

УДК 541.64 : 547.308 : 547.311.2;

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α, β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ
СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

A. V. Свиридова и Е. Н. Прилежаева

В обзоре рассмотрено современное состояние проблемы полимеризации непредельных серусодержащих мономеров, имеющих в непосредственной близости к двойной связи сульфидные, сульфоксидные и сульфонные группы. Обсуждаются механизмы процессов полимеризации с участием различных катализитических систем и влияние гетероатома на закономерности полимеризации указанных мономеров, а также области практического применения полимеров на их основе.

Библиография — 167 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	519
II. Полимеризация и сополимеризация винильных мономеров, содержащих двухвалентную серу	520
1. Полимеризация винилсульфидов, дивинилмеркапталей и -меркаптолов	520
2. Полимеризация винилтиолацилатов	526
III. Полимеризация и сополимеризация винильных мономеров, содержащих окисленную серу	528
1. Синтез полимеров, содержащих сульфоксидные группировки	529
2. Полимеризация и сополимеризация винилсульфонов	531

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных полимеризации непредельных серусодержащих соединений. Однако с единой позиции эти работы не обсуждались, а имеющиеся в некоторых монографиях краткие обзоры¹⁻³ по этому вопросу не могут претендовать на полноту охвата литературы.

Между тем рассмотрение закономерностей полимеризации указанных соединений важно как с теоретической, так и с практической точек зрения. Известно, например, что многие полимеры, обладающие повышенной термо- и озонастойкостью⁴, устойчивостью к органическим растворителям, радиации и старению⁵, содержат в своей структуре атомы серы. Кроме того, проблема полимеризации непредельных серусодержащих соединений имеет прямое отношение к выяснению характера взаимодействия между атомом серы и системой π -электронов.

Цель данного обзора заключается в обобщении и систематизации имеющегося материала и привлечении внимания исследователей к этой интересной и еще недостаточно изученной области.

В обзоре рассмотрена полимеризация непредельных соединений, имеющих в непосредственной близости к двойной связи функциональные серусодержащие группировки.

Полимеризация винилсульфоновых кислот и их эфиров не будет освещена, поскольку по этому вопросу опубликован достаточно полный обзор⁴.

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВУХВАЛЕНТНУЮ СЕРУ

1. Полимеризация винилсульфидов, дивинилмеркапталей и -меркаптолов

Всестороннее изучение физических и химических свойств непредельных сульфидов⁶ позволило констатировать, что в процессе сопряжения с соседними кратными углерод-углеродными связями атом серы может в зависимости от условий: 1) проявлять донорные свойства — при атаке субстрата электрофильными реагентами или при его взаимодействии с электроноакцепторными группами; 2) являться акцептором электронов за счет участия *d*-орбиталей, что проявляется в некоторых системах при атаке сильными электронодонорными реагентами; 3) стабилизировать свободнорадикальное состояние системы при атаке ее свободными радикалами или при световом возбуждении за счет перекрывания $p_c - d_s$ или $p_c - p_s$ орбиталей, формально имитируя группу $C=C$.

Однако установлено⁶, что, в отличие от алкилтиоацетиленов, атом серы не является акцептором электронов в алкилтиоолефинах, например, при их взаимодействии с аминами.

В соответствии с вышеизложенным в литературе имеются данные только по катионной и свободнорадикальной полимеризации как замещенных, так и незамещенных алкил- и арилвинилсульфидов.

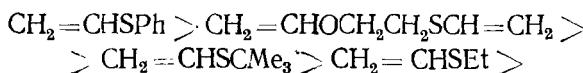
a. Катионная полимеризация и сополимеризация винилсульфидов

Впервые полимеризация α , β -ненасыщенных сульфидов описана Реппе⁷⁻¹⁰. В качестве катализаторов были использованы BF_3 , SO_2 и I_2 . Позже было замечено, что в присутствии $AlCl_3$ или других катализаторов Фриделя — Крафтса винилсульфиды вступают в сополимеризацию с алканами с образованием каучукоподобных материалов^{11, 12}, пригодных в качестве добавок к смазочным маслам¹³.

Более глубоко полимеризация винилсульфидов в катионных условиях изучена советскими исследователями¹⁴⁻¹⁸. Оказалось, что катионные катализаторы, такие как $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $SnCl_2$, в присутствии которых винилалкиловые эфиры¹⁹ полимеризуются с хорошим выходом, совершенно инертны по отношению к винилалкилсульфидам. В присутствии $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ или $SnCl_4$ винилалкилсульфиды образуют низкомолекулярные олигомеры¹⁵ ($M \simeq 1000-2000$). При этом характер реакции существенно отличается от полимеризации простых виниловых эфиров, для которых ничтожные следы $BF_3 \cdot OEt_2$ вызывают взрывоподобное течение процесса. Для полимеризации тиовиниловых эфиров необходимо значительное количество катализатора и длительное нагревание.

Низкая активность винилсульфидов по отношению к катионным катализаторам объясняется, с одной стороны, меньшей нуклеофильностью их двойной связи по сравнению с виниловыми эфирами, а с другой, — возможностью образования по атому серы сравнительно устойчивых комплексов донорно-акцепторного типа^{16, 17}.

Полагают²⁰, что причиной меньшего мезомерного эффекта атома серы, по сравнению с атомом кислорода, является большая величина ее ковалентного радиуса (*r*) по сравнению с атомным (*R*). Это создает стерические затруднения для перекрывания $p_c - p_x$ орбиталей (мерой склонности к такому перекрыванию является соотношение R/r , равное 1,90 для O и 1,54 для S). Однако порядок активности серусодержащих мономеров в полимеризации:





не может быть объяснен только различиями в нуклеофильности двойной связи. Наблюдаемое явление связано с изменением основности атома серы, являющегося вторым реакционным центром в молекуле, или, другими словами, — способностью к комплексообразованию катализатора по этому атому. Снижение действующей концентрации катализатора должно являться дополнительным фактором, уменьшающим скорость катионной полимеризации. Так, винилфенилсульфид обладает наибольшей активностью в ионной полимеризации и дает полимер в присутствии хлорного железа, инертного по отношению ко всем другим мономерам этого ряда, а 2-этилтиоэтилвинилсульфид не полимеризуется даже при очень длительном нагревании с эфиратом трехфтористого бора. Не привели к желаемым результатам и все попытки²¹ полимеризации оптически активного *o*-винилбензил-*d*-втор-бутилсульфида под действием катионных катализаторов (SnCl_4 , BF_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 , ZnI_2) при температуре от -78 до 115° . Более того, указанное соединение не только не полимеризуется в этих условиях, но и активно ингибирует полимеризацию стирола. Довольно высокая склонность к ионной полимеризации *трет.*-бутилвинилсульфида¹⁶ согласуется с его повышенной склонностью к гидролизу в кислой среде и может быть объяснена высокой нуклеофильностью двойной связи и стерическими препятствиями к образованию комплекса с катализатором.

Данные катионной сополимеризации¹⁷ находятся в полном соответствии с результатами, полученными при гомополимеризации. Так, винилфенилсульфид дает сополимеры со стиролом в присутствии SnCl_4 , а с винилбутиловым эфиром — как в присутствии SnCl_4 , так и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В то же время винилэтилсульфид при инициировании SnCl_4 образует лишь незначительное количество сополимера с винилбутиловым эфиром. Стирол, обычно очень легко полимеризующийся под влиянием SnCl_4 , в присутствии винилэтилсульфида не только не вступает в сополимеризацию, но и сам не полимеризуется.

