\text{S}$ -связей полимерной цепи с мономером.

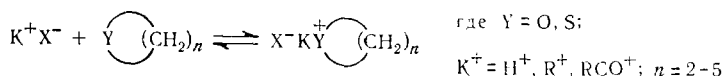
3. Катионная полимеризация алкенсульфидов

Способность алкенсульфидов к полимеризации в присутствии возбудителей катионного типа отмечали многие авторы^{8, 24, 43, 49, 50}. В 1920 г. Делепин⁸, впервые синтезировавший эписульфиды, обратил внимание на то, что они легко полимеризуются под влиянием разбавленных минеральных кислот и уксусной кислоты. В 1960 г. Дермер²⁴ показал, что трехфтористый бор и хлористый тетраметиламмоний вызывают полимеризацию эписульфидов в массе с большой скоростью, а Буало^{49, 50} провела полимеризацию ПС в присутствии эфирата трехфтористого бора и хлоридов титана и алюминия. Однако в этих работах отмечался лишь факт образования низкомолекулярного полимера и не рассматривался механизм полимеризации под влиянием электрофильных агентов.

В 1951 г. Тарбелл и Харниш¹³¹ при рассмотрении полимеризации эписульфидов в присутствии кислотных агентов впервые высказали предположение об образовании промежуточного сульфониевого иона типа



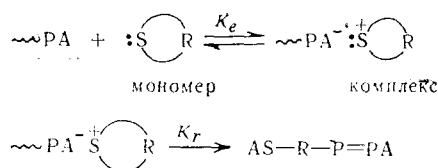
В основе современных представлений о механизме катионной полимеризации гетероциклов лежит «ониевый» механизм^{132–137}. В общем случае иницирование полимеризации рассматривается как взаимодействие электроноакцепторной части катализатора (кислоты Льюиса) с неподеленной электронной парой гетероатома мономера с образованием стабильного ониевого иона, который и является активным центром полимеризации:



Способность реагирующих веществ к образованию оксониевого (или сульфониевого) иона связана с напряженностью и основностью гетероцикла, а также с кислотностью катализатора, обеспечивающей достаточную прочность комплексного иона.

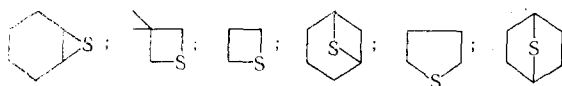
Детальное изучение реакционной способности трехчленных серусодержащих гетероциклов по отношению к электрофильным агентам проводил Оддон¹³⁸; Стилл и Емпен^{25, 26} попытались провести корреляцию между физико-химическими параметрами различных циклических сульфидов и их способностью к полимеризации.

В первой публикации²⁵ сообщалось о возможности полимеризации алкенсульфидов с разной величиной цикла в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ и PF_5 ; предполагалось, что она протекает по общепринятому механизму:



где РА — растущий полимер, А — акцептор электронов.

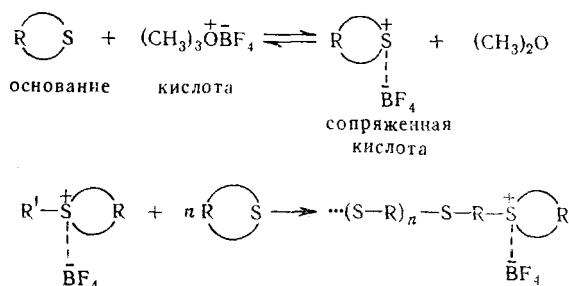
В дальнейшем²⁶, полагая, что процесс полимеризации, в начале которого имеет место координация или комплексообразование, должен определяться как основностью циклического сульфида, так и его склонностью к раскрытию цикла, авторы определили основности шести циклических сульфидов:



и исследовали их способность к полимеризации под влиянием систем: (1) $AlR_3 + H_2O$ + эпихлоргидрин, (2) PF_5 , (3) $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ + эпихлоргидрин, (4) $R_3\ddot{O}^+ : \ddot{B}F_4^-$.

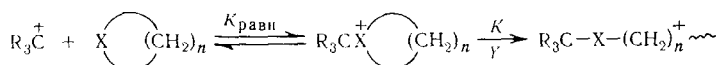
Основность оценивалась по сдвигу полосы поглощения ОН-группы в ИК-спектрах растворов фенола и сульфидов в CCl_4 , а также по теплоте комплексообразования с иодом. Порядок основности, найденный авторами для алкенсульфидов в зависимости от величины цикла, $5 > 6 > 4 > 3$, отличается от такового для оксидов ($4 > 5 > 6 > 3$) и совпадает с данными^{100, 139–143}. Ряды основности окисей и тиоокисей связаны с различием в размерах гетероатома, величиной напряженности цикла и поляризуемости связей. Сопоставляя теплоты образования комплекса и теплоты полимеризации, авторы пришли к выводу, что превращение циклического сульфида в полимер определяется не столько его основностью, сколько напряженностью цикла.

