

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1977

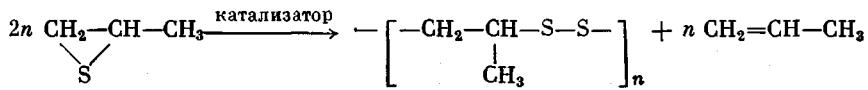
УДК 541.64:547.425

**ЭСТАФЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИПРОПИЛЕНДИСУЛЬФИДА
ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА
И СТРУКТУРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ**

*А. Д. Алиев, И. П. Соломатина, А. Ю. Кошевник,
Ж. Жумабаев, Б. А. Кренцель*

Найдены оптимальные условия и выявлены основные факторы, способствующие образованию полипропилендисульфида (ППДС) при анионной полимеризации пропиленсульфида (ПС) на литийорганических катализаторах. Установлено, что ППДС образуется по эстафетному механизму путем строгого чередования реакций десульфирования ПС растущим алкилиолят-анионом и нуклеофильного раскрытия эписульфидного кольца пропиленсульфида образующимся алкилдисульфид-анионом. Предложенный метод приводит к образованию структурно-однородного и структурно-регулярного ППДС.

Вопросы образования структурно-однородных и регулярных дисульфидных полимеров представляют не только теоретический, но в определенной степени и практический интерес [1]. Известными способами получения дисульфидных полимеров являются окисление дитиолов, конденсация дигалоидов с дисульфидами щелочных металлов и полимеризация циклических дисульфидов [2]. Однако эти способы не позволяют получать структурно-регулярные («голова к хвосту»), а в ряде случаев и структурно-однородные полимеры из-за различного содержания атомов серы в мономерных звеньях [1]. Ранее нами был найден новый метод получения дисульфидных полимеров, реализуемый за счет выделения олефина при анионной полимеризации пропиленсульфида (ПС) по схеме [3–5]



Предполагалось [3–6], что образованию полипропилендисульфида (ППДС), кроме реакции десульфирования ПС, способствуют также реакции разложения полимеров [7] и окисления образующихся олигомерных тиолят-анионов, которые должны препятствовать образованию структурно-регулярных и структурно-однородных дисульфидных полимеров. Оказалось [8], что столь избирательное образование связей —S—S— в полимерах связано в основном с протеканием реакции десульфирования ПС, а вклад остальных реакций, которые могут протекать после полной конверсии реакционноспособного ПС, незначителен. Поэтому не исключена вероятность образования структурно-однородного и регулярного ППДС, так как 100%-ное содержание связей —S—S— наблюдается почти во всех опытах [3–5], а нуклеофильное раскрытие эписульфидного кольца ПС происходит по связи CH_2-S .

Для выяснения структуры образующихся полимеров и механизма избирательного образования ППДС на литийорганических катализаторах нами была использована каталитическая система $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{SLi} \cdot x(-)\text{LiOR}^*$ (LiOR^* – *l*-ментоксид лития), так как $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li} \cdot (-)\text{LiOR}^*$ в стадии инициирования десульфируется более чем эквимольное количество ПС [9], что может увеличивать содержание серы в полимерах и усложнить идентификацию их структуры.

$\text{R,S-Пропиленсульфид}$ (R,S-PC) получали из пропиленкарбоната и роданида калия [10], т. кип. $74,4-74,6^\circ$; $n_D^{20} 1,4750$, хроматографическая чистота 99,98%. ПС сушили над CaH_2 и переконденсировали в реакционные ампулы непосредственно перед употреблением. $\text{S}(-)$ -Пропиленсульфид с удельным вращением $[\alpha]_D^{20} -1,25^\circ$ (без растворителя, оптическая чистота 2,45%) получали в виде непрореагированного мономера при асимметрической полимеризации R,S-PC на каталитической системе $\text{ZnEt}_2/\text{L-лейцин}$ [11]. Хроматографическая чистота 99,9%. $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{SLi} \cdot x\text{LiOR}^*$ получали *in situ* взаимодействием рассчитанного количества ментола и $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ с раствором $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ в гептане при $-30-0^\circ$, которую доводили до комнатной, а затем вакуумированием удаляли гептан и газы. $\text{Cd}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ получали из ацетата кадмия и аллилмеркаптана [12]. Толуол и ТГФ очищали согласно [13] и хранили под вакуумом над CaH_2 .

