

УДК 547.314.2 : 66.095.262.1 : 541.64 : 620.186.5 : 543.422.27

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИИ

А. А. МАТНИШЯН и С. Г. ГРИГОРЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 2 VI 1980

В настоящее время с уменьшением ресурсов нефти и газа становится актуальным развитие работ по химии ацетилена, причем карбидный метод получения ацетилена, наряду с высокой чистотой продукта, с повышением цен на нефть становится и экономически целесообразным. Ацетилен является исходным сырьем для получения ряда мономеров и полимеров. Практическое значение как для органического синтеза, так и для получения полимеров имеет производство винилацетилена и некоторых его производных.

Специфическая реакционная способность винилацетиленовых соединений определяется, как известно, наличием сопряжения. Многочисленные примеры реакций 1,2- и 1,4-присоединения, в том числе радикальных, приведены в работах [1—3]. Однако при описании полимеризации винилацетилена и его производных, как правило, принимается, что реакция осуществляется автономно по двойной или по тройной связи. Существующие более сложные механизмы полимеризации указанных соединений мало обоснованы. В литературе нет специальных обзоров, обобщающих имеющийся материал, однако в ряде работ, посвященных полимеризации ацетиленовых производных, рассмотрены и винилацетиленовые мономеры [1—4].

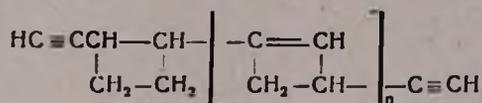
Радикальная полимеризация

Высокая активность винилацетилена (ВА) и его производных при термических превращениях, часто сопровождающихся взрывом, создавала предпосылки для систематического исследования происходящих процессов [5, 6]. Экзотермический процесс полимеризации ВА и его производных на производстве часто приводит к взрыву уже при умеренных температурах, что обусловлено образованием перекисных соединений, распад которых сопровождается энергичной полимеризацией [7].

Ньюланд, предложивший промышленный способ получения ВА—исходного сырья для производства хлоропренового каучука, указывал,

что ВА при 100—105° образует смесь олигомеров и полимеров [8]. Он предполагал, что полимеры имеют линейную структуру, однако никаких исследований в этом направлении не проводил.

В дальнейшем Дикстра [9] исследовал термические превращения ВА и при 105° выделил из реакционной массы соединения циклобутанового и циклобутенового ряда, а также полимер, для которого предложил структуру:

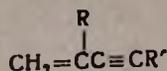


Реакционная масса состояла из 1% димера, 3—тримера, 16—тетрамера, 8—пентамера и 72—полимера. Структура полученного полимера не исследовалась, однако, несмотря на это, в дальнейшем ряд авторов принимал циклическую структуру, ссылаясь на работу Дикстра.

Принимая начальной стадией полимеризации образование димера с двумя концевыми ацетиленовыми группами, Долгопольский, представляя рост цепи «сочетанием» димеров с молекулами ВА, подтверждал ступенчатый механизм термической полимеризации отсутствием эффекта ингибирования [10]. Ускоряющее воздействие радикальных инициаторов автор объясняет протеканием наряду с последовательной реакцией полиприсоединения радикальной полимеризации, приводящей к образованию коротких цепей с числом звеньев в пределах 7—12.

Икегами [11, 12] исследовал термическую полимеризацию ВА в интервале давлений 130—140 мм рт. ст. и температур 300—400°, определил порядок реакции (1,94) и энергию активации (25,3 ккал/моль). В работе показано, что теплота реакции, индуцируемая начальной полимеризацией, вызывает разложение реакционных продуктов и приводит к взрыву. На основании значения теплоты реакции (40 ккал/моль), рассчитанной по уравнению Франк-Каменецкого [13], исходя из пределов взрываемости, энергии активации и порядка реакции, автор подтверждает циклическую структуру, предложенную Дикстра и в качестве доказательства приводит значение теплоты образования гипотетического соединения—циклобутадиена (36—37 ккал/моль), не имеющего отношения к подтверждаемой структуре. В работе [14] экспериментально найден температурный предел взрываемости ВА (127°) и исследован характер температурной зависимости энергии активации димеризации и полимеризации; показано, что в предшествующей взрыву реакционной системе содержится 50% полимера, однако, так как не проводились структурные исследования, авторы в своих расчетах основываются на циклическом механизме [9].

Прайс и Мак Кеон [15] изучали радикальную полимеризацию и сополимеризацию с метилметакрилатом, акрилонитрилом и стиролом мономеров винилацетиленового ряда.



(I. R=R'=H; II. R=H, R'=Et; III. R=Me, R'=H; IV. R=Me, R'=Et).

Предлагаются следующие схемы полимеризации:

Схема А (R=H)

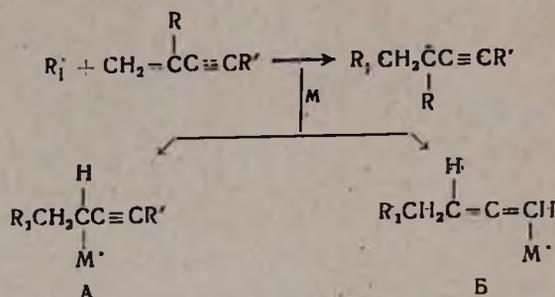
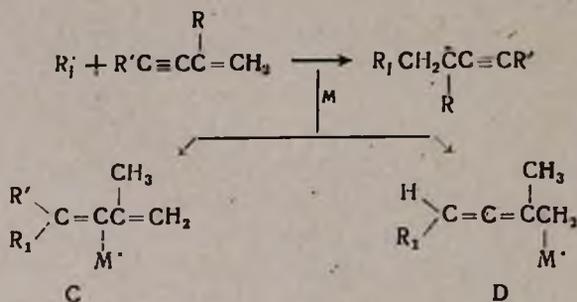


Схема Б (R=Me)



Сравнение ИК спектров 4 гомополимеров показало, что полимеризация I и II протекает преимущественно с сохранением тройной связи (схема А), а мономеров I и III с R'=H частично осуществляется по направлениям В и D, соответственно, о чем свидетельствует присутствие в ИК спектрах полосы поглощения аллена в области 1960 см⁻¹. Авторы отмечают, что установлению прямого факта отсутствия —C=C— связей (направление С) мешает чувствительность полимеров к кислороду, причем окисление приводит к образованию промежуточных перекисных соединений, ведущих к интенсивной сшивке и появлению полосы поглощения карбонильной группы.