Рассматривая механизм полимеризации алкенсульфидов под влиянием триалкилоксониевых солей, авторы по аналогии с изученной Меервейном^{144, 145} реакцией образования триалкилсульфониевой соли из триалкилоксониевой и диалкилсульфида, предположили, что и в этом случае образуется стабильная триалкилсульфониевая соль, осуществляющая процесс полимеризации:



Весьма интересные данные, касающиеся реакционной способности тиоокисей и стабильности сульфониевых ионов, опубликованы японскими учеными¹⁴⁶. Авторы измеряли константы равновесия

карбоний $\xrightleftharpoons{K_{\text{равн.}}}$ оксоний и карбоний $\xrightleftharpoons{K'_{\text{равн.}}}$ сульфоний в реакциях тритилгексахлорантимоната с различными циклическими окисями и тиоокисями по убыванию интенсивности полосы поглощения >C при 408 мкм:

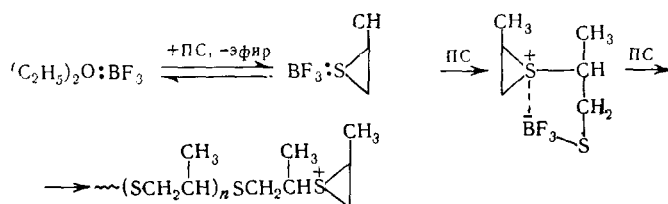


где X=S, O; Y — нуклеофил.

В работе показано, что равновесие реакции во всех случаях сминуто вправо, причем значения констант равновесия ($K_{\text{равн.}}$) для тиоокисей значительно превосходят таковые для окисей. Авторы связывают эти данные с большей стабильностью сульфониевых солей. Из величин $K_{\text{равн.}}$ и $K'_{\text{равн.}}$ авторы рассчитали кажущуюся константу скорости раскрытия гетероцикла (k) и нашли, что по реакционной способности сульфиды можно расположить в ряд $4 > 5 > 3$, что совпадает с данными по их основности, но не согласуется с их способностью к полимеризации ($3 > 4 > 5$). Стабильность сульфониевых солей, зависящая от их строения и природы противоиона, определяет температурный интервал, в котором они могут быть использованы для возбуждения полимеризации ПС. Показано²³, что, несмотря на близкие значения энергии активации полимеризации ПС в присутствии эфира трехфтористого бора, триалкилоксониевой и триалкилсульфониевой его солей ($E_{\text{акт.}} = 18 \pm 2; 16 \pm 0,5; 20 \pm 0,5$ ккал/моль соответственно) в последнем случае процесс полимеризации осуществляется лишь при температуре выше 50° , в то время как для первых двух возбудителей полимеризация эффективно протекает при температуре от 0 до 20° .

Полимеризации ПС под влиянием типично катионного возбудителя — эфира трехфтористого бора — посвящены работы^{99, 147, 148}. В растворе хлористого этила, нитроэтана или диэтилового эфира при 20° и концентрациях мономера $3,5 \div 6,4$ моль/л и возбудителя $1,5 \cdot 10^{-3} \div 9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л процесс полимеризации развивается с участием «живых» полимерных цепей без индукционного периода, необратимо, до полного исчерпания мо-

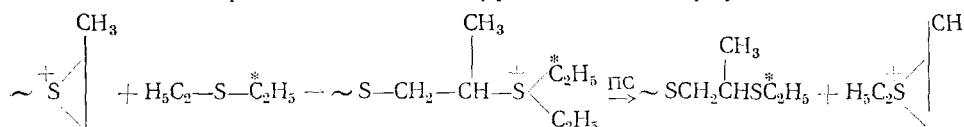
номера — с образованием полимера, обладающего относительно широким МВР. Общая энергия активации процесса $18 \pm 1,5$ ккал/моль. Иницируя полимеризацию посевом «живых» полимеров, авторы показали, что высокое значение $E_{\text{акт.}}$ определяется, в основном, лимитирующей стадией раскрытия эписульфидного цикла. Общее выражение для начальной скорости имеет вид $v_p = k_p [\text{ПС}] [\text{кат.}]$, где $k_p = 3,35$ л/моль·мин. Предполагается, что рост полимерной цепи осуществляет стабильный сульффонный ион, образующийся по схеме:



Авторы ^{99, 147, 148} показали, что процесс полимеризации ПС в присутствии эфира трехфтористого бора осложнен мецепным обменным взаимодействием, вклад которого возрастает с увеличением степени превращения. Об этом свидетельствует изменение характера кривых МВР в ходе процесса полимеризации и после его завершения, уменьшение молекулярного веса полимера при проведении полимеризации в присутствии диалкилсульфидов и возможность синтеза блок-сополимеров при полимеризации этиленсульфида в растворе «мертвого» полипропиленсульфида.

Теорию мецепного обменного взаимодействия на примере кислородсодержащих гетероциклов детально разработали Ениколопан с сотр. ^{149, 150}. Подобное превращение макромолекул известно в настоящее время как реакция передачи цепи с разрывом (ПЦР).