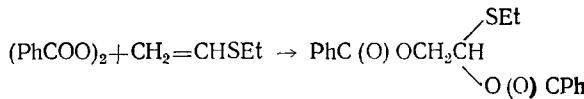
Полимеры и сополимеры, полученные на основе винилсульфидов, обладают рядом ценных свойств: они могут быть использованы в качестве ионообменников²², диэлектриков^{23, 24}, некоторые из них огнестойки²⁵. При сополимеризации²⁶ α -алкенов с соединениями общей формулы $\text{ArS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ (где $\text{X}=\text{Ag}$, Alk ; $n=1-12$) под действием TiCl_4 , Et_3Al , Et_2AlCl и $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ были получены полимеры, не теряющие своей эластичности при 140° в течение 360 час, тогда как полипропилен становился хрупким уже через 12 час.

В заключение необходимо отметить, что процесс катионной полимеризации серусодержащих мономеров определяется в меньшей степени свойством двойной связи и в большей — природой атома серы, так как последний является вторым реакционным центром, связывающим катализатор и снижающим этим его эффективную концентрацию. В других реакциях, таких как гидролиз или присоединение спирта, протекающих под действием хлористого водорода, у которого нет тенденции к образованию тиониевых комплексов, винилсульфиды и особенно серусодержащие виниловые эфиры могут проявлять довольно высокую нуклеофильную активность двойной связи.

б. Полимеризация и сополимеризация винилсульфидов под действием радикальных инициаторов

Свободнорадикальная полимеризация винилсульфидов, в отличие от катионной, протекает быстрее, чем полимеризация их кислородных ана-

логов. Так, под действием динитрила азоизомасляной кислоты (ДИНИЗ) винилсульфиды легко полимеризуются^{18, 27, 28}, давая с хорошим выходом сравнительно высокомолекулярные продукты, тогда как виниловые эфиры образуют после длительного нагревания только низкомолекулярные соединения²⁹. Перекись бензоила (ПБ) не может быть использована в качестве инициатора, так как она присоединяется к винилсульфидам по схеме³⁰:

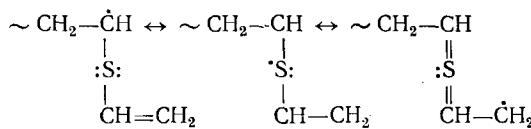


Повышенную реакционную способность винилсульфидов по сравнению с виниловыми эфирами трудно объяснить, не привлекая представления о расширении валентной оболочки серы с использованием ее *d*-орбиталей. О значительном вкладе *d*-орбитального взаимодействия свидетельствует и большая величина фактора стабилизации для винилсульфидов³¹ ($Q=0,3-0,5$) по сравнению с виниловыми эфирами³² ($Q=0,015$).

Впервые на возможность стабилизации промежуточного свободного радикала за счет участия *d*-орбиталей атома серы указал Прайс³³⁻³⁶.

Аналогичное состояние, но имеющее бирадикальный характер, возникает при световом возбуждении молекул ненасыщенных сульфидов, что объясняет батохромные сдвиги в их УФ-спектрах³⁸.

Естественно, при нарушении копланарности наблюдается снижение резонансной стабилизации радикала³⁶. Так, Холли^{37, 38} при сополимеризации винилпентахлорфенилсульфифда, инициированной ДИНИЗ, получил $Q=0,23$, тогда как для винилфенилсульфифда³⁵ $Q=0,32$. Уменьшение величины Q для винилпентахлорфенилсульфифда вызвано *ортого*-эффектом атомов хлора, приводящим к нарушению копланарности. Высокое значение фактора $Q (0,6 \pm 0,1)$ для дивинилсульфифда³³ объясняется возможностью дополнительной резонансной стабилизации промежуточно образующегося радикала:



Отрицательные значения полярного фактора, найденные из констант сополимеризации винилсульфифдов с другими мономерами³³, соответствуют электронодонорному эффекту сульфидной группы, повышающему электронную плотность на двойной связи. Такой характер сульфидной группы был подтвержден также при сополимеризации винилэтилсульфифда со стиролом и метилметакрилатом³⁹.

Наличие электроноакцепторных заместителей в молекуле винилсульфифда, как и следует ожидать, приводит к снижению электронодонорных свойств атома серы, выраженных мезомерным или индуктивным эффектом, по отношению к радикалу или двойной связи. Например, для дивинилсульфифда³³ $e = -1,1$, тогда как для метилвинилсульфифда³⁴ $e = -1,35$.

При изучении полимеризации пара-замещенных винилфенилсульфифдов⁴⁰ было установлено, что реакционная способность мономеров по отношению к полимерному радикалу находится в прямой зависимости от σ -констант заместителей. Подобная тенденция наблюдалась и при сополимеризации таких мономеров между собой. Оказалось, что их реакционная способность сильно зависит лишь от полярного эффекта замести-

ТАБЛИЦА I

Сополимеризация *p*-замещенных винилфенилсульфидов (M_2) со стиролом (M_1) и метилметакрилатом (M_1) при 60°

M_1	<i>p</i> -Заместитель в M_2	r_1	r_2	Q	e
Стирол	MeO	3,98	0,18	0,35	-1,40
	Me	3,65	0,25	0,35	-1,10
	H	3,88	0,36	—	—
	Cl	3,57	0,32	—	—
	Br	3,42	0,31	—	—
Метилметакрилат	MeO	0,77	0,04	0,46	-1,47
	Me	0,81	0,07	0,47	-1,29
	H	0,85	0,08	0,45	-1,26
	Cl	0,89	0,08	0,45	-1,24
	Br	0,85	0,20	—	—

теля, тогда как при полимеризации замещенных стиролов⁴¹ одинаково важную роль играют и полярный и резонансный эффекты. Достаточно высокие значения величины Q (см. табл. I) еще раз свидетельствуют о возможности $3d$ -орбитального взаимодействия атома серы с соседним радикальным центром.

Винилсульфиды не только легко полимеризуются в свободнорадикальных условиях, но и охотно вступают в сополимеризацию с другими мономерами^{39, 42-49}. При этом реакционная способность радикалов различных мономеров по отношению к винилсульфидам убывает в ряду винилкапролактам⁵⁰ > метилакрилат > метилметакрилат > стирол, что соответствует известной из литературы активности этих радикалов по отношению к другим мономерам⁵¹.

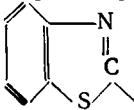
Отмечено, что любые смеси винилэтилсульфида с винилбутиловым эфиром в присутствии ДИНИИЗ дают сополимеры, сильно обогащенные звеньями винилэтилсульфида. Данные по составу сополимеров, полученных из этих мономеров и метилметакрилата, показывают, что и в этом случае сульфидные мономеры более реакционноспособны, чем их кислородные аналоги. Если сополимеры виниловых эфиров с большинством мономеров (при любом составе исходной смеси) содержат, как правило, не более 50 мол. % виниловых звеньев, то винилсульфиды могут давать сополимеры с весьма высоким содержанием сернистых звеньев. Известно, например, что при сополимеризации *bis*-(4-винилфенил)-сульфида (M_2) со стиролом (M_1) были получены⁵² следующие мономерные реакционные факторы: $r_1=0,60$; $r_2=1,50$.

Проведено³⁴ сравнение реакционной способности алкилвинилсульфидов $Alk SCH=CH_2 (M_2)$, где $Alk=Me, Et, i-Pr, n-Bu, i-Bu, трет-Bu, PhCH_2, Ph$, и винилэтилового эфира (M_3) по отношению к различным полимерным радикалам M_1 (стирол, метилметакрилат, акрилонитрил). Получена эмпирическая зависимость $lg(k_{1,2}/k_{1,3})=-0,188 e_1 + 1,14$, находящаяся в хорошем согласии с преобразованным уравнением Алфрея — Прайса: $lg(k_{1,2}/k_{1,3})=lg(Q_2/Q_3)-(e_2-e_3) \cdot e_1$. Из последнего определены различия в полярных и резонансных факторах алкилвинилсульфидов и винилэтилового эфира:

$$e_2 - e_3 = 0,43; \quad Q_2/Q_3 = 13,8$$

Природа радикала в винилсульфидах существенно не влияет ни на их полимеризацию, ни на степень вовлечения в процесс сополимериза-

ции^{31, 43}. Замечено, однако, что в сополимеризации со стиролом винилфенилсульфид несколько активнее, чем винилалкилсульфиды, а в случае гомополимеризации скорость реакции уменьшается при $R=CH_2CH_2OH$

и, особенно, при $R=$ . В то же время в работе⁵³ указывается,

что S-винилмеркаптобензтиазол хорошо полимеризуется в присутствии бортриалкилов или ДИНИИЗ.