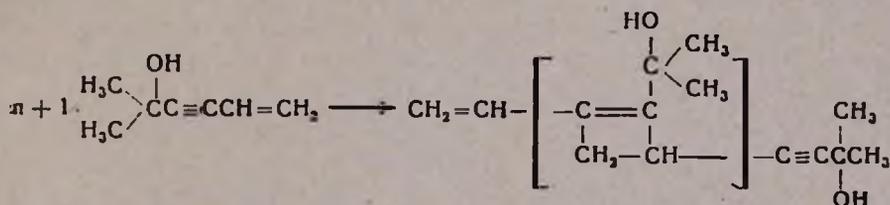
Если для объяснения схемы Б авторы исходят из затрудненности полимеризации по двойной связи мономеров (III, VI), то по тройной связи в мономере IV она выражена не в меньшей степени. Поэтому нам кажется недостаточным при интерпретации результатов основываться только на данных ИК спектров, в которых, как отмечают и сами авторы, ряд полос поглощения из-за фактора симметрии мог бы не проявиться. в то же время присутствие полосы поглощения аллена (1960 см⁻¹).

может свидетельствовать о радикальном 1,4-присоединении к ениновой системе.

Синтезированы полимеры и из большого числа других производных винилацетилена, структура которых в большинстве случаев мало исследована (табл.).

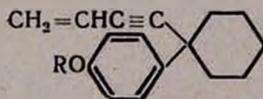
Ряд работ посвящен полимеризации винилэтинилкарбинолов. Впервые их полимеризационную способность изучал Назаров после разработки доступного метода синтеза этих соединений [16]. Показано, что винилэтинилкарбинолы полимеризуются даже при комнатной температуре, при этом, постепенно густея, превращаются в гель, затем в нерастворимую твердую прозрачную массу желтого цвета. Такая самопроизвольная полимеризация заканчивается в течение 1,5—2 месяцев, однако в отсутствие кислорода, в среде инертных газов, винилэтинилкарбинолы могут сохраняться длительное время без заметного изменения. Полимеризация сильно ускоряется при действии тепла, света, радикальных инициаторов, кислорода, озона, азотной кислоты и ингибируются в присутствии пирогаллола, гидрохинона, пирокатехина, аминов.

Из частично полимеризовавшейся массы (сиропа) были выделены растворимые форполимеры диметилвинилэтинилкарбинола (ВЭК) со степенью полимеризации 7—9. Структура этих промежуточных растворимых олигомеров исследовалась при помощи гидрирования, озонирования и окисления [17]. На основании проведенных исследований был сделан вывод, что ВЭК полимеризуется по циклическому механизму, предложенному Дикстра для ВА [9]:



Конечный нерастворимый продукт, по мнению авторов, представляет трехмерную молекулу, образованную дальнейшей полимеризацией промежуточных олигомерных молекул за счет ненасыщенных связей. В дальнейшем было показано, что потеря растворимости обусловлена присутствием следов мономера.

Дейвис и Хантер [18—20] изучали полимеризацию винилэтинилкарбинола, его ацетата, бензоата, фталата, терефталата, а также других винилацетиленовых производных общей формулы



где R=H, CH₃CO, C₆H₅CO, OCH₃. Найдено, что производное с R=CH₃CO полимеризуется при хранении, при нагревании с перекисью бен-

зоила (ПБ), образуя полимер с молекулярной массой до 3200. Соединение с $R=OCH_3$ полимеризуется в присутствии ПБ, дицилтрила азотомасляной кислоты (ДАК) и диазоаминобензола. В последнем случае получен полимер с молекулярной массой 7200. При полимеризации ацетата и бензоата винилэтинилкарбинола образуются гели, а в случае диэфиров—окрашенные, неплавкие термостойкие полимеры.

Систематические исследования закономерностей и механизма полимеризации винилацетиленовых спиртов и их производных осуществлялись Мацюном, Кряжевым и др. [21, 22]. Было установлено, что при тщательной очистке продуктов полимеризации винилацетиленовых спиртов и их производных от непрореагировавших мономеров полимеры почти не теряют растворимости на воздухе [23]. Молекулярная масса полимеров зависит от характера мономера и изменяется в широких пределах (10^4 — 10^6) в зависимости от условий полимеризации.

Выведена эмпирическая зависимость между характеристической вязкостью полимеромологов ВЭК и их молекулярной массой; $[\eta] = 0,89 \cdot 10^{-4} M^{0,7}$. Установлено, что эти полимеры характеризуются сравнительно узким молекулярно-массовым распределением с коэффициентом полидисперсности 1,66 [24].

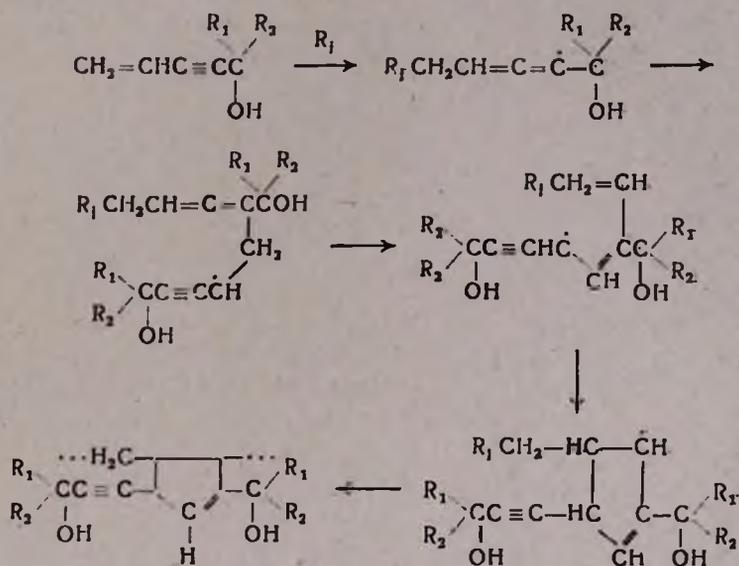
Отличительной особенностью полимеризации винилэтинилкарбинолов по сравнению со многими виниловыми мономерами является постоянство скорости полимеризации, выражаемой для третичных винилацетиленовых карбинолов уравнением $W = K[M][I]^{1/2}$, и отсутствие гелевого эффекта до сравнительно больших глубин превращения [25, 26]. Скорость полимеризации карбинолов, их ацетатов и метиловых эфиров падает в ряду: третичные > вторичные > первичный. С увеличением радикалов третичных винилацетиленовых спиртов скорость полимеризации их увеличивается, а вторичных, наоборот, падает [27].

Указанная реакционная способность винилацетиленовых спиртов объясняется возникновением с увеличением объема алкильных остатков пространственных препятствий для образования водородных связей, что приводит к уменьшению ассоциации молекул мономера, облегчающему их диффузию к растущему радикалу [28]. Однако в более поздней работе замечено, что введение полярных групп, в частности OH, приводит к увеличению скорости полимеризации эфиров винилацетиленовых спиртов [29].

Влияние среды на «организацию» молекул ВЭК в растворе, а также на кинетические и энергетические параметры процесса полимеризации более подробно рассмотрено, в работах [30—32].