С некоторыми допущениями был количественно оценен вклад реакции ПЦР при полимеризации ПС под влиянием эфира трехфтористого бора в присутствии диэтилсульфида (ДЭС), меченного ^{14}C ^{23, 99}. Большая стабильность сульффонных ионов и специфика строения полимерной цепи, в которой основность гетероатома близка к таковой гетероатома в циклическом мономере, приводит к взаимодействию активного центра не только с мономером, но и с моделирующим полимерную цепь ДЭС:



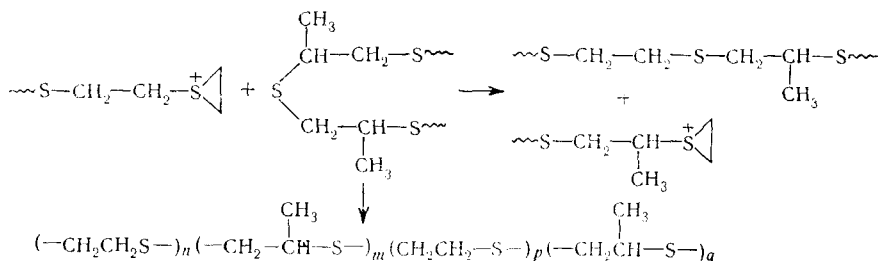
Процесс полимеризации исследовался на ранних стадиях превращения и характеризовался содержанием ^{14}C в полимерной цепи. По изменению скорости реакции ПЦР в интервале температур $20-50^\circ$ была рассчитана $E_{\text{акт. ПЦР}}$, которая составила 15 ± 2 ккал/моль и соответствует литературным данным по энергии активации тиоэфирного обмена ¹⁵¹. Рассматривая полимеризацию ПС под действием эфира трехфтористого бора в присутствии диэтилсульфида как «псевдосополимеризацию», при которой $k_{\text{ДЭС-ДЭС}} = 0$, авторы оценили относительные значения

константы реакции ПЦР как $\frac{k_{\text{ПЦР}}}{k_{\text{роста}}} = [\text{М}]/[\text{ДЭС}] \cdot \frac{\Delta\text{ДЭС}}{\Delta\text{М}}$, где $[\text{М}]$, $[\text{ДЭС}]$ —

концентрация мономера и ДЭС в исходной смеси, $\Delta\text{М}$, $\Delta\text{ДЭС}$ — соответствующие молярные доли ПС и ДЭС в полимере.

Рассчитанная по радиоактивности полимера, полученного при разном составе исходной смеси $k'_{\text{ПЦР}} = \frac{k_{\text{ПЦР}}}{k_{\text{роста}}} = 2 \cdot 10^{-3}$, что свидетель-

ствует о незначительном вкладе реакции ПЦР на стадиях, не превышающих 10% конверсии. Реакция ПЦР развивается более интенсивно при замене ДЭС готовой полимерной цепью, т. е. при значительном увеличении концентрации тиацетальных групп^{99, 147, 148, 152}. Процесс полимеризации ЭС под влиянием возбuditелей катионного типа в растворе «мертвого» полипропиленсульфида приводит к образованию статистических блок-сополимеров и использован для прямого доказательства наличия реакции ПЦР.



• Фазовый состав фракций, выделенных методом дробного осаждения и избирательного экстрагирования, контролировался по элементному анализу и калориметрически. Отдельные фракции блок-сополимеров исследовались физико-химическими методами. Различное содержание звеньев кристаллического полиэтиленсульфида в цепи аморфного полипропиленсульфида легко фиксируется рентгенографически и сказывается на температуре плавления фракции, определенной по термомеханическим кривым.

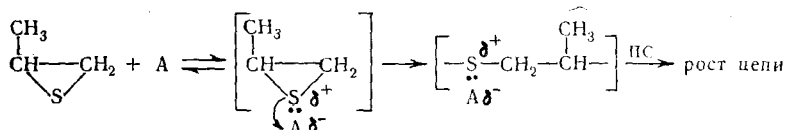
4. Полимеризация пропиленсульфида под влиянием комплексов с переносом заряда (КПЗ)

Наличие неподеленной пары электронов, локализованной на атоме серы в тиранах, позволило предположить, что соединения этого класса могут выступать в качестве электронодонорного партнера при взаимодействии с различными акцепторами электронов, образуя донорно-акцепторные КПЗ с развитием процесса полимеризации⁸³⁻⁸⁵.

На примере ПС Стоцкая и Кренцель с сотр. показали, что при его взаимодействии с органическими акцепторами образуются окрашенные КПЗ типа $n-\pi$ со специфическим максимумом полосы поглощения в УФ-области, вызывающие полимеризацию ПС без введения дополнительных иницирующих агентов. Изучались основные кинетические параметры процесса полимеризации ПС в присутствии слабого акцептора электронов — маленового ангидрида (МА) ($E_a = 0,5$ эВ) и сильного акцептора — тетранитрометана (ТНМ) ($E_a = 1,2$ эВ), в полярном и неполярном растворителях. Процесс полимеризации ПС имел специфические черты, отличающие его от изученных к настоящему времени процессов полимеризации тиранов в присутствии возбuditелей катионного и анионного типа. Независимо от природы акцептора и полярности растворителя, кинетические кривые имели S-образный характер, что авторы связывают с замедлением процесса иницирования. Процесс полимеризации сопровождался интенсивно развивающимися реакциями передачи и обрыва цепи. Специфичен также установленный авторами факт расхо-