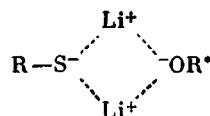
Полимеризацию проводили в предварительно прогретых и вакуумированных (10^{-4} torr) ампулах при условиях, предотвращающих попадание влаги и воздуха. По окончании полимеризации содержимое ампул подкисляли разбавленной HCl для разложения катализатора, промывали водой, вакуумировали для удаления растворителя и остаток многократно обрабатывали петролейным эфирем для полного удаления ментола. Остаток после декантации петролейного эфира высушивали под вакуумом до постоянного веса. Для снятия кривых дисперсии оптического вращения (ДОВ) полимеры, полученные при асимметрической полимеризации R,S-PC , дважды пересаждали из бензольного раствора метанолом для полного удаления *l*-ментола и высушивали до постоянного веса под вакуумом.

Хроматографическим анализом реакционной смеси определяли конверсию ПС по относительному уменьшению концентрации ПС в толуоле (хроматограф ЛХМ-8М, полизтиленникольадипинат).

УФ-спектры поглощения снимали на спектрофотометре EPS-2 «Hitachi» (в диоксане). Кривые ДОВ снимали на спектрополяриметрах ORD-UV-5 «Jasco» и СПУ-М. ПМР-спектры снимали на спектрометре «Varian T-60» (растворитель CCl_4 , внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан).

Установлено [3, 14], что активными центрами полимеризации эписульфидов под действием алкилов лития являются алкилтиоляты лития, получающиеся при десульфировании ПС. Образующийся RSLi , независимо от условий реакции, приводит к полипропиленсульфиду (ППС). Однако активные центры, образующиеся при полимеризации ПС на системе $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li} \cdot \text{LiOR}^*$ в массе и в неполярных растворителях [3, 5], приводят в основном к ППДС, что указывает на огромную роль LiOR^* в этом процессе. При аналогичных условиях как LiOR^* , так и литийалкоголяты первичных и вторичных спиртов из-за значительной ассоциации не вызывают ни полимеризации ПС, ни его десульфирования [5, 15]. Однако трет-алкоголяты лития, которые не могут существовать в виде устойчивых ассоциатов, относительно активны и приводят в основном к ППДС. По-видимому, активные центры типа $\sim\text{SLi} \cdot \text{LiO-трет-Bu}$ участвуют во всех стадиях данного процесса полимеризации ПС, так как при полном расходе трет. алкоголятов лития в актах инициирования образовывались бытиоляты лития, приводящие, как известно, только к ППС.

Вероятно, роль LiOR^* заключается, во-первых, в создании пространственных затруднений для нуклеофильного раскрытия эписульфидного кольца ПС при образовании координационных частиц типа