Структура полимеров винилацетиленовых спиртов изучалась ИК-спектральными и химическими методами (ацилирование, озонлиз, бромирование, отщепление кетонов). Наблюдаемое в ИК спектрах поглощение в области 1650 см^{-1} Мацюн и сотр. отнесли к валентным колебаниям $C=C$ в циклопентеновом кольце. По результату щелочного отщепления ацетона от полиВЭК был сделан вывод, что в полимере сохраняется 50 % ацетиленовых групп. На основании проведенных исследова-

дований авторы заключают, что элементарное звено полимера образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной тройной и двойной связи, причем последняя находится в пятичленном кольце и не сопряжена с тройной [21, 25, 26]. По механизму, предложенному Мацюаном и сотр., рост полимерной цепи происходит за счет последовательного присоединения растущего радикала к двум молекулам мономера в положениях 1,4 и 1,2, образующийся радикал стабилизируется алленовой изомеризацией и внутримолекулярной циклизацией.



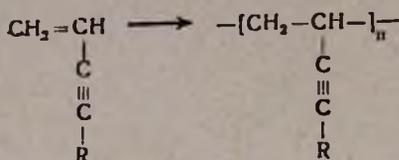
Однако результаты по отщеплению ацетона, данные по бромированию, а также интерпретация ИК спектров не однозначны [22, 33] и не подтверждают предложенную структуру, более того, идеальное чередование актов 1,2- и 1,4-присоединения в условиях радикальной полимеризации представляется маловероятным.

На основании данных по определению остаточной ненасыщенности и ИК спектров синтезированных полимеров Мацюан и сотр. приходят к выводу, что полимеризация изопропенилацетиленовых спиртов и их производных также протекает по цепному циклическому механизму [41].

На основании данных ИК, ЯМР спектров, а также данных по отщеплению кетонов и гидратации полимеров в работе [42] сделан вывод, что мономеры изопропенилацетиленового ряда полимеризуются по двойной связи, в то время как мономеры винилацетиленового ряда образуют полимеры, содержащие двойные связи. Авторы принимают, что в последнем случае полимеризация осуществляется по циклическому механизму, предложенному Мацюаном и сотр.

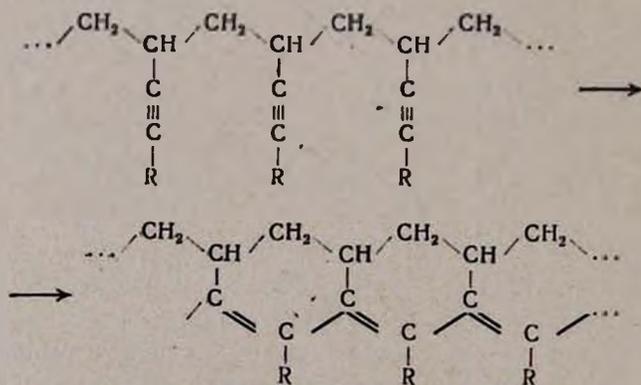
Изучением закономерностей полимеризации винилацетиленовых производных и структуры полимеров подробно занимались также Кряжев и сотр. [22, 33, 43, 44]. Исследована радикальная полимеризация.

ВЭК, его метилового и триметилсилилового эфиров и предложена следующая схема:



Слабую полосу поглощения в ИК спектре полиВЭК в области 1650 см^{-1} эти авторы интерпретируют как деформационные колебания гидроксильных групп и указывают на отсутствие подобной полосы поглощения в ИК спектре метилового эфира [22, 44]. Исходя из ИК спектров и данных по гидратации полиВЭК, авторы утверждают, что в процессе полимеризации не имеет места распад ацетиленовых групп, хотя под действием щелочи удалось отщепить только 75% ацетона в расчете на вышеприведенную структуру полимера. Доказывая непригодность бромид-броматного метода определения остаточной ненасыщенности для третичных ацетиленовых спиртов и эфиров из-за побочных изомерных превращений и реакций замещения, они опровергают предложенную ранее структуру [25], однако предлагаемый ими метод бромидирования, по которому в зависимости от заместителя в элементарном звене полимера присоединяется от 1 до 2 молекул BrI , также не позволяет однозначно характеризовать структуру полимера [33].

Впервые обнаружив парамагнетизм полимеров, полученных на основе винилацетиленовых мономеров (метилового, триметилсилилового эфиров, ацетата ВЭК, фенилвинилацетилена) [45], авторы объяснили его вторичным процессом образования лестничных (полициклических) структур при термообработке.



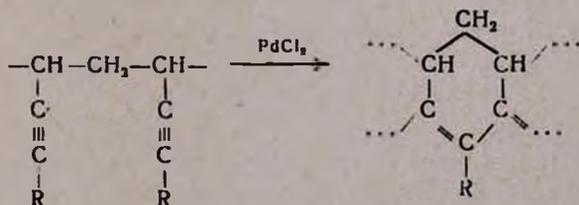
Фенилвинилацетилен образует полиспряженный парамагнитный полимер с интенсивностью сигнала ЭПР $1,5 \cdot 10^{17} \text{ спин/г}$ уже при 70° , мало меняющейся при термообработке ($1,8 \cdot 10^{17} \text{ спин/г}$ при 200°), что противоречит утверждениям авторов. Более того, процесс образования лестничных структур термически маловероятен, например, полициклизация геп-

тадинов-1,6 осуществляется только в присутствии катализаторов [46, 47].

Как видно из приведенного материала, существующие в литературе представления о механизме радикальной полимеризации винилацетиленовых производных и структуре образующихся полимеров в большинстве своем противоречивы. На наш взгляд, попытки ряда авторов представить полимеризацию винилацетиленовых соединений как реакцию изолированных кратных связей несостоятельны. Винилацетилен содержит сопряженные кратные связи и для них, подобно диенам, наряду с радикальной 1,2-полимеризацией возможна и 1,4-полимеризация, последнее обстоятельство использовано в работе [25] при объяснении механизма полимеризации винилэтинилкарбинолов. Реакция радикального 1,4-присоединения к винилацетиленам была показана на примере присоединения трет-бутилгипохлорида к ВА [48], BrCCl_3 и CF_3COOH к винилэтинилкарбинолам [3].

Нами исследована полимеризация 9 винилацетиленовых соединений (табл., мономеры 1, 2, 16, 24, 25, 67—70) и обнаружено, что полученные полимеры парамагнитны, дают узкий сигнал ЭПР ($\Delta H = 8-12,5$ э, g -фактор, 2,0023), интенсивность которого меняется в широких пределах ($10^{14}-10^{18}$ спин/г) в зависимости от структуры мономера. Факт образования парамагнитных полимеров, связанных с полисопряжением, обнаруженным ранее [45] для некоторых полимеров винилацетиленовых производных, авторы, как известно, объясняли вторичными процессами образования лестничных структур при последующем термовоздействии на полимер. Однако сигнал ЭПР нами обнаружен и для полимеров, полученных при низких температурах (20—70°).