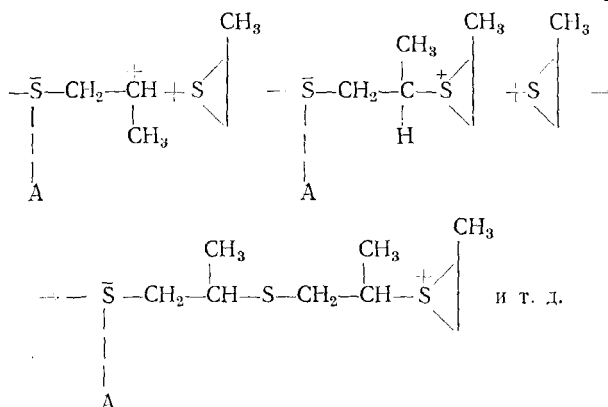
дования акцептора не только на образование КПЗ, но и на другие побочные процессы. Природа акцептора и полярность среды определяли состав КПЗ, проявляющийся в порядках реакции по мономеру и акцептору. Так, в системе ПС—МА в неполярном растворителе и в массе $v_p = k_p[\text{ПС}]^2[\text{МА}]^2$, в полярном растворителе $v_p = k_p[\text{ПС}]^2[\text{МА}]$; в случае применения сильного акцептора ТНМ — реакция имела переменный порядок по акцептору (от 0,5 до 0) и первый порядок по мономеру. Спектрофотометрическими методами были изучены составы донорно-акцепторных комплексов ПС с МА и ТНМ и рассчитаны константы равновесия их образования в полярных и неполярных средах.

В первой публикации⁸³ авторы предположительно высказывались в пользу чисто координационного механизма роста полимерной цепи на активном центре, образующемся при раскрытии цикла тирана в КПЗ:



В дальнейшем⁸⁵ авторы пришли к заключению, что инициирование полимеризации осуществляется через стадии КПЗ, раскрытия цикла и образования активного центра $-\bar{\text{S}}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}$, а последующий рост

цепи протекает по катионному механизму с участием стабильных сульфониевых ионов, включающему стадии передачи цепи и обрыва.



Экспериментальных фактов, подтверждающих правильность предложенного механизма роста полимерной цепи, авторы не приводят.

III. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКЕНСУЛЬФИДОВ

Значительный теоретический и практический интерес представляет изучение закономерностей сополимеризации α -тиоокисей с производными того же гомологического ряда и другими соединениями и изучение свойств полученных сополимеров. В весьма немногочисленных публикациях и патентах показано, что введение моносulfидных связей в основную цепь полимера другого типа вносит ряд ценных специфических свойств^{153–157}. Определенный практический интерес представляют двух- и трехкомпонентные сополимеры α -тиоокисей, в которых в одном из сомономеров имеется $\text{C}=\text{C}$ -связь, обеспечивающая возможность их вулканизации.

Именно такие каучуки получил Кабаяси⁷⁶ на основе ПС и аллилокси-пропиленсульфида в присутствии различных соединений кадмия. Благодаря присутствию тиоэфирных групп каучук имел хорошую кислотоустойчивость и при обычной для каучука вулканизации не нуждался в применении антиоксидантов.

Адабек⁷² использовал трехкомпонентную систему из этиленсульфида, ПС и аллилоксиметилтириана и, применяя в качестве катализатора карбонаты цинка и кадмия, также получил вулканизирующийся каучук. По сравнению с каучуками, полученными Кабаяси, трехкомпонентный сополимер имел повышенную механическую прочность, связанную с наличием кристаллической фазы, обусловленной этиленсульфидными звеньями. Сополимер устойчив к озонированию, некоторым химическим реагентам и в широком интервале температур обладает физико-механическими свойствами, близкими к стандартному бутадиен-стирольному каучуку. Одной из особенностей тройного сополимера является быстрота вулканизации (в три раза быстрее, чем сополимер на основе окиси пропилена). Способность тиранов давать «живущие» полимерные цепи многие исследователи используют для получения блок-сополимеров. Так, Пестровский¹⁵⁸ получил блочные сополимеры этиленсульфида со стиролом и 4-винилпиридином, а Роберт и Пирс¹⁵⁹ синтезировали блок-сополимеры этилен- и пропиленсульфида с метилметакрилатом, стиролом и α -метилстиролом. Блок-сополимеры диенов с эписульфидами получили французские ученые^{153, 154}.

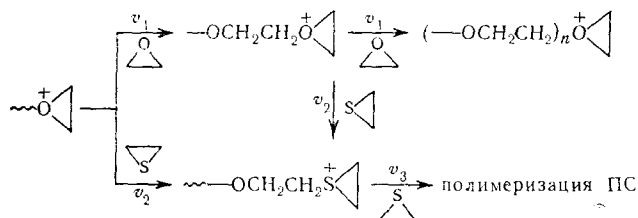
Во всех случаях для синтеза блочных сополимеров при иницировании полимеризации эписульфидов «живыми» полимерами, полученными при анионной полимеризации виниловых мономеров или диенов, использован количественный переход активного центра $-C^-$ в $-S^-$.