Скорость сополимеризации винилсульфидов с другими мономерами и их способность к образованию чередующихся сополимеров увеличивается в ряду³¹: стирол < метилметакрилат < акрилонитрил симбатно росту электроноакцепторной способности мономеров.

Хотя при изучении реакции синтеза чередующихся сополимеров винилалкилсульфидов с акрилонитрилом спектрофотометрически не было обнаружено комплексов с переносом заряда³¹ (КПЗ), из того факта, что i-бутилвинилсульфид может сополимеризоваться с акрилонитрилом и в отсутствие радикального инициатора, следует, что КПЗ контактного типа могут образоваться и участвовать, по крайней мере, в инициировании этой сополимеризации.

Вместе с тем, образование такого комплекса подтверждено⁵⁴ спектрофотометрически в случае сополимеризации винилсульфидов с малеиновым ангидридом; определена константа равновесия его образования, равная $0,035 \pm 0,007$, тогда как аналогичная константа для виниловых эфиров равна $0,027 \pm 0,002$. Это связано с различием потенциалов ионизации винилсульфидов и виниловых эфиров.

Сополимеризация бензилвинилсульфида с SO_2 протекает также с образованием КПЗ⁵⁵. Сополимер с равным содержанием звеньев был получен из метилвинилсульфида и виниленкарбоната⁵⁶. Попытки сополимеризации винилсульфидов с фенилацетиленом не привели к положительным результатам⁵⁷.

К сожалению, в кинетическом отношении полимеризация винилсульфидов до сих пор изучена крайне недостаточно. Можно указать на работу⁵⁸ Цуды и Кобаяси, которые провели гомополимеризацию винилфенилсульфида и вычислили кажущуюся константу скорости, энергию активации и энтропию реакции. В ходе исследования сополимеризации винилметилсульфида со стиролом была определена⁵⁹ константа скорости роста, равная $240 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$. И, наконец, Котон и сотр.⁶⁰ определили энергию активации процесса полимеризации *p*-винилдифенилсульфида, оказавшуюся равной $15,5 \pm 1,2 \text{ ккал/моль}$.

В большинстве случаев сведения, касающиеся полимеризации винилсульфидов, имеют описательный характер. Так, сообщают, что оптически активный *o*-винилбензил-*d*-втор-бутилсульфид полимеризуется самопроизвольно²¹. При проведении процесса в присутствии ДИНИИЗ образуется полимер с высокой оптической активностью, которая полностью исчезает при действии на него никеля Ренея.

Графт-полимеры из аминсодержащих винилсульфидов и полиалкилакрилатов получены путем радиационной полимеризации⁶¹.

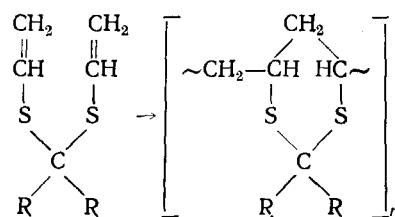
По сведениям патентного характера, алcoxисалкилвинилсульфиды легко полимеризуются и сополимеризуются с винилсодержащими соединениями⁶²⁻⁶⁶, такими как производные акриловой кислоты, винилхлорид, винилиденхлорид, виниловые, аллил- и металлиловые эфиры, стирол и его производные. Полимеры и сополимеры способны к сшиванию^{63, 66} при нагревании в результате переэтерификации или, при окислении в мягких условиях, в результате образования дисульфидной связи. Более

энергичное окисление (водный раствор перекиси водорода в кислой среде) приводит к образованию сульфогрупп и получению катионообменных смол^{63, 64}, по своим ионообменным свойствам превосходящих катиониты на основе полистиролсульфокислоты⁶⁴.

Описанию свойств полимеров и сополимеров винилсульфидов посвящено значительное количество патентов^{22, 23, 67-69}. Указано, что на основе винилсульфидов могут быть получены термопластичные полимеры⁷⁰, обладающие каучукоподобными свойствами⁷¹⁻⁷⁴, пригодные для изготовления пленок и вспомогательных материалов в текстильной промышленности. Эластомеры⁷⁵, обладающие исключительной устойчивостью при высоких температурах, образуются при сополимеризации винилалкилсульфидов с этиленом в присутствии небольшого количества аллилакрилата, используемого в качестве вулканизатора. Из бутадиена и дивинилсульфида каучукоподобные сополимеры получали путем сополимеризации в эмульсии⁷³. Этот же сульфид рекомендуют добавлять к стиролу для повышения диэлектрических свойств полистирола по отношению к токам высокой частоты⁷⁶.

Отмечают⁷⁷, что поливинилалкилсульфиды имеют более высокие температуры стеклования, нежели соответствующие поливинилалкиловые эфиры, что связано с большей величиной плотности энергии когезии у первых.

Более сложные производные ряда винилсульфидов — дивинилмеркаптали и -меркаптолы, полученные дегидрохлорированием соответствующих β,β' -дихлордиэтилмеркапталей и -меркаптолов, полимеризуются с образованием каучукоподобных полимеров⁷⁸. Полимеризацию указанных мономеров проводят в присутствии ДИНИИЗ (0,1—2 мол.%) при 60—80° как в блоке, так и в растворе. Изучение свойств этих полимеров показало, что полимеризация протекает главным образом по межмолекулярно-внутримолекулярному механизму с образованием циклов в цепи, подобно радикальной полимеризации дивинилацеталей⁷⁹:



В зависимости от условий получают линейный или сшитый полимер⁸⁰. Полимеризация в растворе и низкая степень превращения благоприятствуют образованию линейного полидивинилмеркаптала, содержащего циклические звенья в главной цепи и растворимого в хлороформе, бензole и ТГФ. Дивинилтиоэтаналь, дивинилтиобутаналь и дивинилтиоакеталь ацетона циклополимеризуются под влиянием ДИНИИЗ⁸¹ с образованием каучукоподобных растворимых полимеров с $[\eta]=0,1-0,2$. Дивинилтиоформаль в аналогичных условиях дает сшитый полимер.

Полимеризацию серии формальдегид-S-винилмеркапталей под действием различных инициаторов изучали Рингсдорф и сотр.⁸² ДИНИИЗ (в отличие от ПБ) приводит к полимерам с $M=27\,000$. С катионными катализаторами получаются лишь небольшие количества олигомеров (из-за образования сульфониевых ионов).

2. Полимеризация винилтиолацетатов

Полимеры, синтезированные на основе винилтиолацетатов, вызывают значительный интерес прежде всего потому, что могут быть использованы для получения высокомолекулярных продуктов, содержащих сульфогидрильные группы. Комбинация тиольной группы с макромолекулярной структурой приводит к практически важным веществам. Такие полимеры предложены в качестве специфических ионообменников и радиопротекторов^{83, 84}, а также модельных соединений для выяснения роли тиольной функции в некоторых энзимах⁸⁵. Синтез указанных полимеров непосредственной полимеризацией винилмеркаптанов представляет значительные трудности вследствие малой доступности последних. Между тем гидролиз полимеров винилтиолацетата, предпочтительно 10%-ным раствором NaOH в метаноле, приводит к образованию полимеров, содержащих свободные тиольные группы⁸⁶. Полимерные радиопротекторы были получены обработкой гидразингидратом сополимеров винилтиолацетата с N-венилсукининимидом и N-венилфталинимидом⁸⁷. Правда, эти сополимеры оказались очень неустойчивыми и при стоянии на воздухе быстро окислялись, давая нерастворимые сильно набухающие продукты. Изучение кинетики окисления поливинилмеркаптана и его модельных низкомолекулярных аналогов молекулярным кислородом в различных аprotонных растворителях в присутствии сульфата железа показало^{88, 89}, что наблюдается более чем десятикратное увеличение скорости процесса в случае поливинилмеркаптана по сравнению с 1,5-пентандитиолом. Поэтому политиолы находят применение в качестве сшивающих агентов⁸⁶. В большинстве случаев окисление политиолов приводит к получению нерастворимых полимеров за счет образования дисульфидных межмолекулярных мостиков, однако, в зависимости от окислителя могут быть получены и другие производные. Так, при использовании более сильных окислителей, например, HNO₃, выделены полисульфоновые кислоты⁹⁰.