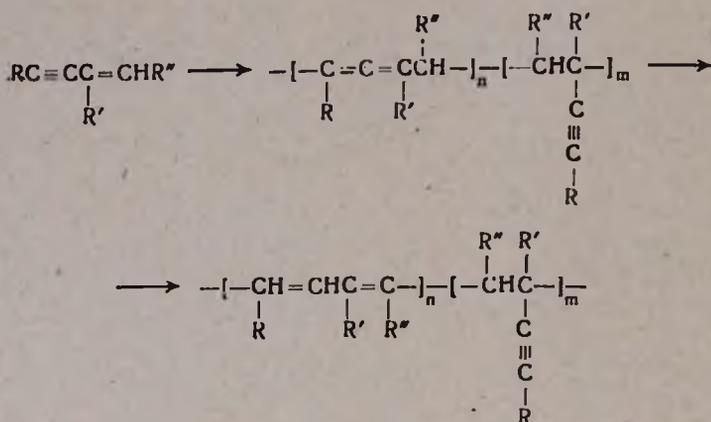
Наличие сопряженных двойных связей в полимерах доказывается способностью полимеров ВА и его производных вступать в диеновый синтез с малеиновым ангидридом. Структуры полученных аддуктов подтверждаются появлением в ИК спектре интенсивных полос поглощения карбонила в области 1780—1770 и 1720 cm^{-1} . Отметим, что полисопряженные лестничные структуры из-за *транс*-*транс*оидной конфигурации не должны были вступить в диеновый синтез [49]. Такой полимер, специально синтезированный нами из низкотемпературного образца полимера ВЭК полициклизацией в диметилформамиде в присутствии PdCl_2 при 80°, не вступает дополнительно в диеновый синтез



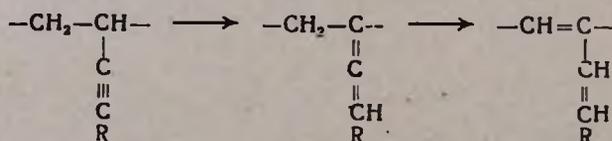
В ИК спектрах полимеров имеется широкая полоса поглощения в области 1670—1620 cm^{-1} с размытым максимумом, характерная для полисопряжения. Следует напомнить, что эта полоса в случае полиВЭК

принималась другими авторами за валентные колебания С=С связи в циклопентеновом кольце [25] или за деформационные колебания ОН групп [22]. Широкая полоса поглощения в области 1670—1620 см^{-1} в совокупности с сигналом ЭПР подтверждает наличие в полимере блоков сопряжения.

На основании полученных данных можно предположить, что образование полисопряженного полимера линейной структуры возможно при статистической полимеризации в положениях 1,4 или 1,2 аналогично диенам:



Образующийся аллен изомеризуется в более выгодную диеновую структуру, что и приводит к появлению полисопряжения. Дополнительным подтверждением механизма 1,4-полимеризации является наличие полосы поглощения аллена в области 1950—1960 см^{-1} , обнаруженное нами для полимеров ИПФА (табл. № 68, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$), α -этинилстирола (№ 69, $\text{R} = \text{R}'' = \text{H}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$), β -этинилстирола (№ 70, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$) и ранее для полиВА [15]. При дальнейшем нагревании полоса поглощения аллена исчезает, однако при более высоких температурах ($> 130^\circ$) возможна также ацетилен-аллен-диеновая перегруппировка, которая увеличит блоки сопряжения, что особенно четко наблюдается при термообработке полиВЭК и его производных: концентрация парамагнитных центров увеличивается с 10^{14} — 10^{15} до 10^{17} — 10^{18} спин/г при нагревании от 70 до 170° . При этом снижается интенсивность поглощения ацетиленовой группы в ИК спектре термообработанных полимеров и увеличивается количество диеновых фрагментов:



Количественное определение связанного маленного ангидрида позволило оценить для полимеров число диеновых фрагментов, а следовательно, и соотношение n/m , учитывая неколичественный характер

диенового синтеза в полиенах [49], на что указывает и остаточный сигнал ЭПР в полимерных аддуктах. В ИК спектрах полимеров диметилэтинилвинилкарбинола (ЭВК) [табл. № 67, $R=R'=H$, $R''C(CH_3)_2OH$] и β -этинилстирола отсутствует поглощение ацетиленовой связи, что свидетельствует о почти количественной полимеризации в положениях 1, 4, причем интенсивность сигнала ЭПР этих полимеров почти не зависит от температуры полимеризации или термообработки.

Очевидно, что в процессах полимеризации конъюгированных винилацетиленов важное значение имеют как стерические факторы, так и стабильность радикала в положении 2 или 4. Симметрично замещенные винилацетиленовые производные—тетраметилгексаениндиол [$R'=H$, $R=R''C(CH_3)_2OH$] и 1,4-дифенилбут-1-ен-3-ин ($R'=H$, $R=R''=C_6H_5$), из-за стерических факторов не полимеризуются до 200° .

Изопропенилацетилен и изопропенилфенилацетилен полимеризуются значительно хуже винилацетилена и фенилвинилацетилена, соответственно. Вероятно, из-за резонансной стабилизации радикала в положении 4 за счет сопряжения с фенильной группой β -ЭС как мономер значительно активнее ЭВК. β -ЭС полимеризуется при 70° , образуя полисопряженный полимер, тогда как ЭВК полимеризуется с заметной скоростью выше 100° . α -ЭС полимеризуется уже при 20° , образуя полисопряженный полимер. Образование стабилизированного радикала в положении 2 приводит преимущественно к полимеризации в положениях 1, 2, на что указывают присутствие четкой полосы поглощения $\equiv CH$ в области 3300 см^{-1} , $C\equiv CH—2130\text{ см}^{-1}$ и неполный диеновый синтез. Частичное же протекание полимеризации в положениях 1,4 объясняется большей стерической доступностью и частичной резонансной стабилизацией радикала в положении 4.

Исходя из полисопряженной структуры полимера, предложенной нами, удалось объяснить ряд противоречий, обнаруженных ранее для полимеров винилацетиленовых соединений: парамагнитный характер полимера, несоответствия между полученными и рассчитанными значениями данных по теплотам сгорания полимеров, бромированию, а в случае винилэтинилкарбинолов и результатов по отщеплению кетонов.

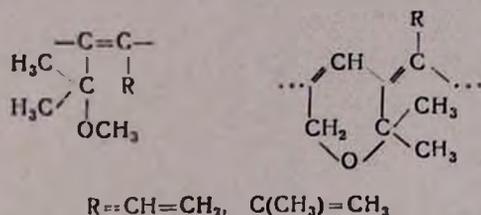
Нами осуществлена фотоиницированная полимеризация ВА, сообщается также о полимеризации ВА под действием α -излучения [1]. Ряд работ посвящен радикальной полимеризации дивинилацетилена [50—52].

Каталитическая полимеризация

Исследование каталитической полимеризации винилацетиленовых соединений из-за параллельного протекания термических превращений представляется сложной задачей.