Относительная реакционная способность тиранов в анионной и катионной сополимеризации изучена в работах Буало¹⁹⁰ и Спасского²⁷. Установлено, что основность тирана не влияет на его активность в процессе анионной сополимеризации¹⁶⁰. На основании сопоставления констант сополимеризации ПС с ЦГС (инициирующие системы — эфират трехфтористого бора и $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O$ при соотношении компонентов 1:1) Спасский сделал вывод об общности механизма действия этих каталитических систем, причем основность мономеров определяла их относительную реакционную способность²⁷.

Сополимеры α -окисей с α -тиооксиями описаны лишь в патентной литературе^{61, 62, 155–157, 161}. Сополимеризация осуществляется под влиянием гидроокисей щелочных металлов или модифицированных металлоорганических соединений при 25—175°. Образующиеся полимеры обладают высокой стабильностью к окислению и рекомендуются для практического применения в качестве диэлектриков и присадок к смазочным маслам и консистентным смазкам. Сополимеры триоксана с небольшим количеством тирана, полученные на эфирате трехфтористого бора^{56, 162}, обладают большей термической стабильностью, чем гомополимеры или другие сополимеры триоксана.

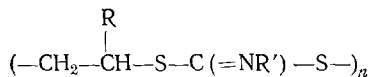
Изучению возможности сополимеризации тиранов с их кислородными аналогами под влиянием возбудителей катионного типа посвящены работы^{163, 164}. Авторы показали, что в присутствии эфирата трехфтористого бора и триалкилоксониевых солей в широком диапазоне концентраций ПС и окиси пропилена или эпихлоргидрина образуются полимерные композиции, обогащенные тираном. Изучив некоторые кинетические закономерности процесса и состав образующихся полимеров, авторы показали, что необратимый и количественный переход оксониевого иона в стабильный сульфониевый ион исключает возможность образования ста-

тистического сополимера тирана с оксираном, и в этом случае могут быть получены лишь блочные сополимеры или их смеси с гомополимером тииоокиси. Состав и строение полимера определяются соотношением скоростей v_1 , v_2 и v_3 процессов, протекающих по схеме:



Необратимый переход оксоний \rightarrow сульфоний был использован для синтеза блок-сополимеров при иницировании полимеризации тииоокисей «живыми» полимерами полиокиси. Учитывая интенсивно развивающиеся межцепные обменные реакции, характерные для катионной полимеризации гетероциклических соединений, нам представляется возможным получать по методу ¹⁶³ блок-сополимеры заданного состава, однако трудно рассчитывать на образование сополимеров с участками полиокиси и политииоокиси определенных размеров.

В последние годы появились работы по сополимеризации тииоокисей с сероуглеродом ¹⁶⁵ и изотиоцианатами ¹⁶⁶. При действии третичных аминов в первом случае получен олигомерный этилентритииокарбонат, во втором — низкомолекулярные кристаллические сополимеры, имеющие строение



Значительное развитие эти исследования получили в работах ^{23, 167–172}. При изучении процесса сополимеризации тииоокисей с изотиоцианатами под влиянием бутиллития или натрий-нафталинового комплекса в растворе ТГФ было установлено, что процесс протекает по механизму «живых» цепей с образованием высокомолекулярных продуктов, обладающих повышенной радиационной стойкостью. На примере сополимеризации этиленсульфида с фенилизотиоцианатом были исследованы некоторые закономерности процесса. Активный по отношению к возбудителю и к аниону $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$ изотиоцианат с большой скоростью реагирует с бутиллитием, образуя малоактивный анион $-\text{C}(=\text{NR})\text{S}^-$, который не способен к раскрытию $\text{C}=\text{S}$ -связи изотиоцианата, но вызывает разрыв α -ттиоокисного кольца. Такое избирательное взаимодействие мономеров с анионами различной активности приводит к синтезу сополимера строго чередующейся структуры. В этом процессе относительная реакционно-способность фенилизотиоцианата значительно выше, чем у алкилизотиоцианатов ¹⁷⁰.

При эквимолекулярных соотношениях реагирующих компонентов или избытке изотиоцианата образуется сополимер с количественным выходом. Избыток способного к гомополимеризации этиленсульфида не приводит к получению блок-сополимера $(-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SC}(=\text{NR})\text{S}-)_n \cdot (-\text{SCH}_2\text{CH}_2)_m$, рассчитанного состава; процесс осложняется вторичными явлениями, возникающими после исчерпания в системе изотиоцианата. Активный полимерный анион $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$, действуя на цепь сополимера, вызывает ее распад до циклического 2-фенилимино-1,3-дитиолана:

24. О. С. Дермер, в кн. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», М., 1966, стр. 409.
25. J. K. Stille, J. A. Empen, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., **6**, 619 (1965).
26. J. K. Stille, J. A. Empen, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 273 (1967).
27. M. F. Bouvier, N. Spassky, C. r., (C), **268**, 681 (1969).
28. V. S. Foldi, W. Sweeney, Makromolek. Chem., **72**, 208 (1964).
29. E. J. Goethals, E. du Prez, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 2893 (1966).
30. M. F. Bouvier, N. Spassky, C. r., (C) **264**, 494 (1967).
31. Англ. пат. 1136017 (1968); РЖХим., **1969**, 38675д.
32. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, И. Б. Бондаренко, Б. А. Долгоплюс, ДАН, **171**, 129 (1966).
33. Бельг. пат. 643276 (1964); Rec. Brevet. d'invention, **1964**, 1, стр. 119.
34. C. S. Marvel, E. D. Weil, J. Am. Chem. Soc., **76**, 61 (1954).
35. Y. Ishii, M. Obara, Y. Fuzita, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 616 (1964).
36. A. Nashay, C. C. Price, J. Polymer Sci., **54**, 533 (1961).
37. Т. Н. Казанская, Д. Е. Ильина, Б. А. Кренцель, Н. И. Корнеев, А. Ф. Попов, Авт. свид. СССР, 243833; Бюлл. изобр., **1969**, № 17.
38. W. Cooper, D. R. Morgan, R. T. Wragg, Europ. Polymer J., **5**, 71 (1969).
39. R. T. Wragg, J. Chem. Soc. (C), **1969**, 2087.
40. D. R. Morgan, R. T. Wragg, Makromolek. Chem., **125**, 220 (1969).
41. W. Cooper, D. R. Morgan, Europ. Polymer J., **6**, 363 (1970).
42. P. Sigwalt, в кн.: Kinetics and mechanism of polyreactions, vol. 6a, Bud., 1969.
43. Л. А. Коротнева, Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, И. Б. Бондаренко, Б. А. Долгоплюс, в сб.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 9, М., 1971, стр. 31.
44. Д. Е. Ильина, М. А. Гейдериш, Н. Ф. Зализная, Высокомол. соед., **Б 11**, 359 (1969).
45. A. Nicco, J. P. Machon, H. Fremaux, J. Ph. Pied, B. Zindx, M. Thiery, Eur. op. Polymer. J., **6**, 1427 (1970).
46. Англ. пат. 1177766 (1970); Organomet. Comp., **16**, 854 (1970).
47. A. Duncan, McKillop, J. Polymer Sci., **8B**, 199 (1970).
48. Пат. ФРГ 1910760 (1969); Organomet. Comp., **16**, 85 (1970).
49. S. Boileau, P. Sigwalt, G. Champetier, Makromolek. Chem., **69**, 180 (1963).
50. S. Boileau, P. Sigwalt, Europ. Polymer. J., **3**, 57 (1967).
51. J. C. Favier, S. Boileau, P. Sigwalt, Там же, **4**, 3 (1968).
52. S. Boileau, P. Sigwalt, Bull. soc. chim. France, **1967**, 45.
53. S. Boileau, P. Sigwalt, Там же, **1968**, 1054.
54. G. Tersac, S. Boileau, J. Chem. Phys., **65**, 1141 (1968).
55. S. Boileau, G. Champetier, P. Sigwalt, J. Polymer Sci., **C**, **16**, 3021 (1967).
56. E. U. Köcher, K. Wagner, W. Emden, G. Dankerf, Пат. ФРГ 1176862 (1964); C. A., **61**, 12 114C (1964).
57. P. Sigwalt, в кн.: Ringopening polymerisation, N.—Y., Lond., Dekker, 1969, стр. 191.
58. J. Furukawa, J. Kumata, Makromolek. Chem., **136**, 147 (1970).
59. Y. Mitsui, Y. Chokki, T. Saegusa, J. Furukawa, Kagyo kagaku Zasshi, **71**, 1712 (1968).
60. Франц. пат. 1406521 (1964); РЖХим., **1966**, 20С312П.
61. Англ. пат. 1073083 (1964). РЖХим., **1968**, 11С257П.; C. A., **63**, 13498Н (1965).
62. Англ. пат. 1147937 (1969); C. A. **67**, 100570 (1967).
63. Японск. пат. 7005783 (1970); C. A., **72**, 133874 (1970).
64. C. C. Price, E. A. Blair, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 171 (1967).
65. N. Calderon, Ам. пат. 3422034 (1969); РЖХим., **1970**, 11С550П.
66. Англ. пат. 1200231 (1970); РЖХим., **1971**, 8С368П.
67. Ам. пат. 3509068 (1970); Organomet. Comp., **17**, 450 (1970).
68. N. Spassky, P. Sigwalt, Europ. Polymer. J., **7**, 7 (1971).
69. Т. Н. Казанская, Н. А. Борисова, Д. Е. Ильина, Б. А. Кренцель, Высокомол. соед., **13**, 132 (1971).
70. R. Kabayashi, Chem. Eng's Digest, **33**, 148 (1965).
71. K. Endo, H. Kojima, Японск. пат. 21496 (1963); C. A., **60**, 3122 (1964).
72. S. Adamek, B. B. J. Wood, R. T. Woodhams, Rubb. Plast. Age, **46**, 56 (1965); Rubb. Age, **96**, 581 (1965).
73. R. T. Woodhams, S. Adamek, J. Appl. pol. Sci., **14**, 1253 (1970).
74. W. Cooper, M. A. Tunnicliffe, Polymer, **10**, 784 (1969).
75. N. Spassky, P. Sigwalt, Tetrahedron Letters, **1968**, 3541.
76. R. Kabayashi, Y. Morivaki, 15 Annual Meeting, Society of High Polymer (Japan), 1962, стр. 8311.
77. C. C. Culvenor, W. Davies, J. Chem. Soc., **1952**, 4480.
78. D. R. Morgan, G. T. Williams, R. T. Wragg, Europ. Polymer J., **6**, 309 (1970).