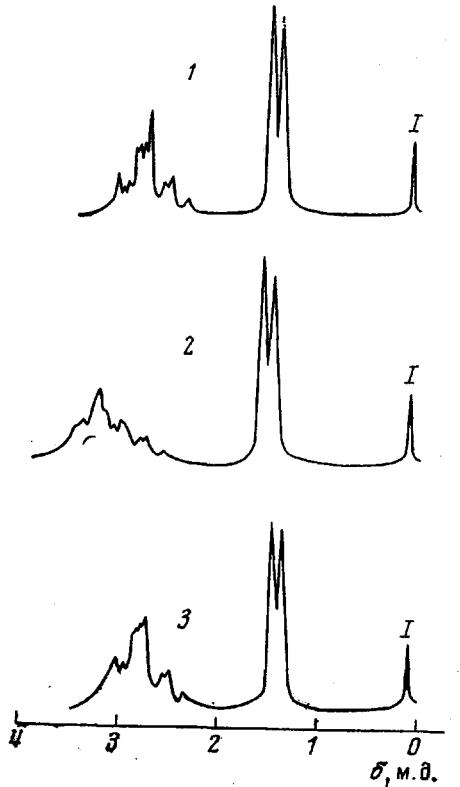
Это подтверждается сильным индуцирующим влиянием $(-)$ LiOR * , обусловливающим образование ППДС с высокой оптической активностью ($[\alpha]_D$ до $-63,7^\circ$ [3]). Кроме того, в отличие от RSLi, системы RSLi·LiOR * и трет-C₆H₁₃OLi при температурах ниже 0° малоактивны не только при полимеризации, но и при десульфировании ПС [3, 5], что связано с образованием устойчивых и неактивных ассоциатов; во-вторых, в понижении основности и нуклеофильности растущих алкилтиолят-анионов, которые становятся менее активными в реакциях раскрытия эписульфидного кольца, но способны десульфировать ПС путем атаки тиолят-аниона на атом серы малоосновного ПС [6, 9]. Образующиеся алкилдисульфид-анионы могут раскрывать эписульфидный цикл из-за уменьшения стерических препятствий и своей более высокой тиофильности [16] вследствие α -эффекта гетероатома [17].

Такое течение процесса образования связей $-S-S-$ путем последовательных реакций десульфирования и нуклеофильного раскрытия ПС объясняет наблюдаемый ранее факт монотонного увеличения количества выделяемого пропилена в процессе полимеризации ПС [9]. Это позволяет предположить, что дисульфидные связи образуются не только на ранних стадиях полимеризации ПС [15], но и на стадиях роста полимерной цепи вплоть до полной конверсии ПС. Для однозначного выяснения механизма и кинетики образования ППДС нами были изучены закономерности полимеризации ПС при различных условиях (изменение концентрации катализатора, характера реакционной среды и содержания LiOR * в системе κ -C₆H₁₃SLi· x LiOR *).

В связи с этим, для изучения структуры образующихся полимеров, которые могут состоять из мономерных звеньев сmono-, ди- и полисульфидными связями, были использованы методы элементного анализа, ПМР-спектроскопии и ДОВ, которые дают быструю и надежную информацию о содержании серы как в полимерах, так и в каждом мономерном звене полимерной цепи.

Так, метод ПМР-спектроскопии, успешно применяемый для анализа смеси низкомолекулярных mono-, ди- и полисульфидных соединений [16, 18], позволил нам обнаружить четкое различие между образцами ППС и ППДС и качественно интерпретировать полученные данные (рисунок).

В ПМР-спектрах ППДС (в CCl₄) наблюдается заметное смещение химического сдвига дублета CH₃-протонов в область слабого поля $\delta_2 = -1,43$ м.д. относительно CH₃-протонов ППС $\delta_1 = 1,37$ м.д. ($\Delta\delta = 0,06$ м.д.). Эмпирическая корреляция отношения δ_2/δ_1 с таковыми mono- и дисульфидных соединений [16, 18] указывает на правильность отнесения δ_2 к дисульфидным полимерам. Наиболее подходящим растворителем является CCl₄, а не бензол или CHCl₃ ($\Delta\delta = 0,02$ и 0,03 м.д. соответственно).



ПМР-спектры (в CCl₄) – ППС (1), ППДС (2) и 90,5% ППС+9,5% ППДС (3); $\delta_{CH_3} = 1,37$ (1, 3) и 1,43 (2); 1-ГМДС

Полимеризация ПС на системе n -C₆H₁₃SLi- x LiOR *

(Растворитель — толуол, объемное соотношение ПС/толуол=1 при 20°)