Прайс и Мак Кеон [15] сообщали о безуспешной попытке полимеризации винилацетиленов в присутствии BF_3 и $AlCl_3$. Однако позднее Шостаковский и Кряжев осуществили полимеризацию ВА в присутствии

Показано, что метиловые эфиры ВЭК и диметилизопропенилэтинилкарбинола в присутствии PdCl_2 в пиридине или диметилформамиде при 130° образуют линейные, а пропаргиловые эфиры—циклические полиены [61]. Авторы считают, что полимеризация осуществляется без участия двойных связей мономеров:

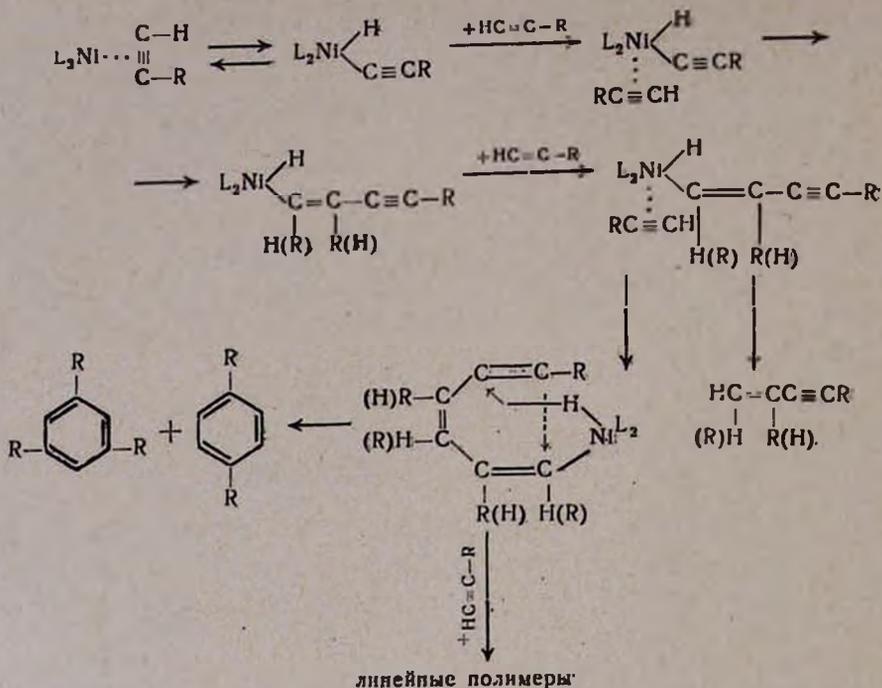


Нагревание пропаргиловых эфиров винил- и изопрпенилацетиленовых спиртов приводит к продуктам внутримолекулярной ароматизации—фталанам [62].

Представляют интерес работы [63—65], где показано, что ВА под влиянием *бис*-ареновых комплексов Ni, Co, Pd типа $\text{M}(\text{AlCl}_4)2\text{Ag}$ в гомогенных растворах образует как растворимые, так и нерастворимые полимеры. Наибольший выход полимера, в том числе растворимого, наблюдается в случае $\text{Co}(\text{AlCl}_4)2\text{Ag}$. Изопрпенилацетилен (ИПА) в присутствии *бис*-аренового комплекса превращается в нерастворимый полимер светло-коричневого цвета. Исходя из данных ИК спектров нерастворимых полимеров (1600 см^{-1} , 1010 см^{-1}), авторы считают, что образование их происходит за счет линейной полимеризации ВА и ИПА по тройной связи. В ИК спектре растворимого полиВА присутствуют полосы поглощения, характерные для сопряженной двойной связи ($1600\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$), концевой ацетиленовой группы (3300 см^{-1}) и аллена (1950 см^{-1}), что, вероятно, связано с полимеризацией ВА в положениях 1,2 и 1,4, однако, несмотря на противоречия в ИК спектрах (1950 , 3300 см^{-1}), авторы считают, что полученный растворимый полимер имеет лестничную (полициклическую) структуру.

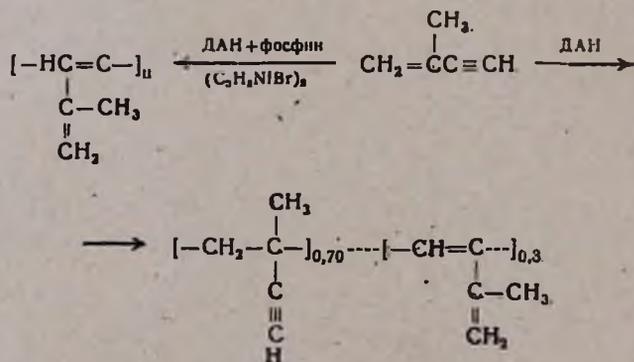
Меривезер [66] исследовал полимеризацию в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_2$ $(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 35 ацетиленовых соединений, в том числе винилацетилена, и показал, что последний образует 1,2,4-тривинилбензол с выходом 39%, а ИПА—1,2,4-трис(изопрпенил)бензол с выходом 10%. Метоксивинилацетилен образует с низким выходом смесь линейных димеров и тримеров, а также циклический тример—1,3,5-трис(2-метоксивинил)бензол. По данным масс-спектров, содержание димера—37, тримеров—47%.

Активным катализатором процесса является π -комплекс, находящийся в равновесии с этинилгидридным комплексом [67]. Полимеризация осуществляется через внедрение координированных молекул мономера по связи никель—углерод:



К сожалению, автор не привел выходов и не исследовал структуру образующихся полимеров.

Чухаджян и сотр. исследовали полимеризацию ВА и ИПА под влиянием π -аллильных комплексов Ni [68]. Авторы считают, что полимеризация ИПА под действием диаллилникеля (ДАН) протекает преимущественно по изопропенильной группе в положениях 1,2 с образованием линейного растворимого полимера с ацетиленовыми группами в боковой цепи и частично по тройной связи с образованием небольших блоков сопряжения. При добавлении к катализатору электронодонорных добавок (Ph_3P , Bu_3P), а также при применении $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NiBr})_2$ преимущественное направление полимеризации меняется, она осуществляется по тройной связи.



При полимеризации ВА на ДАН образуется смесь нерастворимого и растворимого полимеров, содержащих в ИК спектре интенсивную полосу поглощения аллена (1930—1950 см^{-1}). Авторы приходят к заключению, что полимер имеет полиалленовую структуру, тем самым принципиально показав возможность каталитической полимеризации винил-ацетиленов в положении 1,4.



Авторы не приводят данных по парамагнетизму полученных полимеров и это, к сожалению, не позволяет оценить степень изомеризации аллена в диен. Нам представляется вероятным частичный переход алленовой структуры в полиеновую, образование которой привело бы к значительному выигрышу энергии [69, 70]. Вероятность такого перехода, очевидно, должна возрастать с повышением температуры.

Винил- и винилпропенилацетилены полимеризуются в присутствии π -аллильных и π -кротильных комплексов Ni и Zr типа $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{MX})_2$, где X=I, Cl [71]. Авторы считают, что полимеризация осуществляется исключительно по тройной связи мономера независимо от применяемого комплекса. По активности в реакциях с ВА π -кротильные комплексы Ni располагаются в ряд: $(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI})_2 > (\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 > (\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni}$.

Полимеризации винилацетиленовых производных в присутствии катализаторов циглеровского типа, как правило, сопутствует образование циклических тримеров. К сожалению, авторы не обсуждают структуру образующихся полимеров. В работе [72] показано, что выходы линейных полимеров и циклотримеров (1,3,5- и 1,2,4-) ИПА составляют соответственно 15 и 10% при соотношении $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4=2$, а при соотношении $\text{Al}/\text{Ti}=3$ выход циклотримеров возрастает до 60%, тогда как выход линейных полимеров снижается до 5%. При соотношении $\text{Al}/\text{Ti}=4$ образуется значительное количество линейных полимеров и небольшое—циклических тримеров.

Выход продуктов превращения ВА в присутствии каталитической системы $\text{Al}(\text{изо-Bu})_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ зависит от температуры [73, 74]. Выход циклического тримера—1,2,4-тривинилбензола, проходит через максимум при 10°. При возрастании температуры резко увеличивается выход твердого, нерастворимого и неплавкого полимера. При 40° выход циклотримера практически равен 0. Аналогичные результаты получены при полимеризации ВА в присутствии каталитической системы $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3/\text{TiCl}_4$ [73, 75, 76]. Полимеризация ИПА протекает, в основном, с образованием триизопропенилбензолов [78].

Условия получения полимеров на основе мономеров винилацетиленового ряда

№ п/п	Мономер	Инициатор или катализатор	Растворитель	Температура полимеризации, °С	Ссылки на литературу
1	2	3	4	5	6
1	Винилацетилен (ВА)		в массе, хлорбензол	10—120	[9, 10]
1.1	•	ДАК, ПБ	в массе, газ. фаза	60—80	[10, 15]
1.2	•	CCl_3COOH , CF_3COOH	в массе	300—400	[11]
1.3	•	PdCl_2 , RhCl_3	вода, бензол	60	[54]
1.4	•	<i>бис</i> -ареновые комплексы Ni, Co, Pd	толуол, бензол, хлорбензол	25	[60]
1.5	•	$\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$	толуол, бензол, хлорбензол	—10	[65]
1.6	•	$\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2$	толуол, бензол, хлорбензол	80	[66]
1.7	•	π -кротильные комплексы Ni	толуол, бензол, хлорбензол	—40—10	[68]
1.8	•	$\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$	толуол, бензол, хлорбензол	25	[71]
2	Изопропенилацетилен (ИПА)	инициатор	в массе	30	[76]
2.1	•	<i>бис</i> -ареновые комплексы Ni, Co, Pd инициатор	толуол, бензол, хлорбензол	—	[15]
3	Этилвинилацетилен (ЭВА)		в массе	—	[15]
3.1	•	BF_3	в массе	80	[54]
4	Изопропенилэтилацетилен	инициатор	в массе	—	[15]
5	Винилбромацетилен	—	в массе	20	[39]
6	Фенилвинилацетилен (1-фенил-бут-3-ен-1-ин)	ПБ	в массе	70	[45]
7	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCC}_6\text{H}_4\text{OR}$ 	ПБ, ДАК, диазоаминобензол	в массе	60—80	[18]
	1- <i>пара</i> -замещенные-фенил-1-винилэтинилциклогексаны R=H, OCH_3 , COCH_3 , COC_6C_5				
8	Метоксивинилацетилен		циклогексан	83	[66]
9	1-Триэтилсилил-3-метилгептен-6-ин-4-ол-3	ПБ	в массе	80	[44]
10	Триметилсилиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[44]
11	Бутилдиметилвинилэтинил-ацеталь	ПБ	в массе	80	[44]
12	Винилэтинилкарбинол	ПБ	в массе	80	[27]
13	Метилвинилэтинилкарбинол	ПБ	в массе	80	[27]

1	2	3	4	5	6
14	Этилвинилэтинилкарбинол	ПБ	в массе	80	[27]
15	Пропилвинилэтинилкарбинол	ПБ	в массе	80	[27]
16	Диметилвинилэтинилкарбинол ВЭК	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[23, 27]
17	Диэтилвинилэтинилкарбинол	ПБ, ДАК	в массе	60—80	[27]
18	Метилтретбутилвинилэтинилкарбинол	ПБ, ДАК	в массе	80	[27]
19	Метиловый эфир винилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
20	Ацетат винилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[19, 29]
21	Бензоат винилэтинилкарбинола	ПБ, ДАК	в массе	80	[19]
22	Фталат винилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[19]
23	Ацетат метилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
24	Ацетат пропилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
25	Ацетат диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
26	Метиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
26.1	.	H ₂ SO ₄ , SnCl ₄ , BF ₃ эфират	дихлорэтан	85	[56, 57]
26.2	.	Al(C ₂ H ₅) ₂ - TiCl ₄	n-гептан	20—70	[56]
26.3	.	PdCl ₂	ДМФА, пиридин	130	[61]
27	Метиловый эфир метилтретбутилвинилэтинилкарбинола	ПБ	этанол	80	[29]
28	Ацетат диэтилвинилэтинилкарбинола	ПБ	в массе	80	[29]
29	Бензоат диметилвинилэтинилкарбинола	ДАК	в массе	80	[29]
30	Оксиэтиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	этанол	80	[29]
31	Цианэтиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола	ПБ	ацетон	80	[29]
32	AgCN(OH)C≡CCH=CH ₂ Арилвинилэтинилкарбинолы Ar = C ₆ H ₅ , 2-CH ₃ C ₆ H ₄ , 2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ , 2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ , 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ , 2-ClC ₆ H ₄ , 4-ClC ₆ H ₄	—	в массе	100	[36]
33	Метилфенилвинилэтинилкарбинол	ПБ	в массе метанол	100 80	[36] [41]
34	Дифенилвинилэтинилкарбинол	ПБ, ДАК	в массе метанол	100 80	[36] [36]
35	1-Винилэтинилциклогексанол-1; ацетат 1-винилэтинилциклогексанола-1	ПБ	в массе метанол	20—80	[34]
36	1-Винилэтинилборнеол-1	ПБ	в массе	70—80	[34]
37	1-Винилэтинил-4-метилциклогексанол-1	ПБ	в массе	80	[34]

1	2	3	4	5	6
38	1-Винилэтинилциклопентанол-1	ПБ	в массе	20—70	[34]
39	2,2,5,5-Тетраметил-3-винилэтинилтетрагидрофуранол-3	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[35]
40	2,2-Диметил-4-винилэтинилтетрагидропиранол-4	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[35]
41	1,2,5-Триметил-4-винилэтинилпиперидол-4	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[35]
42	2,2-Диметил-4-винилэтинилтетрагидротпиранол-4	ПБ, ДАК	в массе, метанол	60—80	[35]
43	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCR}'$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ <p>Глицидиловые эфиры винилэтинилкарбинолов $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$</p>	ПБ	в массе	70	[38]
44	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \quad \text{R}'' \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{CC}\equiv\text{CC}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{NH} \end{array}$ <p>Винилацетиленовые этиленямияны $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$; $\text{R}=\text{R}''=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{H}$; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}''=\text{H}$; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{CH}_3$</p>	ПБ, ДАК	в массе	70	[84]
45	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ <p>Винилацетиленовые α-окиси $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R} + \text{R}'=(\text{CH}_2)_4$</p>	ДАК	в массе	70	[85]
46	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>Винилацетиленовые хлоргидрины $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R} + \text{R}'=(\text{CH}_2)_4$</p>	ДАК	в массе	70	[85]
47	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \end{array}$ <p>Винилацетиленовые α-тиоокиси $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; $\text{R} + \text{R}'=(\text{CH}_2)_4$</p>	ДАК	в массе	70	[86]

1	2	3	4	5	6
48	$\begin{array}{c} R \quad R' \\ \quad \\ CH-CC \equiv CCR''=CH_2 \\ \\ CCl_2 \end{array}$ <p>Винилацетиленовые дихлорциклопропаны $R=R''=H, R'=CH_3$; $R=R'=CH_3, R''=H$; $R+R'=(CH_2)_4, R''=H$; $R=H, R'=R''=CH_3$</p>	ДАК	в массе	70	[40]
49	Диметилизопропенилэтинилкарбиол	ПБ	в массе	80	[41]
50	Диэтилизопропенилэтинилкарбиол	ДАК	в массе	80	[41]
51	Ацетат диметилизопропенилэтинилкарбиола	ДАК	в массе	80	[41]
52	Триметилвинилэтинилэтинилгликоль	ПБ	в массе	60	[41]
53	4-Метил-4-винилэтинил-1,3-диоксан	ПБ	бензол	60	[41]
54	4,5-Диметил-4-винилэтинил-1,3-диоксан	ПБ	бензол	80	[41]
55	Формаль 1-винилэтинил-2-метилциклогексанола-1	ПБ	бензол	80	[41]
56	Этиловый эфир винилпропиолевой кислоты	ПБ	в массе	80	[41]
57	1-Диметиламинопент-4-ен-2-ин	ДАК	в массе	80	[41]
58	1-Диэтиламинопент-4-ен-2-ин	ДАК	в массе	80	[41]
59	Триметилвинилэтинилсилан	ДАК	в массе	80	[41]
60	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2=CHC \equiv CCC_6H_4OR \\ \\ CH_3 \end{array}$				
60.1	R=H диметилвинилэтинил-4-оксифенилметан	ДАК	в массе, метанол	80	[41]
60.2	R=CH ₃ диметилвинилэтинил-4-метоксифенилметан	ПБ, ДАК	бензол	80	[41]
61	1,1-Диметил-2-изопропенилэтинилпропандиол-1,2	K ₂ S ₂ O ₈	эмульсия	50—60	[41]
62	1,2-Диметил-1-винилэтинил-2-фенилпропандиол-1,2	K ₂ S ₂ O ₈	эмульсия	50—60	[41]
63	1-Метил-2,2-диэтил-1-изопропенилэтинилпропандиол-1,2	K ₂ S ₂ O ₈	эмульсия	50—60	[41]
64	1,2-Диметил-1-изопропенилэтинил-2-фенилпропандиол-1,2	K ₂ S ₂ O ₈	эмульсия	50—60	[41]
65	$\begin{array}{c} CH_3 \quad H_3C \quad CH_3 \\ \quad \diagdown \quad / \\ CH_2=CC \equiv C-COR \end{array}$ <p>Эфиры диметилизопропенилэтинилкарбиола $R=CH_3; R=CH_2C \equiv CH$</p>	PdCl ₂	ДМФА	130	[61]

1	2	3	4	5	6
66	Пропаргиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола	PdCl ₂	ДМФА	130	[61]
67	HC≡CCH=CHC(CH ₃) ₂ OH диметилэтинилвинилкарбинол (ЭВК)	—	в массе	105	
68	H ₂ C=C(CH ₃)C≡CC ₆ H ₅ изопропенилфенилацетилен (ИПФА)	—	в массе	130	
69	H ₂ C=C(C ₆ H ₅)C≡CH α-этинилстирол, α-ЭС (2-фенилбут-1-ен-3-ин)	ПБ	в массе	20—70	
70	HC≡CCH=CHC ₆ H ₅ β-этинилстирол, β-ЭС (1-фенилбут-1-ен-3-ин)	—	в массе	70	

Из-за недостаточной изученности структуры и свойств полимеров на основе винилацетиленовых производных, а также из-за трудностей синтеза ряда мономеров эти полимеры в настоящее время имеют ограниченное применение. Продукт частичной полимеризации ВЭК, известный под названием «карбинольного клея», нашел применение для склеивания металлов, стекла, пластмасс и т. д. [77]. На основе ВЭК получены поликарбинольная эмульсия и поликарбинольный лак-клей. Описана сополимеризация винилацетиленовых спиртов и производных с диеновыми мономерами [78], с винилпирролидоном и винилкапролактамом [79], с дивинилом, стиролом, винилхлоридом [42, 80], а также привитая сополимеризация с метилметакрилатом [81]. Диметилвинилэтинилфенол нашел применение в эпоксидных композициях [82]. Изучены диэлектрические свойства полимеров ВЭК и его эффективный дипольный момент [83]. Жидкие полимеры на основе ВА и дивинилацетилена предлагаются в качестве высыхающих масел [50].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Химия винилацетилена и его производных, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966.
2. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г. Г. Вийе, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 208.
3. Ш. О. Бадамян, А. Н. Степанян, Арм. хим. ж., 27, 288 (1974).
4. Н. Г. Чаусер, Ю. Н. Родионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин, Усп. хим., 45, 695 (1976).
5. J. Buehler, R. Freeman, R. Kelster, M. Mc. Gready, B. Pesetsky, D. Watters, Chem. Engin., 77, 77 (1970).
6. C. Ritzel, W. Berthold, Chem. Ind. Techn., 45, 131 (1973).
7. H. Nelson, VI Intern. Simposium Comb., 825 (1957).
8. J. A. Niewland, W. S. Calcott, F. B. Dawning, A. S. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 4197 (1931).
9. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).

10. И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, А. П. Яшина, П. Н. Трофимова, ЖПХ, 31, 1234 (1958).
11. Т. Ikegami, Rev. Phys. Chem., Japan., 33, 15 (1963).
12. Т. Ikegami, там же, 33, 65 (1963).
13. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 18, 328 (1944).
14. С. Т. Барсамян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 901 (1978).
15. С. Price, J. Mc. Keon, J. Polymer. Sci., 41, 445 (1959).
16. И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945).
17. И. Н. Назаров Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 66.
18. А. С. Davls, R. F. Hunter, J. Appl. Chem., 9, 364 (1959).
19. А. С. Davls, R. F. Hunter, там же, 9, 137 (1959).
20. А. С. Davls, R. F. Hunter, там же, 9, 660 (1959).
21. С. Г. Мацюян, Усп. хим., 25, 70 (1966).
22. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина, З. А. Окладникова, ВМС, Б10, 895 (1968).
23. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. СССР 155695 (1961). Бюлл. изобр. № 4, 1962.
24. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацюян, А. Е. Сардарян, Арм. хим. ж., 22, 774 (1969).
25. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 347 (1963).
26. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, ВМС, 6, 945 (1964).
27. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 319 (1964).
28. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, ВМС, 6, 1159 (1965).
29. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 329 (1964).
30. В. Г. Бархударян, А. Е. Сардарян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 26, 424 (1973).
31. А. Е. Сардарян, Ф. С. Киноян, В. А. Даниелян, А. Ж. Пошотян, Арм. хим. ж., 32, 271 (1979).
32. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 21, 753 (1968).
33. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина, З. А. Окладникова, ВМС, А10, 2366 (1968).
34. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 60 (1965).
35. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Арм. хим. ж., 22, 161 (1969).
36. С. Г. Мацюян, Альб. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 676 (1964).
37. С. Г. Мацюян, А. А. Саакян, ЖОХ, 33, 3795 (1963).
38. С. Г. Мацюян, А. А. Акоюн, Арм. хим. ж., 20, 719 (1967).
39. R. E. Jacobson, W. H. Carotters, J. Am. Chem. Soc., 55, 4667 (1933),
40. М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, Арм. хим. ж., 22, 395 (1969).
41. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 68 (1965).
42. Б. М. Глазунова, В. И. Никитин, Химия ацетилена, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 289, 294, 300.
43. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Ржепка, Э. И. Бродская, ВМС, 7, 2171 (1965).
44. И. Д. Калихан, Ю. Г. Кряжев, А. В. Ржепки, ВМС, Б 11, 234 (1969).
45. Т. И. Вакульская, Ю. Г. Кряжев, ВМС, А15, 1783 (1973).
46. J. K. Stille, D. A. Frey, J. Am. Chem. Soc., 83, 1697 (1961).
47. Л. А. Акоюн, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 30, 771 (1977).
48. M. L. Routsma, P. A. Ibarba, J. Org. Chem., 35, 4038 (1970).
49. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 167.
50. И. М. Долгопольский, А. Л. Лабутина, Н. С. Лебедев, Ш. А. Бабаян, Л. П. Мальшина, Лав-этиноль, Госхимиздат, М., 1963.
51. Рим Енхо, Ли Сунги, РЖХ, 1972, 8С181.
52. Рим Енхо, Ли Сунги, РЖХ, 1973, 9С169.

53. Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Л. И. Бородин, ВМС, Б12 487 (1970).
54. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, ВМС, Б13, 569 (1971).
55. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Э. А. Окладникова, Т. И. Юшманова, Е. И. Волкова, ВМС, в. 2196 (1966).
56. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Т. И. Юшманова, И. Д. Калихман, Е. Н. Байбородина, М. Ф. Шостаковский, ВМС, А11, 790 (1969).
57. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Ю. Л. Фролов, И. Д. Калихман, Т. И. Юшманова, ВМС, А11, 655 (1969).
58. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова, Э. И. Бродская, И. Д. Калихман, ВМС, А11, 1558 (1969).
59. А. Н. Акопян, Р. С. Гюли-Кехвян, ЖОХ, 17, 1532 (1947).
60. С. М. Брайловский, О. Л. Каля, О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Кип. и кат., 9, 177 (1968).
61. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян, ВМС, А19, 1068 (1977).
62. С. Г. Мацюян, Дж. И. Гезалян, Альб. А. Саакян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 26, 216 (1973).
63. Г. А. Чухаджян, Г. А. Геворкян, Ж. И. Абрамян, Арм. хим. ж., 27, 355 (1974).
64. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. П. Куколев, Г. А. Геворкян, Г. М. Тоноян, Л. М. Мелконян, Арм. хим. ж., 31, 607 (1978).
65. Г. А. Чухаджян, В. Г. Григорян, Ж. И. Абрамян, ВМС, Б15, 10 (1973).
66. L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerley, R. N. Reusch, J. Org. Chem., 26, 5155 (1961).
67. L. S. Meriwether, J. Org. Chem., 27, 3930 (1962).
68. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, ВМС, Б15, 263 (1973).
69. R. Orr, Polymer, 5, 187 (1964).
70. R. D. Brown, Austral. J. Chem., А3, 428 (1950).
71. В. А. Корнер, Л. А. Чурляева, Т. Л. Юфа, ВМС, Б12, 483 (1970).
72. A. Furlani, G. Moretti, A. Guerreri, J. Polymer. Sci., В5, 483 (1970).
73. К. Л. Маковецкий, В. О. Рейхсфельд, Е. Л. Ерохина, ЖОрХ, 2, 753 (1966).
74. К. Л. Маковецкий, Е. Л. Ерохина, В. О. Рейхсфельд, ЖОрХ, 2, 759 (1966).
75. F. W. Hoover, O. W. Webster, S. T. Hardy, J. Org. Chem., 72, 2234 (1961).
76. Г. А. Чухаджян, Т. Ш. Мигранян, Арм. хим. ж., 20, 812 (1967).
77. И. Н. Назаров, Станки и инстр., 1945, стр. 715.
78. Г. И. Аликберова, Л. В. Ясько, И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Л. С. Ясенкова, Каучук и резина, 5, 1 (1962); 7, 6 (1962).
79. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Ибрагимов, ВМС, 7, 976 (1961).
80. Брит. пат. 2424182; [С. А., 41, 1627 (1947)].
81. В. А. Даниелян, Д. М. Оганесян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацюян, Авт. свид. СССР 269483; Бюлл. изобр. № 15 (1970).
82. Е. А. Обидин, В. М. Вишневский, Пласт. массы, № 9, 12 (1977).
83. И. М. Кочарян, С. Г. Мацюян, С. Т. Барсамян, В. И. Пикалова, Л. С. Толачян, Н. М. Морлян, ДАН Арм. ССР, 37, 7 (1963).
84. М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян, М. Н. Арутюнян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 23, 395 (1970).
85. Л. Л. Никогосян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 21, 675 (1968).
86. Л. Л. Никогосян, М. Г. Аветян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 21, 681 (1968).