79. S. Boileau, J. Coste, J. Raynal, P. Sigwalt, C. r., **254**, 2774 (1962).
80. N. C. Billingham, L. Boxall, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, см.⁴², vol. 2, Bud., 1969, стр. 31.
81. J. Lal, J. Polymer Sci., **5B**, 793 (1967).
82. Ам. пат. 3073846 (1963); С. А., **58**, 13794 (1963).
83. Т. А. Ситникова, Л. Л. Стоцкая, Н. А. Шиманко, Б. А. Кренцель, ДАН, **181**, 401 (1968).
84. Л. Л. Стоцкая, Т. А. Ситникова, см.⁴², vol. 2, Bud., 1969, стр. 375.
85. Т. А. Ситникова, Кандид. диссертация, ИХХС АН СССР, М., 1969.
86. T. Shozo, T. Teiji, Makromolek. Chem., **110**, 123 (1967).
87. N. Spassky, P. Sigwalt, Bull. soc. chim. France, **1967**, 4617.
88. N. Spassky, P. Sigwalt, C. r., **265**, 624 (1967).
89. J. Furukawa, N. Kawabato, A. Kato, J. Polymer Sci., **5B**, 1073 (1967).
90. R. H. Gobran, в кн.: Encycloped. Polymer. Sci. a. Technology, v. 10, N.—Y., Intersci, 1969, стр. 324.
91. C. C. Culvenor, W. Davies, J. Chem. Soc., **1949**, 282.
92. D. A. McKillop, D. R. Morgan, R. T. Woodhams, Europ. Polymer J., **7**, 189 (1971).
93. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovitch, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2656 (1956).
94. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, Polymer, **5**, 54 (1964).
95. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **69**, 612 (1965).
96. G. Tersac, S. Boileau, P. S. Sigwalt, Macromol. Chem., **149**, 153 (1971).
97. M. Morton, L. Fetters, J. Polymer Sci., **A2**, 3311 (1964).
98. S. Boileau, P. Sigwalt, Bull. soc. chim. France, **1968**, 1418.
99. Л. А. Коротнева, Кандид. диссерт., ИВС АН СССР, Л., 1969.
100. E. Lippert, H. Prigge, J. Phys. Chem., **67**, 554 (1963).
101. H. E. Wirthand, P. I. Sluk, Там же, **66**, 11, 2277 (1962).
102. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей. «Мир», М., 1965.
103. R. O. Colclough, K. W. Wilkinson, J. Polymer Sci., **C4**, 311 (1963).
104. E. J. Vandenberg, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3538 (1961).
105. Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгопосок, Высокомолекуляр. соед., **8**, 450 (1966).
106. T. Saegusa, H. Imai, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **65**, 60 (1963).
107. T. Ueshima, T. Fujii, T. Saegusa, J. Furukawa, Там же, **98**, 58 (1966).
108. T. Saegusa, H. Imai, Shu-Ichi, Matsumoto, J. Polymer Sci., **6**, **A1**, 459 (1968).
109. T. Tsuruta, K. Matura, S. Inoue, Makromolek. Chem., **75**, 211 (1964).
110. M. Ishimori, O. Nakasugi, N. Takeda, T. Tsuruta, Там же, **115**, 103 (1968).
111. J. Furukawa и др., Там же, **32**, 90 (1959).
112. S. Tsuchiya, T. Tsuruta, Там же, **110**, 123 (1968).
113. J. Furukawa, N. Kawabata, A. Kato, J. Polymer Sci., **5**, **A**, 3139 (1967).
114. E. J. Vandenberg, J. Polymer Sci., **B2**, 1085 (1964).
115. E. J. Vandenberg, Там же, **7**, **A1**, 525 (1969).
116. C. C. Price, R. Spector, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4171 (1966).
117. C. C. Price, L. R. Brecner, J. Polymer Sci., **7**, **A1**, 775 (1969).
118. M. Osgan, Ph. Teyssié, Там же, **B5**, 789 (1969).
119. N. Kohler, M. Osgan, P. Teyssié, Там же, **B6**, 559 (1968).
120. J. Furukawa, J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan, **27**, 691 (1969).
121. J. P. Machon, P. Sigwalt, C. r., **260**, 549 (1965).
122. J. P. Machon, Thèse, Paris, 1965.
123. J. Lal, J. Polymer Sci., **4**, **A1**, 1163 (1966).
124. M. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, J. Chem. Soc. Japan, **71**, 288 (1968).
125. R. H. Gobran, R. Larsen, J. Polymer Sci., **C31**, 77 (1970).
126. E. E. Reid, Organic Chemistry of bivalent Sulfur, vol. 1, N.—Y.—London, 1960, стр. 148.
127. J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata, T. Saegusa, A. Kawasaki, Makromolek. Chem., **32**, 90 (1959); **40**, 64 (1960).
128. S. Inoue, I. Isukuma, M. Kawagushi, T. Tsuruta, Там же, **103**, 151 (1967).
129. А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Г. М. Мамедъяров, И. П. Соломатина, Е. П. Тюрина, см.⁴², vol. 2, Bud., 1969, стр. 359.
130. И. П. Соломатина, Кандид. диссерт., ИХХС АН СССР, М., 1971.
131. D. J. Tarbell, D. P. Harnish, Chem. Rev. **49**, 1 (1951).
132. H. Meerwein, D. Delfs, H. Morschel, Angew. Chem., **72**, 927 (1960).