Водорастворимые сополимеры, содержащие сульфогидрильные группы, были приготовлены на основе *p*-венилфенилтиолацетата^{91, 92}. Полимеризацию и сополимеризацию проводили под действием радикальных инициаторов. Растворимость полимеров сильно падала при подкислении.

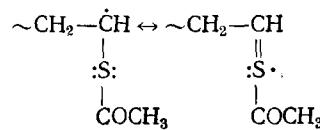
Более глубоко изучена полимеризация винилтиолацетата^{87, 93}. Установлено, что он довольно легко полимеризуется в присутствии ДИНИИЗ и сополимеризуется в этих условиях с N-венилсукининимидом, N-венилфталинимидом и N-венилкарбазолом. Кинетика полимеризации характеризуется константой передачи цепи на молекулу винилтиолацетата $C_m = 0,056$ при 60°. Для сравнения в табл. 2 приведены константы передачи цепи мономером для некоторых сложных виниловых эфиров.

ТАБЛИЦА 2

Константа передачи цепи мономером (C_m) для некоторых сложных виниловых эфиров

Мономер	Температура, °C	$C_m \cdot 10^3$	Ссылки на литературу
Винилацетат	60	0,15	94
Винилпеларгонат	60	1,5	94
Винилстеарат	60	2,3	94
Винилбензоат	79,6	0,7	95
Винилсалцилат	70	8,0	96
Аллилацетат	70	0,723	97

Наблюданное явление авторы объясняют стабилизацией радикального центра за счет участия d -орбиталей атома серы:

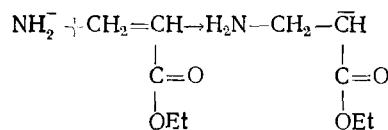


Это находится в полном соответствии со спектральными данными и химическим поведением винилтиолацетата в реакциях свободнорадикального присоединения⁹⁸.

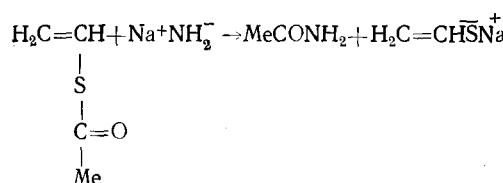
При сопоставлении реакционной способности винилацетата ($Q = 0,028$; $e = -0,30$) и винилтиолацетата ($Q = 1,67$; $e = -1,34$) в сополимеризации с *N*-винилсукцинимидом обнаружено, что замена кислорода серой сильно повышает активность мономера в сополимеризации.

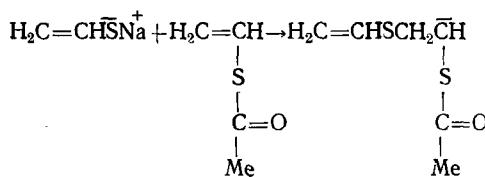
Винилтиолацетат вступает в сополимеризацию с метилметакрилатом⁹⁹, винилиденкарбонатом¹⁰⁰, диэтилмалеатом¹⁰¹, малеиновым ангидридом, диэтил- и диметилфумаратом¹⁰². Продукты гидролиза сополимеров винилтиолацетата с диэтилмалеатом могут быть использованы в качестве катионообменных смол и основы для покрытий. Полимеры, полученные сополимеризацией винилтиолацетата с этиленом, после обработки концентрированным раствором KOH в метаноле превращаются в упругие материалы, не сгорающие даже при температуре 250°^{103, 104}.

Жидкие полимеры винилтиолацетата были получены при полимеризации его в среде ж. NH₃ под действием натрия¹⁰⁵. По данным элементарного анализа и ИК-спектров, полимеры в этих условиях подвергались аммонолизу и содержали дисульфидные циклы. Полимеры использовали в качестве радиозащитных агентов. Более детально полимеризация винилтиолацетата в этих условиях исследована Леонардом с сотр.¹⁰⁶, которые показали, что при полимеризации винилтиолацетата под действием Na в ж. NH₃ образуются полимеры, содержащие внутри- и межмолекулярные дисульфидные мостики и сульфидильные группы, тогда как тиолацетатные группировки (вследствие аммонолиза) полностью отсутствуют. По данным элементарного анализа было установлено, что образующиеся полимеры содержат менее чем одну амидную группировку на полимерную цепочку, чем отличаются от полимеров метакрилонитрила, метил-, этил- и *n*-пропилакрилата, для которых инициирование в этих условиях протекает с участием амид-аниона^{107, 108}:

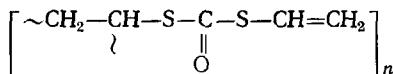


Кроме того, в качестве побочного продукта при полимеризации винилтиолацетата образуется в значительном количестве ацетамид. На этом основании авторы предложили следующий механизм инициирования полимеризации¹⁰⁸:

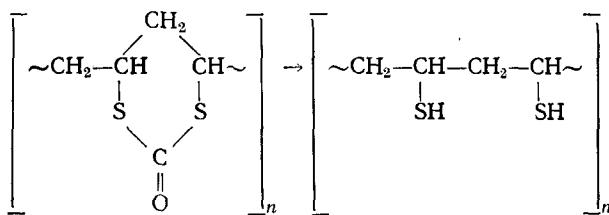




S,S'-Дивиниловый эфир дитиоугольной кислоты ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{S}-\text{C}=\text{O}$)₂ в зависимости от условий образует смесь растворимых и нерастворимых полимеров¹⁰⁹, причем растворимая часть полимера состоит главным образом из полимера с S-винилтиокарбонатными боковыми цепями:



Если полимеризация протекает по внутримолекулярно-межмолекулярному механизму, то образуется растворимый полимер, содержащий в этом случае триметилендитиокарбонатные кольца, связанные метиленовыми мостиками. Путем последующего щелочного гидролиза эти полимеры могут быть переведены в поливинилтиолы:



III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛЕННУЮ СЕРУ

В отличие от α -винилсульфидов двойная связь в α -винилсульфонатах и -сульфоксихдах сильно активирована по отношению к нуклеофильным реагентам⁶. В то же время реакции свободнорадикального присоединения не очень характерны для них. Например, тиолы практически не реагируют с винилсульфонатами при длительном стоянии на воздухе; в присутствии ДИНИЙЗ и при нагревании наблюдается очень медленная реакция¹¹⁰. Меньшая склонность α , β -ненасыщенных сульфонов к реакциям гомолитического присоединения объясняется тем, что сульфонильная группа неспособна достаточно эффективно стабилизировать свободнорадикальное состояние³⁴.

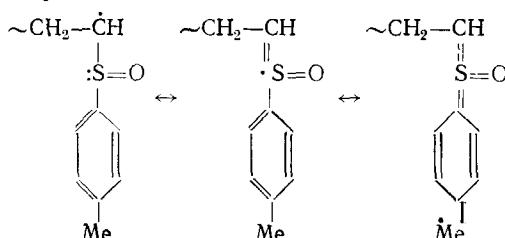
Строению сульфоксидной и сульфонной групп посвящено значительное количество исследований, большинство из которых проанализировано в обзорной литературе^{111, 112, 113}. Несмотря на некоторую противоречивость сведений, полученных при использовании различных физических и химических методов, можно считать доказанным, что в сульфонных и сульфоксидных группах между серой и кислородом существуют связи, приближающиеся по своей природе к двойным. В образовании этих связей существенную роль играют d -орбитали атома серы; эти связи не построены по типу «чистых» семиполярных, как ранее полагали^{38, 114, 115}. Естественно, однако, что не существует полной аналогии этих кратных связей с $\text{C}=\text{O}$ -связями кето-группы. Во-первых, связи $\text{S}=\text{O}$ образованы атомами, значительно больше различающимися между собой по электроприятельности, нежели C и O , что повышает полярность этих связей. Во-вторых, они представляют собой $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связи, в отличие от $p_{\pi}-p_{\pi}$ -

двойных связей. Поэтому вопрос сопряжения этих связей с ненасыщенными системами тоже более сложный. Тем не менее, большинство авторов считает, что сопряжение с сульфонильной группой не захватывает S=O-связей, а ограничивается участием *d*-оболочки атома серы.

К такому же выводу приводит и рассмотрение закономерностей полимеризации этих соединений.

1. Синтез полимеров, содержащих сульфоксидные группировки

Полимеры, содержащие сульфоксидные группы, должны в принципе обладать комплексом интересных свойств, присущих их низкомолекулярным аналогам, которые являются экстрагентами металлов¹¹⁶, флотоагентами¹¹⁷ и физиологически активными веществами¹¹⁸. Однако до недавнего времени эти полимеры не были получены непосредственной полимеризацией винилсульфоксидов. Считалось³, что сульфоксидная группа ингибирует как радикальную, так и ионную полимеризацию. Действительно, было замечено, что метилвинилсульфоксид не вступает в гомополимеризацию в присутствии радикальных инициаторов¹¹⁹. Правда, со стиролом и метилметакрилатом он сополимеризуется, давая полимеры с небольшим выходом и незначительным содержанием сульфоксидных групп. Это позволило, однако, определить сополимеризационные параметры и вычислить $Q=0,10$ и $e=0,9$. Из низкого значения резонансного фактора стабилизации по сравнению, например, с метилвинилсульфидом³⁴ ($Q=0,35$) был сделан вывод об отсутствии или наличии весьма малого сопряжения между винильной и сульфоксидной группами. В то же время для оптически активного винил-*p*-толилсульфоксида (M_1) при сополимеризации его со стиролом (M_2) была найдена¹²⁰ большая величина r_1 ($r_1=0,1 \pm 0,07$; $r_2=5,77 \pm 0,10$), чем для винилметилсульфоксида (M_1) при сополимеризации его с тем же мономером ($r_1=0,01$; $r_2=4,2$). Вероятно, это связано с дополнительной возможностью делокализации неспаренного электрона:



Полимеры, содержащие сульфоксидные группы, были получены косвенным путем*: поликонденсацией сульфоксидсодержащих бифункциональных соединений и окислением политиоэфиров или продуктов взаимодействия меркаптанов с каучуками. Так, реакцией фосгена с *бис*-(4-оксифенил)-сульфоксидом получен сульфоксидсодержащий поликарбонат¹²¹ с т. пл. 230—250°. Поликарбонат¹²² на основе *бис*-(4-окси-3-метилфенил)-сульфоксида плавится при 190°.

Полифениленсульфоксиды, пригодные для получения волокон, пленок, высокотемпературных kleев, получали¹²³ окислением азотной кислотой сернистых мостиков в полифениленсульфиде. Указанные полимеры

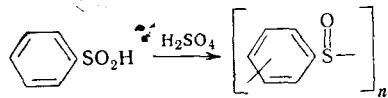
* Хотя эти методы и не имеют прямого отношения к полимеризации винилсульфоксидов, тем не менее мы считаем необходимым рассмотреть их в этом обзоре, поскольку, как было указано выше, до самого последнего времени полимеры, содержащие сульфоксидные группы, не были получены непосредственной полимеризацией.

устойчивы при температурах выше 600°. Так же получены и другие полифенилсульфоксиды¹²⁴, из которых после нагревания их при 350—700° в аргоне получены термостойкие, несгораемые полимеры¹²⁵.

Окисление политиэтанов одним эквивалентом перекиси водорода приводит к соответствующим сульфоксидам¹²⁶.

Полимеры, содержащие сульфоксидную группу в боковой цепи, получали окислением перекисью водорода продуктов присоединения меркаптанов к полибутадиену¹²⁷. При этом авторы отмечают, что во всех случаях имеет место образование наряду с сульфоксидными и сульфонными группами, объясняя наблюдаемое явление различной растворимостью полимера в процессе окисления. Однако нами показано^{128, 129}, что даже при сохранении гомогенности среды в процессе окисления полимерных тиоэфиров провести его избирательно не удается. В полимере присутствуют наряду с сульфоксидными также сульфонные и неокисленные сульфидные группы. Более того, неизбирательность окисления наблюдается и при использовании в качестве растворителя уксусного ангидрида, хотя ранее было установлено, что мономерные сульфиды в этой среде окисляются до сульфоксидов избирательно^{130, 131}. По-видимому, своеобразие в окислении атомов серы, входящих в полимер, связано с конформацией полимерной цепи, затрудняющей подход окислителя к некоторым сульфидным группам.

Взаимодействием поли-(*p*-винилфенил)-метилсульфида с диметилсульфатом получали полимер сульфоневого типа, который, в свою очередь, может быть превращен в сульфоксидный при обработке его смесью диметилсульфоксида с бензальдегидом в присутствии *трет*-бутоксида калия¹³². И, наконец, арилсульфиновые кислоты при растворении в концентрированной серной кислоте образуют полимерные сульфоксиды¹³³. Так, бензолсульфиновая кислота дает с 50%-ным выходом твердый продукт, который набухает в спирте и имеет, как было позже установлено, следующую структуру¹³⁴:



Непосредственная полимеризация винилсульфоксидов впервые была осуществлена нами^{129, 135}. Оказалось, что вопреки существующему представлению об ингибировании полимеризации сульфоксидной группой, винилсульфоксиды гомополимеризуются под действием анионных катализаторов. В качестве последних были использованы нафтил-натрий и натрий-нафталиновый комплекс. Процесс протекает с достаточно высокой скоростью и приводит к образованию олигомеров ($M \approx 2000$).

Отметим, что скорость полимеризации винилэтилсульфоксида несколько ниже, чем соответствующего сульфона, что может быть связано как с более низкой нуклеофильностью двойной связи в винилсульфоксидах⁶, так и с падением эффективности катализатора вследствие комплексообразования по сульфоксидной группе¹³⁶.

Все попытки полимеризации винилсульфоксидов в свободнорадикальных условиях не привели к положительным результатам, несмотря на разнообразие использованных инициаторов и условий¹²⁹. Тем не менее ингибирующее действие сульфоксидных групп в этом случае представляется маловероятным. Достаточно вспомнить, что диметилсульфоксид довольно широко применяется в качестве растворителя в процессах радикальной полимеризации, не приводя при этом к гибели радикальных центров.

2. Полимеризация и сополимеризация винилсульфонов

Полимеризация α, β -ненасыщенных сульфонов до последнего времени была изучена мало и представлена, в основном, патентными данными. Согласно этим данным полимеры, полученные из винилсульфонов, обладают цennыми техническими свойствами¹³⁷⁻¹⁴¹. Так, введение сульфонной группы в полимер способствует повышению его термо- и бензостойкости^{142, 143}. Сополимеры диалкенилсульфонов¹⁴⁴ рекомендуют добавлять к смазочным маслам для повышения индекса вязкости. С целью получения высокопрочных, термостойких, хорошо окрашивающихся нитей, устойчивых к окислению, проводят сополимеризацию винилсульфонов с акрилонитрилом и виниловыми эфирами в среде диметилформамида¹⁴⁵. Сополимеры на основе изопропенилсульфонов $RSO_2(CH_3)C=CH_2$ ($R=Alk, Ar, AlkAr$) и винилацетата, метилакрилата, стирола, акрилонитрила, винилхлорида рекомендуют для изготовления высокопрочных листов, пленок, пресс-композиций, поддающихся механической обработке (формованию, сверлению)¹⁴⁶. Материалы, пригодные для получения пленок и защитных покрытий и отличающиеся хорошей окрашиваемостью, получают сополимеризацией ароматических винилсульфонов общей формулы $XC_6H_4(CH_2)_nY(CH_2)_2SO_2CH=CH_2$, где $X=SO_3H, SO_2CH_3; Y=O, NH, NC_2H_5$, с акрилонитрилом и винилхлоридом¹⁴⁷.

Изучение закономерностей полимеризации винилсульфонов позволило установить, что, вопреки их малой склонности к реакциям свободнорадикального присоединения, радикальная полимеризация винилэтилсульфона протекает с достаточно высокой скоростью и приводит к количественному выходу полимера^{129, 148}. Более того, скорость полимеризации винилэтилсульфона выше, чем соответствующего сульфида¹²⁸, что может быть объяснено отсутствием сопряжения между сульфонильной и винильной группами в винилэтилсульфоне. Ранее^{34, 35} это положение было продемонстрировано Прайсом, который при изучении сополимеризации винилметил- и винилфенилсульфонов со стиролом и винилацетатом нашел очень низкое значение фактора реакционной способности ($Q=0,07-0,11$) в противоположность соответствующим сульфидаам ($Q=0,35$).

Вместе с тем следует отметить, что, хотя скорость гомополимеризации винилэтилсульфона достаточно высока, удается получить полимеры лишь с низким молекулярным весом. Как было позже установлено¹²⁹, константа переноса цепи для винилэтилсульфона ($C_m=0,087$) очень велика и приближается по своему значению к C_m для аллилацетата⁹⁷ и аллилхлорида¹⁴⁹.

Можно было бы полагать, что это связано с наличием подвижного α -атома водорода, как это имеет место в случае полимеризации различных S-винилметилендисульфонов^{150, 151}. Последние, как известно, и в свободнорадикальных, и ионных условиях образуют лишь олигомеры. Это обусловлено переносом цепи активной метиленовой группой, причем степень полимеризации падает по мере увеличения кислотности CH_2 -группы.

Однако исследование¹²⁹ кинетики полимеризации винилэтилсульфона под действием ПБ показало, что наблюдается не только высокое значение константы переноса цепи на мономер и независимость молекулярного веса полимера от концентрации инициатора, но и приближение порядка реакции по инициатору к единице. К тому же энергия активации процесса оказалась равной 23,8 ккал/моль, что также является несколько завышенной величиной. Все это свидетельствует об образовании в процессе реакции стабильных радикалов.

По-видимому, стабильные радикалы возникают за счет участия в реакции передачи цепи SO_2 -группы. Об этом свидетельствует и снижение

скорости полимеризации в присутствии диэтил- и диметилсульфона¹²⁹.

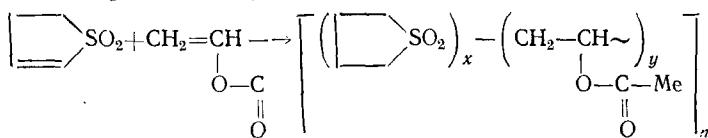
Анионная полимеризация винилсульфонов, как и следовало ожидать, протекает с высокой скоростью, но, как и в случае радикальной полимеризации, приводит к образованию лишь низкомолекулярных продуктов¹²⁹. Обращает на себя внимание также низкая эффективность используемых катализаторов. По-видимому, в данном случае наряду с интенсивной передачей цепи происходит дезактивация катализатора как за счет металлизации¹⁵², так и образования комплекса по кислороду сульфонильной группы¹⁵³. Возможностью комплексообразования, очевидно, следует объяснить и неудачные попытки полимеризации винилэтилсульфона под действием катализатора Циглера и боралкилов¹²⁹.

При анионной сополимеризации винилбутилсульфона с акрилонитрилом замечена тенденция к образованию чередующихся полимеров, которую авторы связывают со стерическими эффектами¹⁵⁴. α , β -Ненасыщенные сульфоны довольно легко сополимеризуются с другими мономерами^{155, 156}.

Отмечается, что сополимеризация аллилсульфонов с винильными мономерами приводит к высокомолекулярным продуктам¹⁵⁷. Сульфолен-3

 не полимеризуется при «умеренной» температуре ($\sim 60^\circ$);

при повышенной температуре ($80-140^\circ$) образуется сополимер с чередованием звеньев бутадиена и SO_2 ^{158, 159}. Сульфолен-2, хотя и не образует гомополимеров, но вступает в сополимеризацию с винилацетатом¹⁶⁰:



Наибольшее содержание сульфолена в сополимере не превышает 50%, причем отмечается заметное падение вязкости сополимера при увеличении содержания сульфолена в мономерной смеси.

Вопросу сополимеризации винилсульфонов посвящены многочисленные патентные данные^{142-147, 161-167}. Так, интересный способ получения сшитых сульфоновых полимеров включает синтез олигомеров, способных к дальнейшей полимеризации или сополимеризации с винильными мономерами¹⁶². Олигомеры получают реакцией моносульфонов общей формулы $\text{SO}_2(\text{CR}=\text{CR}'\text{R}'')_2$ или полисульфонов типа $\text{R}'''(\text{SO}_2\text{CR}=\text{CR}'\text{R}'')_n$, где R''' — не содержащий функциональных групп органический радикал с валентностью 2—6; R , R' и $\text{R}'''=\text{H}$, Alk , Ar , с гликолями или первичными аминами. Синтез олигомеров осуществляют при избытке моносульфона (дивинил-, пропенил-, этилвинилсульфона) или полисульфона (1,4-бис-(винилсульфонил)бутана, 4,4-бис-(винилсульфонил)дифенила и др.). Полимеризацию и сополимеризацию олигомеров проводят под действием перекисных инициаторов, таких как H_2O_2 , Pb и т. п.

Полимеры аминоарилвинилсульфонов рекомендуют применять в производстве полимерных красителей, благодаря наличию достаточно большого количества аминогрупп, поддающихся диазотированию^{163, 164}. В качестве катализаторов полимеризации применяют металлоорганические соединения, гидриды или амиды щелочных металлов. Гомо- и сополимеризацию проводят в блоке, растворе или дисперсии. Сополимеры пригодны для изготовления нитей, а также в качестве стабилизаторов и вспомогательных материалов в текстильной промышленности^{165, 166}.

Полимерные красители были также получены анионной полимеризацией и сополимеризацией винилсульфонов общей формулы: $\text{H}_2\text{C=}$

$\text{CHSO}_2\text{ArN}=\text{NRNH}_2$, где Ar — арильный радикал, который может содержать заместители в ядре¹⁶⁷.

Следует заметить, что в свободнорадикальных условиях винилсульфоны охотно вступают в сополимеризацию с неактивными мономерами, например с винилацетатом³⁴. В то же время при сополимеризации винилметилсульфона (M_1) со стиролом (M_2) процент вовлечения его очень незначителен ($r_1=0,01$; $r_2=2,0$)³⁴. С дивинилом винилэтилсульфон не вступает в сополимеризацию и выступает в этих условиях только в качестве разбавителя, т. е. при увеличении его концентрации в исходной смеси наблюдается снижение скорости гомополимеризации дивинила¹²⁹.

Заключая этот раздел, следует отметить, что полимеризация винилсульфонов протекает с достаточно высокой скоростью как в свободнорадикальных, так и ионных условиях. Вместе с тем, благодаря специфике сульфонной группы, при этом образуются лишь низкомолекулярные продукты, что вызвано интенсивной передачей цели на мономер.

Процесс полимеризации осложняется также побочными реакциями, приводящими к снижению эффективности катализаторов: взаимодействием радикального центра с SO_2 -группой, металлизированием или комплексообразованием по сульфонной группе при полимеризации под действием анионных катализаторов.

Из приведенного выше материала следует, что, несмотря на большое количество работ, посвященных полимеризации непредельных серосодержащих соединений, имеется лишь ограниченное число кинетических исследований. Это в значительной степени затрудняет интерпретацию полученных результатов. Предстоит еще много сделать в области изучения полимеризации этого интересного класса соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Лал, в кн.: Катионная полимеризация, Под ред. П. Плеша, «Мир», М., 1966. стр. 402.
- А. А. Сахарова, в сб.: Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, Под ред. В. Б. Коршака, «Наука», М., 1966, стр. 173.
- Е. J. Goethals, J. Macromol. Sci., 1968, **C2**, 73.
- С. Е. Мейер и др., Rubber World, 136, 529, 625 (1957).
- Chem. Engng., 66, 40 (1959).
- Е. Н. Прилежаева, Докт. диссерт., ИНЭОС АН СССР, М., 1963.
- Ам. пат. 2125649 (1938); С. А., 32, 7615 (1938).
- Англ. пат. 445434 (1936); С. А., 30, 6858 (1936).
- Франц. пат. 794022 (1936); С. А., 30, 4594 (1936).
- W. Reppe и др., Апп., 601, 81 (1956).
- Ам. пат. 2769802 (1956); С. А., 51, 6220 (1957).
- Ам. пат. 2462703 (1949); С. А., 43, 3660 (1949).
- Ам. пат. 2691646 (1954); С. А., 49, 2118 (1955).
- М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 526.
- М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Там же, 1957.
- М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Высоко-мол. соед., 1, 582 (1959).
- М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Там же, 1, 594 (1959).
- М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 2, 761 (1959).
- М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
- G. Baddeley, J. Chem. Soc., 1950, 663.
- C. G. Overberger, L. C. Palmer, J. Am. Chem. Soc., 78, 666 (1956).
- Англ. пат. 837802 (1960); С. А., 55, 2197 (1961).
- Ам. пат. 2636022 (1953); С. А., 47, 7826 (1953).
- Ам. пат. 2522501 (1950); С. А., 45, 2903 (1951).
- Ам. пат. 2947730 (1960); С. А., 54, 26010 (1960).
- Нидерл. пат. 6413745 (1965); С. А., 63, 18302 (1965).
- М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1250.

28. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Сообщ. о науч. работах чл. ВХО им. Менделеева, 1955, вып. 3, стр. 21.
29. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Там же, вып. 3, стр. 25.
30. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. А. Герштейн, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 904.
31. T. Otsu, H. Itoh, J. Macromolek. Sci., **A-4**, 35 (1970).
32. W. Tagaki, T. Tada, R. Nomura, S. Oae, Bull. Chem. Soc. Japan. **41**, 1696 (1968).
33. C. E. Scott, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2672 (1959).
34. C. C. Price, J. Zomlefer, Там же, **72**, 14 (1950).
35. C. C. Price, H. Morita, Там же, **75**, 4747 (1953).
36. C. C. Price, R. G. Gillis, Там же, **75**, 4750 (1953).
37. E. D. Holly, J. Polym. Sci., **36**, 329 (1959).
38. Ам. пат. 2832806 (1958); С. А., **52**, 14682 (1958).
39. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Высокомол. соед., **1**, 781 (1959).
40. K. Tsuda, S. Kobayashi, T. Otsu, J. Polym. Sci., **A-1**, 6, 41 (1968).
41. M. Imoto, M. Kinoshita, N. Nishigaki, Makromolek. Chem., **94**, 238 (1966).
42. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1230.
43. В. М. Караваева, Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Там же, 1957, 650.
44. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Там же, **1954**, 517.
45. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Там же, 1958, 1245.
46. Ам. пат. 2528455 (1950); С. А., **45**, 1814 (1951).
47. Ам. пат. 2514185 (1950); С. А., **44**, 11167 (1950).
48. J. B. Kinsinger, J. R. Panchak и др., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 429 (1965).
49. J. C. H. Hwa, L. Miller, J. Polymer Sci., **55**, 197 (1961).
50. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Е. С. Моргунова, см. 28, стр. 5.
51. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953.
52. R. H. Wiley, G. L. Mauberg, J. Polymer Sci., **A-1**, 217 (1963).
53. R. Y. Kegn, Там же, **43**, 549 (1969).
54. T. Otsu, H. Itoh, Makromolek. Chem., **128**, 31 (1969).
55. C. G. Overberger, J. A. Moore, Chem. a. Ind., **1968**, 24.
56. J. M. Judge, C. C. Price, J. Polymer Sci., **41**, 435 (1959).
57. C. C. Price, C. E. Greene, Там же, **6**, 111 (1951).
58. K. Tsuda, S. Kobayashi, T. Otsu, J. Macromolek. Sci., **A-1**, 6, 1025 (1967).
59. H. W. Melville, G. M. Burnett, J. Polymer Sci., **13**, 417 (1957).
60. П. А. Ельцова, М. М. Котон, О. К. Минеева, О. К. Сурнина, Высокомол. соед., **1**, 1369 (1959).
61. Ам. пат. 2296126 (1960); С. А., **55**, 14996 (1961).
62. Англ. пат. 826659 (1960); С. А., **54**, 16010 (1960).
63. Ам. пат. 2906741 (1959); С. А., **54**, 2811 (1960).
64. Ам. пат. 2868738 (1959); С. А., **53**, 7465 (1959).
65. Пат. ФРГ 1061077 (1959); С. А., **55**, 20512 (1961).
66. J. C. H. Hwa, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3604 (1959).
67. Ам. пат. 3326867 (1967); С. А., **67**, 53676 (1967).
68. Ам. пат. 2996484 (1961); С. А., **55**, 27987 (1961).
69. Ам. пат. 3206400 (1965); С. А., **63**, 12953 (1965).
70. Ам. пат. 2877214 (1959); С. А., **53**, 11891 (1959).
71. Ам. пат. 2605256 (1952); С. А., **46**, 10688 (1952).
72. Пат. ФРГ 888768 (1953); С. А., **51**, 2327 (1957).
73. Англ. пат. 562269 (1944); С. А., **40**, 492 (1946).
74. Ам. пат. 3048569 (1960); РЖХим., **1964**, 6с195п.
75. Англ. пат. 965625 (1964); С. А., **61**, 14876 (1964).
76. A. V. Hippel, L. C. Wescott, Ind. Eng. Chem., **38**, 1121 (1946).
77. J. Lal, G. S. Trick, J. Polymer Sci., **A-2**, 4559 (1964).
78. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, Высокомол. соед., **3**, 1755 (1961).
79. С. Г. Мацоян, Междунар. симп. по макромолек. химии, СССР, Москва, 1960, секц. 1, стр. 101.
80. H. Ringsdorf, C. G. Overberger, J. Polymer Sci., **61**, SII (1962).
81. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ОХН, **1962**, 463.
82. K. D. Gollmer, F. H. Miller, H. Ringsdorf, Makromolek. Chem., **92**, 122 (1966).
83. H. G. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., **71**, 402 (1949).
84. K. A. Кип, J. Polymer Sci., **A-1**, 4, 847 (1966).
85. E. S. G. Barron, Advan. Enzymol., **11**, 219 (1951).

86. Ам. пат. 2378535 (1945); С. А., **39**, 4331 (1945).
87. Д. Харди, И. Варга, К. Нитрай, И. Цайлик, Л. Зубонян, Высокомол. соед., **4**, 758 (1964).
88. С. Г. Overberger, K. H. Burg, W. H. Daly, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4125 (1965).
89. V. G. Overberger, J. K. Ferraro, F. W. Ortung, J. Org. Chem., **26**, 3458 (1961).
90. Англ. пат. 568565 (1945); С. А., **41**, 4509 (1947).
91. С. Г. Overberger, A. Lebobits, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3675 (1955).
92. С. Г. Overberger, A. Lebobits, Там же, **78**, 4792 (1956).
93. К. Фурукава, М. Номура, R. Oda, Bull. Inst. Chem. Research. Kyoto Univ., **28**, 74 (1952).
94. C. F. Thomson, W. S. Post, L. P. Witnauer, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2552 (1959).
95. S. Венегеев, M. S. Muthana, J. Polymer Sci., **37**, 469 (1959).
96. Д. Харди, В. Шпигел, К. Нитрай, Высокомол. соед., **3**, 144 (1961).
97. А. А. Вайнштейдт, Д. Харди, Acta Chem. Acad. Scient. Hung., **20**, 381 (1959).
98. Н. П. Петухова, Е. Н. Прилежаева, ЖОРХ, **2**, 1947 (1966).
99. С. Г. Overberger, J. J. Ferraro, J. Org. Chem., **27**, 3539 (1962).
100. С. Г. Overberger, H. Biletsch, R. G. Nickerson, J. Polymer Sci., **27**, 381 (1958).
101. Ам. пат. 2418426 (1947); С. А., **41**, 4011 (1947).
102. Англ. пат. 585755 (1947); С. А., **42**, 2987 (1948).
103. Ам. пат. 2377753 (1945); С. А., **39**, 3702 (1945).
104. Англ. пат. 585396 (1947); С. А., **41**, 4006 (1947).
105. Ам. пат. 283536 (1962); С. А., **60**, 5647 (1964).
106. F. Leonard, G. A. Hanks, R. K. Kulkarni, J. Polymer Sci., **A-1**, **4**, 449 (1966).
107. С. Г. Overberger, H. Yuki, N. Urakawa, Там же, **45**, 127 (1960).
108. F. Leonard, A. J. Szlachtn, I. Cort, Там же, **9**, 339 (1953).
109. H. Ringsdorf, С. Г. Overberger, Makromolek. Chem., **44**, 418 (1961).
110. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Л. В. Цымбал, Р. Я. Толчинская, Н. Г. Старатова, ЖОХ, **31**, 2496 (1961).
111. Ю. А. Колесник, В. В. Козлов, Усп. химии, **37**, 1192 (1968).
112. J. Strating, Kh. The Chemistry of Organic Sulfur Compounds, Ed. N. Kharasch. L.—N. Y.—Oxford — Paris, Perg. Press, 1961, стр. 146.
113. Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, ИЛ, М., 1950.
114. A. I. Vogel, J. Chem. Soc., **1948**, 1820.
115. A. I. Vogel и др., Там же, **1952**, 514.
116. G. Laugance, С. г., **269**, 352 (1969).
117. И. У. Нуманов, Г. Д. Гальперн, Е. Н. Карапурова, Н. Н. Безингер, В. П. Чайко, А. И. Скобелина, Г. В. Спешилова, Изв. АН ТуркмССР, Сер. физ., техн., хим. и геолог., **6**, 31 (1963).
118. Ам. пат. 2654667 (1953); С. А., **48**, 1621 (1954).
119. С. С. Price, R. D. Gilbert, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2073 (1952).
120. J. E. Mulvaney, R. A. Ottaviani, J. Polymer Sci., **A-1**, **8**, 2293 (1970).
121. Пат. ФРГ 1047430 (1958); С. А., **55**, 4046 (1961).
122. H. Scheil, Ind. Eng. Chem., **51**, 157 (1959).
123. Ам. пат. 3326865 (1963); РЖХим., **1968**, 23C347.
124. Бельг. пат. 644780 (1964); С. А., **63**, 7182 (1965).
125. Бельг. пат. 644106 (1964); С. А., **63**, 5841 (1965).
126. С. С. Price, E. A. Blaig, J. Polymer Sci., **A-1**, **5**, 171 (1967).
127. G. E. Meyer, Kh. Chemistry of Sulfids, Ed. A. V. Tobolsky, Interscience Publ., 1968, стр. 113.
128. А. В. Свирилова, Е. Н. Прилежаева, Высокомол. соед., **A9**, 1335, (1967).
129. А. В. Свирилова, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1971.
130. Е. Н. Прилежаева, А. В. Свирилова, В. И. Лаба, Г. А. Азырова, Авт. свид. СССР 314752 (1970); Бюлл. изобр., 1971, № 28.
131. А. В. Свирилова, В. И. Лаба, Е. Н. Прилежаева, ЖОРХ, **7**, 2480, (1971).
132. Танимото Сигэо, Хорикава Дзиро, Ода Рёхэй, J. Synth. Organ. Chem. Japan, **27**, 989 (1969).
133. T. P. Hilditch, J. Chem. Soc., **97**, 2579 (1910).
134. Toyo Soda Manufacturing Co. Ltd, Japan, р. 17, 773 (1965).
135. А. В. Свирилова, Е. Н. Прилежаева, Авт. свид. СССР 226150 (1936); Бюлл. изобр., 1968, № 28.
136. F. A. Cotton, R. Francis, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2986 (1960).
137. Ам. пат. 2507147 (1950); С. А., **45**, 3861 (1951).
138. R. H. Wiley, J. M. Schmitt, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2169 (1956).
139. R. H. Wiley, J. M. Schmitt, J. Polymer Sci., **27**, 587 (1958).

140. Ам. пат. 3476715 (1969); С. А., 72, 13202 (1970).
141. Ам. пат. 3247133 (1966); С. А., 64, 19918 (1966).
142. Ам. пат. 2472672 (1949); С. А., 43, 7266 (1949).
143. Ам. пат. 2538100 (1951); С. А., 45, 3653 (1951).
144. Ам. пат. 3244676 (1960); РЖХим., 1967, 18C240П.
145. Пат. ФРГ 937616 (1956); С. А., 52, 21249 (1958).
146. Ам. пат. 2843570 (1958); С. А., 52, 17797 (1958).
147. Ам. пат. 3235535 (1966); С. А., 64, 17490 (1966).
148. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, А. В. Свирилова, ДАН, 146, 837 (1962).
149. Р. D. Bartlett, R. Altshul, J. Am. Chem. Soc., 67, 812, 816 (1945).
150. H. Diefenbach, F. H. Müller, H. Ringsdorf, Kolloid Ztschr., 203, 158 (1965).
151. H. Diefenbach, F. H. Müller, Там же, 209, 141 (1966).
152. Р. Г. Карпенко, Канд. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1970.
153. В. В. Пучкова, Е. Н. Гурьянова, Р. Р. Шифрина, К. А. Кочешков, ДАН, 207, 886 (1972).
154. F. C. Foster, J. Am. Chem. Soc., 74, 2299 (1952).
155. Ам. пат. 3499073 (1970); С. А., 72, 122794 (1970).
156. Пат. ФРГ, 1064720 (1959); С. А., 55, 7919 (1961).
157. Герм. пат. 878718 (1953); С. А., 51, 1656 (1957).
158. Y. Minoura, S. Nakajima, J. Polym. Sci., A-1, 4, 2929 (1966).
159. E. J. Goethals, Makromolek. Chem., 109, 132 (1967).
160. J. E. Hergz, V. Stannett, J. Polymer Sci., B, 4, 995 (1966).
161. Ам. пат. 2475424 (1949); С. А., 43, 8211 (1949).
162. Ам. пат. 3153021 (1960); РЖХим., 1966, 4C257П.
163. Пат. ФРГ 1129697 (1962); РЖХим., 1963, 24T99П.
164. Пат. ФРГ 1163548 (1961); РЖХим., 1965, 13C267П.
165. Бельг. пат. 612398 (1962); С. А., 58, 1559 (1963).
166. Пат. ФРГ 1168639 (1961); РЖХим., 1965, 17C180П.
167. Пат. ФРГ 1173652 (1964); С. А., 61, 13494 (1964).

Ин-т органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
Москва