Опыт, №	Образец, №	Условия полимеризации			Конверсия ПС, %	Характеристика полимеров					
		LiOR *, x	ПС/RSLi, моли	время, часы		M_n *	[η] ²⁵ в бензole, дл/г	S, %	$[\alpha]_D^{20}$ в бензole, град	$[\alpha]_{430}$ $= [\alpha]_D$	λ_c , нм
Полимеризация R, S-ПС на n-C₆H₁₃SLi-x(-)LiOR *											
I	1	0	50	5	13,0	1200	0,032	40,5	—	—	—
	2		20	68,9	2600	0,066	42,2	—	—	—	—S-
	3		30	82,4	—	0,060	43,4	—	—	—	—S-
	4		50	96,0	—	0,060	43,1	—	—	—	—S-
II	1	1	50	5	17,4	1500	0,064	43,3	5,2	—	—
	2		20	37,9	—	0,046	52,1	7,7	—	—	-S-S- ****
	3		30	47,1	1300	0,046	53,1	13,2	2,31	245	-S-S-
	4		70	93,0	1900	0,048	54,3	29,2	2,31	246	-S-S-
III	1	2	50	5	21,7	—	0,046	43,1	3,4	—	—S-
	2		20	53,4	—	0,046	53,4	32,2	2,30	244	-S-S-
	3		30	84,1	—	0,047	53,5	38,6	2,29	241	-S-S-
	4		70	93,7	—	0,041	55,6	41,8	2,26	237	-S-S-
IV	1	3	50	5	41,4	2500	0,068	55,9	14,6	2,33	250
	2		20	93,6	2000	0,057	56,0	43,7	2,33	249	-S-S-
V	1	1	100	16	33,0	—	0,096	—	+1,4	—	—S-
	2		72	71,3	—	0,112	—	—	—	—	-S- ****
VI	***	1	20	96	95,7	—	0,026	41,2	(—)	—	—S-
Полимеризация S(-)ПС ($[\alpha]_D = 1,25^\circ$) на n-C₆H₁₃SLi-x d, l-LiOR											
VII	1	1	35	8	26,9	—	0,065	56,6	12,2	2,32	247
	2		30	76,0	—	0,054	57,3	12,6	2,33	249	-S-S-
	3		40	91,8	—	0,051	58,4	14,1	2,40	250	-S-S-
VIII	3	50	20	90,0	2000	0,052	57,3	12,1	2,36	258	-S-S-
IX	****		50	48	100,0	2500	0,092	42,7	3,7	2,15	208

* Молекулярные массы определены в хлороформе на приборе марки «Хитачи — Перкин — Элмер», модель 115.

** —S— содержание ППС не менее 95%, —S-S— содержание ППДС не менее 90%.

*** Полимеризация в ТГФ на изо-C₃H₇SLi-(—)LiOR *.

**** Полимеризация на Cd(SCH₂—CH=CH)₂.

***** Незначительное содержание связей —S—S—.

Еще большие сдвиги в слабое поле наблюдаются для CH_2 - и CH -протонов, однако они мало информативны из-за мультиплетного характера сигналов и могут служить лишь для обнаружения малых количеств ди- и полисульфидных связей.

Для оценки чувствительности этого метода при определении доли моно- и дисульфидных звеньев были сняты ПМР-спектры механических смесей моно- и дисульфидных полимеров. Оказалось, что химические сдвиги CH_3 -протонов становятся заметными лишь при более чем 10–15%ном содержании ППС или ППДС в смеси.

Применение метода ДОВ основано на различии величин вращения и формы кривых ДОВ ППС и ППДС, которые подчиняются одночленному уравнению Друде [3, 5], дисперсионная константа λ_c , которого характеризует область расположения оптически активных полос поглощения $-\text{S}-$ хромофоров в ППС и $-\text{S}-\text{S}-$ хромофоров в ППДС [5, 15]. Для ППС и ППДС величины λ_c находятся в пределах 203–209 и 245–258 нм соответственно, что хорошо согласуется с данными УФ-спектроскопии: для ППДС наблюдается отчетливая полоса дисульфидной связи при 255 нм с $\epsilon=400–450$, которая отсутствует в образцах ППС [5, 15]. Заметно различаются также коэффициенты дисперсии $[\alpha]_{430}/[\alpha]_D$, которые находятся в пределах 2,13–2,17 для ППС и 2,36–2,40 для ППДС. При сочетании этих структур в полимере величины λ_c и $[\alpha]_{430}/[\alpha]_D$ должны иметь промежуточные значения, а при наличии полисульфидных связей – более высокие, так как полисульфиды показывают еще больший батохромный сдвиг УФ-полос и поэтому обладают более высокими величинами вращения [19].

Из таблицы видно, что в начальной стадии процесса (за 5 час.) увеличение x (опыты I–IV) приводит к заметному повышению конверсии ПС и характеристической вязкости полученных полимеров. Это не связано с участием LiOR^* в качестве активных центров полимеризации ПС, так как в ПМР-спектрах полимеров (опыты I–IV) в сильном поле проявляются лишь сигналы протонов $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{S}$ -групп, а не $\text{R}'\text{O}$ -групп катализитической системы. По-видимому, введение LiOR^* в каталитическую систему должно увеличивать вероятность распада менее устойчивых ассоциатов $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SLi})_n$ и тем самым долю активных центров типа $\text{RSLi}\cdot\text{LiOR}^*$ из-за сильной тенденции LiOR^* к ассоциации.

Хотя неизвестна точная стехиометрия, степень ассоциации и равновесие комплексов $\text{RSLi}\cdot x\text{LiOR}^*$, можно предположить, что они состоят из ассоциатов смешанной структуры $(\text{RSLi})_n\cdot(\text{LiOR}^*)_m$ и $(\text{LiOR}^*)_m$, находящихся в динамическом равновесии, активность которых при полимеризации ПС должна уменьшаться, учитывая повышенную способность алкоголятов лития к ассоциации и инертность самого LiOR^* в реакциях десульфирования и полимеризации ПС в массе и в неполярных растворителях [3, 5, 15]. Тем не менее, предполагая равновесный состав смеси этих комплексов и учитывая факт образования в основном ППДС, даже при эквимольном составе $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SLi}$ и LiOR^* ($x=1$), можно предположить, что частицы $\text{RSLi}\cdot\text{LiOR}^*$ все же обладают более высокой активностью в процессе образования ППДС, чем ассоциаты RSLi , приводящие к ППС.

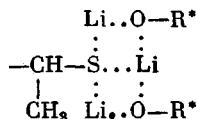
Это подтверждается данными таблицы, которые позволяют проследить за кинетикой образования связей $-\text{S}-\text{S}-$ в полимерах как с конверсией ПС, так и с увеличением x . Так, незначительное увеличение содержания серы с конверсией ПС, наблюдаемое при $x=0$ (опыт I), не связано с образованием связей $-\text{S}-\text{S}-$ в полимерах (пропилен практически не выделяется), а вызвано повышением молекулярной массы, при которой уменьшается доля концевых $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{S}$ -групп, что согласуется с данными по вязкости и ПМР-спектроскопии. Однако при $x>0$ выделение пропилена и образование ППДС наблюдается во всех случаях (опыты II–IV). При этом четко проявляется сильное влияние концентрации мономера на про-

цесс образования ППДС. Так, при мольном соотношении $\text{PC}/\text{RSLi}=50$ (опыты II и III) вначале, примерно до 20%-ной конверсии ПС, образуется в основном ППС и лишь при достижении определенного соотношения $\text{PC}/\text{RS Li} (\approx 40)$ появляется возможность избирательного образования ППДС. В самом деле, при соотношении $\text{PC}/\text{RSLi}=35$ (опыт VII), ППДС образуется при различных степенях конверсии ПС. С увеличением этого соотношения до 100 образуется в основном ППС и лишь при глубоких превращениях ПС наблюдается некоторое выделение пропиленена, что проявляется в незначительном изменении вида ПМР-спектров образца 2, опыт V (присутствует не менее 5% связей $-\text{S}-\text{S}-$).

Такое поведение можно объяснить основностью ПС, которая относительно высока и сопоставима с основностью некоторых эфиров, имеющих достаточно высокую сольватирующую способность: сдвиг полосы OD-дегидрометанола в ИК-спектре (относительно полосы OD в CCl_4) $\Delta\nu_{\text{од}}$ равен 90, 99, 112 и 117 см^{-1} для ПС, пропиленоксида, *l*-ментилэтилового эфира и ТГФ соответственно. Поэтому с увеличением мольного соотношения PC/RSLi уменьшается контактность ионной пары и сольвируется связь $\text{Li}-\text{S}-$, которая ковалентна в неполярных растворителях и определяет ассоциацию тиолятов лития [20]. Сольватация связи $\text{Li}-\text{S}-$ не способствует предварительной координации R- или S-антиподы ПС как в стадии полимеризации, так и десульфирования ПС, и тем самым объясняет незначительную оптическую активность полимеров, полученных при малых степенях конверсии ПС (опыт II, образцы 1 и 2, опыты III, IV, образец 1). В самом деле, при полимеризации ПС в ТГФ все литийорганические соединения, в том числе и литийалкоголиаты, приводят лишь к образованию ППС (опыт VI) с незначительной оптической активностью.

Не менее сильное влияние на процесс образования ППДС оказывает LiOR^* . Так, при увеличении x до 3 (опыт IV) заметно возрастает скорость полимеризации, увеличивается конверсия ПС и вязкость полимеров, которые содержат в основном связи $-\text{S}-\text{S}-$, несмотря на высокое соотношение $\text{PC}/\text{RSLi}=50$.

Эти данные позволяют предполагать, что с увеличением x не только увеличивается доля активных центров, приводящих к ППДС, но и изменяется структура активных центров, так как возможно образование более ассоциированного комплекса типа

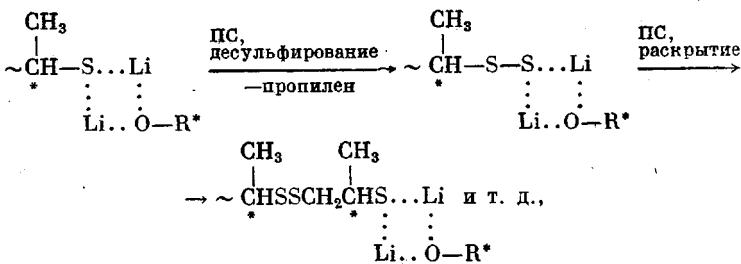


При этом должны увеличиваться пространственные затруднения и понижаться поляризуемость растущего тиолят-аниона (три атома лития, которые не благоприятствуют нуклеофильному раскрытию ПС-кольца из-за возможного понижения поляризуемости связи $\text{Li}-\text{S}$, но могут способствовать реакции десульфирования ПС).

После десульфирования образуется более активный в полимеризации ПС алкилдисульфид-анион из-за α -эффекта гетероатома [17] и уменьшения пространственных затруднений для раскрытия ПС по связи $\text{CH}_2-\text{S}-$. Последовательность этих реакций может обуславливать избирательное образование ППДС.

Таким образом, на образование дисульфидных связей в полимерах значительное влияние оказывают сольватационные эффекты и литийалкоголиаты, способствующие ассоциации и тем самым отчетливому изменению активности растущих тиолят-анионов в реакциях десульфирования ПС и раскрытия эписульфидного кольца. Из полученных данных следует, что процесс образования ППДС реализуется по «эстафетному механизму» вследствие строгого чередования реакций десульфирования ПС и нуклео-

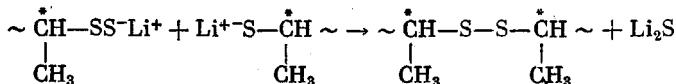
фильного раскрытия эписульфидного кольца ПС образующимся алкилдисульфид-анионом



что связано с пространственными факторами и различной активностью втор. алкилтиолят- и втор. алкилдисульфид-анионов.

Следует отметить, что наблюдаемое во всех случаях содержание серы в полимерах не достигает 60,3% — расчетной величины для ППДС. Это может быть связано с влиянием концевых SH- и C₆H₁₃S-групп, учитывая низкую молекулярную массу ППДС. Этот факт, а также отсутствие полисульфидных связей в ППДС, согласно данным элементного анализа, ДОВ, УФ- и ПМР-спектроскопии, могут указывать на образование структурно-однородных полимеров.

Эстафетный механизм полимеризации ПС не исключает также возможности образования структурно-регулярного ППДС. На это может указывать факт незначительного изменения структуры и хироптических свойств ППДС (опыт VII), полученных при различных конверсиях S(—)ПС на ахиральной системе *n*-C₆H₁₃SLi·*x*LiOR (LiOR получен из *d*, *l*-ментола). Однако следует учитывать возможность протекания двух побочных реакций, которые могут вызывать структурную нерегулярность в ППДС: а) обменные реакции типа тиол — дисульфид и дисульфид — дисульфид [21], влияние которых должно быть незначительным при наличии в системе реакционноспособного ПС; б) реакции нуклеофильного замещения [22]



Однако эта реакция, конкурирующая с реакцией роста, маловероятна, так как должно было наблюдаться значительное уменьшение скорости полимеризации и молекулярной массы полимеров из-за обрыва двух растущих цепей с образованием неактивного в полимеризации ПС Li₂S [8].

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
15 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Fitch, D. C. Helgeson, J. Polymer Sci., C 22, 1101, 1968.
2. E. M. Fettes, Organic Sulphur Compounds, Ed. N. Kharasch, Oxford, 1961, v. 1, p. 266.
3. A. D. Aliev, B. A. Krentsel, G. M. Mamediarov, I. P. Solomatina, E. P. Tiurina, Kinetics and mechanism of polyurethane, Budapest, 1969, p. 359.
4. И. П. Соломатина, Е. П. Тюрина, А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Сб. Физиологически и оптически активные полимерные вещества, Рига, 1971, стр. 10.
5. И. П. Соломатина, Диссертация, 1971.
6. A. D. Aliev, I. P. Solomatina, B. A. Krentsel, International Conference on Chemical Transformation of Polymers, Bratislava, 1971, v. III, p. 60.
7. И. П. Соломатина, А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., B13, 252, 1971.
8. И. П. Соломатина, Ж. Жумабаев, А. Д. Алиев, Б. А. Кренцель, Доклады III рес-

- публикационной научно-технической конференции по нефтехимии, Гурьев, 1974, стр. 236.
9. A. D. Aliev, I. P. Solomatina, B. A. Krentsel, *Macromolecules*, **6**, 738, 1973.
 10. S. Searels, H. R. Hays, E. F. Lutz, *J. Organ. Chem.*, **27**, 2832, 1962.
 11. J. Furukawa, N. Kawabata, A. Kato, *J. Polymer Sci., B5*, 1073, 1967.
 12. D. R. Morgan, R. T. Wragg, *Makromolek. Chem.*, **125**, 220, 1969.
 13. A. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддей, Э. Тунс, *Органические растворители*, Изд-во иностр. лит., 1958.
 14. R. Cammerek, C. J. Fettes, M. Morton, *Polymer Preprints*, **11**, 72, 1970.
 15. A. D. Aliev, B. A. Krentsel, G. M. Mamediarov, I. P. Solomatina, E. P. Tiurina, *Europ. Polymer J.*, **7**, 1721, 1971.
 16. B. D. Vineyard, *J. Organ. Chem.*, **32**, 3833, 1967.
 17. J. O. Edwards, R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 16, 1962.
 18. D. Grant, J. R. Van Waser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3012, 1964.
 19. K. Balehovic, B. Gaspert, *Chem. Ind.*, 1960, 624.
 20. E. Campos-Loper, A. Leon-Gross, M. A. Ponce-Velez, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **11**, 3021, 1973.
 21. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967, т. 1, стр. 477.
 22. W. A. Pryor, *Mechanisms of Sulfur Reactions*, N. Y., 1962, p. 156.
-