133. J. Jamashita, T. Tsuda, M. Okada, S. Iwatsuki, J. Polymer Sci., **4**, A1, 2121 (1966).
134. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **6**, 2035 (1964).
135. M. P. Dreyfuss, J. Polymer Sci., **4**, A1, 2179 (1966).
136. Б. А. Розенберг, Е. Б. Людвиг, в сб.: Успехи химии полимеров, «Химия», М., 1966, стр. 2227.
137. Н. С. Ениколопан, В. Г. Иржак, И. П. Кравчук, О. А. Плечова, Г. В. Ракова, Л. М. Романов, J. Polymer Sci., **16**, C, 2453 (1967).
138. A. Oddon, J. Wydle, Bull. soc. chim. France, **1967**, 1603.
139. R. E. Davies, J. Org. Chem., **23**, 1380 (1958).
140. H. S. Gutowsky, R. L. Riedge, M. Tamres, S. Searles, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4242 (1954).
141. M. Tamres, S. Searles, J. Phys. Chem., **66**, 1099 (1962).
142. J. D. Cullough, D. Mulvey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1291 (1959).
143. E. Lipper, M. Prigge, Ann., **659**, 81 (1962).
144. H. Meerwein, C. Hinz и др., J. prakt. Chem., **147**, 257 (1937).
145. H. Meerwein, Там же, **154**, 83 (1939).
146. S. Sakai, I. Asai, Y. Ishii, J. Chem. Soc. Japan, **70**, 2036 (1968).
147. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, Н. А. Король, Б. А. Долгоплов, ДАН, **178**, 1084 (1968).
148. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплов, Высокомол. соед., **10Б**, 4 (1968).
149. Н. С. Ениколопан, В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Усп. химии, **35**, 714 (1966).
150. Н. С. Ениколопан, Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М.-Л., 1966, стр. 431.
151. A. Fava, A. Niceto, E. Camere, J. Am. Chem. Soc., **79**, 833 (1957).
152. Д. Е. Ильина, П. А. Борисова, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Высокомол. соед., **10Б**, 237 (1968).
153. S. Boileau, P. Sigwalt, C. r., **261**, 132 (1965).
154. A. Gourdenne, P. Sigwalt, Bull. soc. chim. France, **1967**, 3678, 1685.
155. S. A. Ballard, R. C. Morris, J. L. Winkle, Ам. ат. 2484370 (1949); С. А., **44**, 1255 (1950).
156. K. J. Lissant, Ам. пат. 3083232 (1963); С. А., **59**, 5277 (1963).
157. A. E. Gurgiolio, Ам. пат. 3000865 (1958); Rev. Makromolek. Chem., **1**, 39 (1966).
158. P. Pstrosky, Roczn. Chem., **38**, 899 (1964).
159. N. Robert, E. M. Pearce, J. Polymer Sci., **B3**, 487 (1965).
160. S. Boileau, F. Borsali, C. r., (C), **269**, 590 (1969).
161. Японск. пат. 7002338 (1970); С. А., **72**, 133582 (1970).
162. K. Weissermel, E. Fisher, K. Gutweiler, H. D. Hermann, Kunststoffe, **54**, 410 (1964).
163. Г. П. Белоновская, Ю. П. Кузнецов, Б. А. Долгоплов, см. ⁴², vol. 1., Bud., 1969, стр. 381.
164. Ю. П. Кузнецов, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплов, Высокомол. соед., **Б11**, 475 (1969).
165. Г. А. Разуваев, В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, ЖОХ, **33**, 1366 (1963).
166. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Химия гетероциклич. соед., **2**, 223 (1967).
167. Г. П. Белоновская, Ж. Д. Чернова, Б. А. Долгоплов, XI научная сессия по химии сераорганич. соед. нефтей и нефтепродуктов, тезисы, Уфа, 1968, стр. 13.
168. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплов, ДАН, **178**, 376 (1968).
169. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплов, Высокомол. соед., **11Б**, 144 (1969).
170. Ж. Д. Чернова, А. И. Кольцов, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплов, Л. С. Андрианова, Там же (в печати).
171. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Л. С. Андрианова, Б. А. Долгоплов, Там же (в печати).
172. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплов, Там же (в печати).
173. G. P. Belonevskaja, Zh. D. Tchernova, B. A. Dolgoplovsk, Europ. Polym. J. (в печати).
174. P. Sigwalt, Chem. a. Ind., **104**, 47 (1971).
175. W. Cooper, Brit. Polym. J., **3**, 28 (1971).
176. M. Morton, R. F. Kammerer, L. J. Fetters, Там же, **3**, 120 (1971).

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград.