

# УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXVII

1968 г.

Вып. 9

УДК 541.641

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Т. М. Фрунзе и В. В. Курашев*

Количество работ, посвященных синтезу сополимеров и изучению процесса сополимеризации циклических мономеров одного класса велико. Настоящий обзор посвящен сополимеризации циклических соединений, протекающих при размыкании циклов с мономерами других классов соединений, обладающих другой химической природой. К таким случаям относится сополимеризация ряда циклических соединений с олефинами, а также сополимеризация двух циклических соединений различных классов. Здесь рассматриваются условия получения, механизм образования и некоторые свойства таких сополимеров. Библиография — 88 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1600
II. Сополимеризация циклических соединений с олефинами	1601
1. Ионная сополимеризация	1601
2. Радикальная сополимеризация	1607
III. Сополимеризация циклических соединений	1612
1. Сополимеризация лактонов	1612
2. Сополимеризация азидридинов	1618
3. Сополимеризация ангидридов	1620
4. Другие случаи сополимеризации	1622

### I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение процесса сополимеризации имеет большое практическое и научное значение. Сополимеризация дает возможность модифицировать свойства полимеров в желаемом направлении. Иногда свойства сополимеров значительно отличаются от свойств соответствующих гомополимеров, в других же случаях сополимеры сочетают свойства, присущие гомополимерам.

Сополимеризация винильных мономеров изучена относительно хорошо. Опубликовано много обзоров и монографий, освещающих как теоретическую сторону процесса, так и вопросы практического применения различных сополимеров.

Значительно хуже изучена полимеризация и сополимеризация циклических соединений. Однако количество работ в этой области возрастает с каждым годом.

Полимеризация циклических соединений приобретает все большее значение как общий метод синтеза высокомолекулярных соединений. Основные успехи в этой области были достигнуты при полимеризации лактамов, эпоксиоединений и некоторых других циклических мономеров, осуществленной в промышленном масштабе.

При сополимеризации циклических соединений можно различить следующие основные случаи: 1) сополимеризация циклов одной химической природы (например, различных лактонов или эпоксиоединений), 2) сополимеризация циклов с винильными соединениями, 3) сополимеризация циклов различной химической природы (например, лактонов с эпоксиоединениями и т. д.).

С научной точки зрения первый случай не представляет принципиального интереса, так как механизм сополимеризации вследствие одинаковой химической природы мономеров не должен отличаться от механизма гомополимеризации, и процесс будет определяться лишь кинетическими и термодинамическими факторами, связанными со строением мономеров.

В противоположность этому два последних случая чрезвычайно интересны с теоретической и с практической стороны. Они открывают новые возможности в синтезе высокомолекулярных соединений как с точки зрения создания новых методов, так и получения новых сополимеров, а также расширяют ассортимент мономеров, пригодных для сополимеризации.

Сополимеризация циклических соединений изучена не так подробно, как у винильных мономеров, а циклических соединений с соединениями другой химической природы — еще меньше. Несомненно, однако, что такая сополимеризация представляет большой интерес и в настоящем обзоре сделана попытка обобщить имеющийся в литературе материал по этому вопросу.

Полимеризацию с размыканием циклов часто называют полиприсоединением. Полимеризация с размыканием циклов протекает как ступенчатая реакция (например, гидролитическая полимеризация) или цепная реакция (например, ионная полимеризация).

При полимеризации циклов иногда образуются гетероцепные полимеры, которые могут быть получены и поликонденсацией определенных бифункциональных соединений. Однако, особенностью полимеризации циклов является то, что состав мономера и полимера одинаков, т. е. при полимеризации с размыканием циклов не возникает химических связей иной природы, чем в исходном мономере, а происходит лишь перераспределение этих связей. Таким образом по химической природе исходный мономер и образующийся при полимеризации циклов полимер относятся к одному и тому же классу веществ.

Полимеризация имеет ряд преимуществ перед поликонденсацией. Так, для получения полимеров с высоким молекулярным весом методом поликонденсации необходимо строгое соблюдение эквимолекулярного соотношения исходных компонентов и обеспечение достаточно эффективного удаления из сферы реакции выделяющихся низкомолекулярных продуктов. При полимеризации циклов это не требуется и образующиеся полимеры, как правило, имеют высокий молекулярный вес.

## II. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОЛЕФИНАМИ

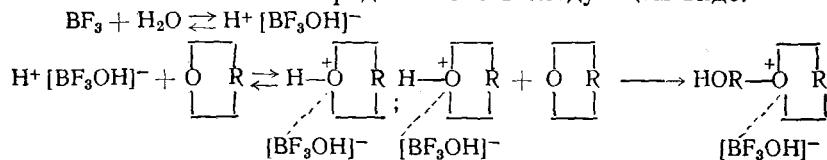
Сополимеризация различных циклических соединений с олефинами изучена сравнительно мало. В основном она протекает по ионному, чаще катионному механизму реакции, хотя есть указания, что такая сополимеризация имеет место и в присутствии инициаторов радикального типа. Примеры сополимеризации такого типа приведены в табл. 1.

### 1. Ионная сополимеризация

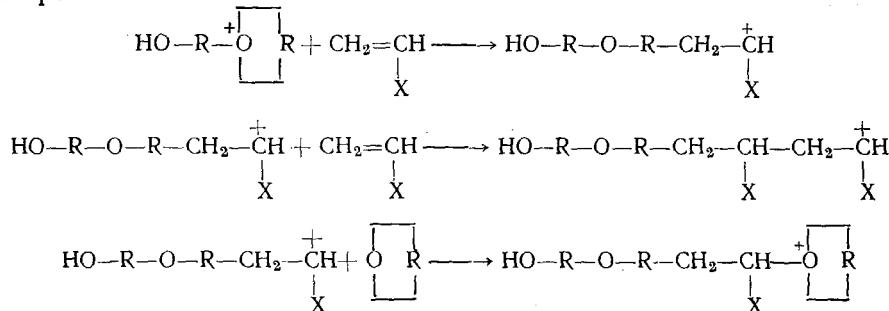
#### a. Катионная сополимеризация

Сополимеризация циклических соединений с олефинами протекает в основном по катионному механизму, что, возможно, определяется кругом сомономеров, исследованным в настоящее время. В основном это различные простые циклические эфиры, лактоны и некоторые другие кислородсодержащие соединения.

Инициирование полимеризации циклических эфиров в присутствии кислот Льюиса может быть представлено в следующем виде:



Распространяя этот механизм на случай сополимеризации циклических эфиров с олефинами, можно изобразить схему образования сополимеров:

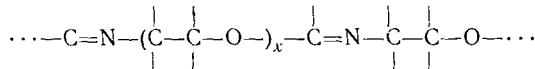


Возможность катионной сополимеризации циклических эфиров и олефинов показана Мертеном<sup>1</sup>, осуществившим в присутствии эфирата  $\text{BF}_3$  сополимеризацию следующих комбинаций мономеров: стирол — окись олефина (пропилена, стирола), стирол — эпихлоргидрин, хлоропрен — окись олефина (пропилена, стирола), окись пропилена — олефин (изобутилен, пропилен, дивинилбензол) и эпихлоргидрин — акрилонитрил. В результате сополимеризации были получены жидкие сополимеры. При катионной сополимеризации эпихлоргидрина со стиролом в присутствии линейных полиацеталей и эфирата  $\text{BF}_3$  образуются жидкие полиэфиры с концевыми гидроксильными группами<sup>2</sup>.

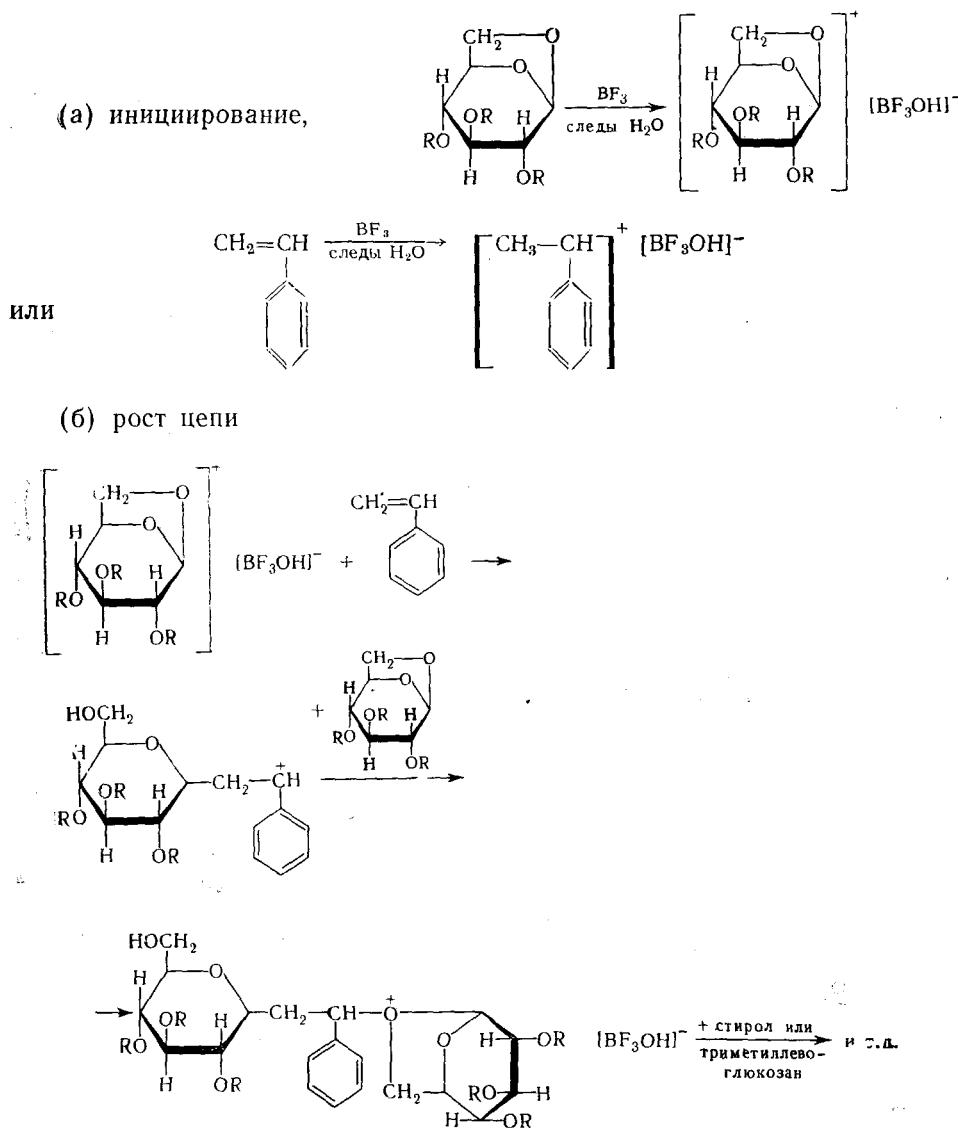
В отличие от предыдущих работ, Минуора и Минтом<sup>3</sup> получили твердые сополимеры эпихлоргидрина со стиролом при проведении реакции в растворе бензола в присутствии эфирата  $\text{BF}_3$ . На первых стадиях реакции сополимер обогащен звенями эпихлоргидрина. Авторы полагают, что первым актом реакции является взаимодействие эпихлоргидрина с катализатором. Гуржиоло<sup>4</sup>, описал способ получения твердых сополимеров окисей алкиленов с рядом ненасыщенных мономеров, обладавших относительно высокой температурой размягчения (120—190°) и легко образовывавших пленки, обладающие большой гибкостью. Сополимеризация эпоксисоединений (эпихлоргидрина, окиси этилена, окиси пропилена) с непредельными соединениями (винилиденхлорид, метилметакрилат, бутадиен) осуществлялась в присутствии комплекса галогенида  $\text{Fe}^{3+}$  и эпоксисоединения.

В работе Дургаряна и Бегиняна<sup>5</sup> описана сополимеризация эпихлоргидрина с ацето- и бензонитрилом, которую проводили в блоке при 70° в присутствии в качестве катализатора 5 мол. %  $\text{SnCl}_4$ . Интересно, что в выбранных условиях нитрилы в отдельности не полимеризуются. Факт образования сополимеров доказан авторами методом фракционного осаждения. Кроме того, было показано, что зависимость состава сополимеров от состава исходной смеси подчиняется уравнению состава сополимера. Константы сополимеризации составляют для эпихлоргидрина и ацетонитрила  $r_1 = 4,2 \pm 0,4$ ;  $r_2 = 0 \pm 0,02$ ; для эпихлоргидрина и бензонитрила  $r_1 = 2,8 \pm 0,2$ ;  $r_2 = 0 \pm 0,02$ .

На основании того, что при гидролизе сополимеров количественно получаются соответствующие нитрилу кислоты, а также образуются соединения, содержащие аминные группы, сделан вывод о том, что при сополимеризации нитрилов с эпихлоргидрином не возникает новых углерод-углеродных связей. Сополимеру приписано следующее строение:

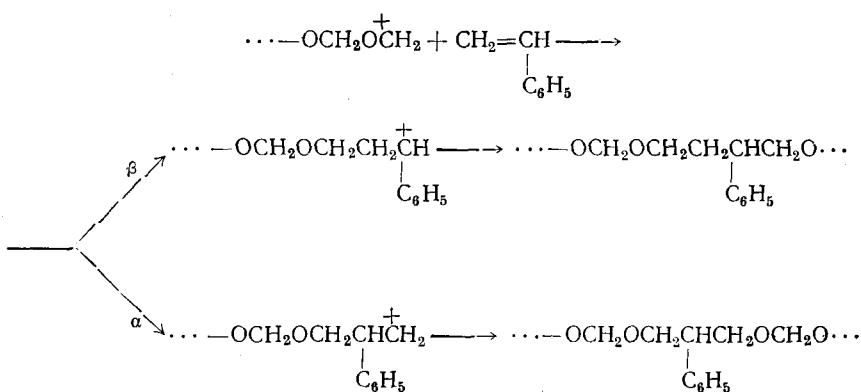


Перникис, Коршак и др.<sup>6</sup> исследовали сополимеризацию триметиллевоглюкозана со стиролом под влиянием эфирата  $BF_3$ . Образование сополимера доказано фракционным осаждением, турбодиметрическим титрованием и термомеханическими кривыми сжатия. Предполагается следующий механизм образования сополимеров:

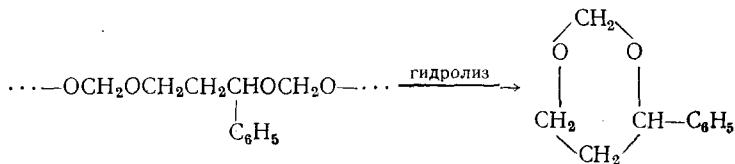


Авторы<sup>6</sup> полагают, что ввиду различной реакционной способности оксониевого и карбониевого ионов сначала преимущественно полимеризуется стирол, а затем триметиллевоглюкозан. При действии на «живой» полимер триметиллевоглюкозана, полученный под влиянием  $\text{BF}_3$  стирола или метилметакрилата, образуются соответствующие блок-сополимеры.

Триоксан (представляющий собой циклический эфир) также способен вступать в катионную сополимеризацию со стиролом, виниловыми эфирами и акрилонитрилом<sup>7</sup>. Предполагается, что сополимеризация триоксана со стиролом протекает под действием свободных карбокатионов. Рост полимерной цепи может осуществляться путем присоединения иона карбония, образующегося из триоксана, к  $\alpha$ - или  $\beta$ -углеродному атому винильной группы стирола<sup>8</sup>:



При кислотном гидролизе сополимера был выделен 4-фенил-1,3-диоксан<sup>9</sup>:

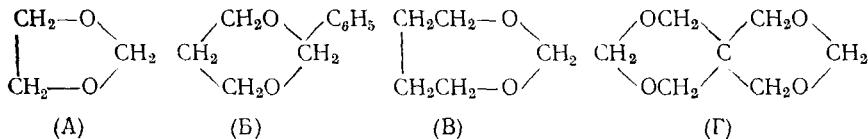


Это свидетельствует о присоединении иона карбония к  $\beta$ -углеродному атому стирола.

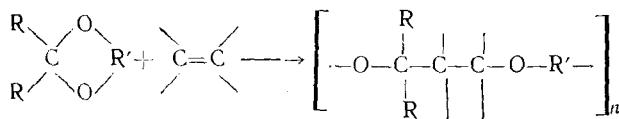
В литературе есть указания, что сополимеры, получаемые при катионной сополимеризации триоксана с винильными мономерами, являются термостабильными продуктами, способными перерабатываться методом прессования (при  $190^\circ$  и давлении 105 atm)<sup>10</sup>. Такие сополимеры могут быть использованы для изготовления гибких лент и пленок<sup>11</sup>. Для осуществления реакции сополимеризации триоксана с винильными мономерами помимо эфирата  $\text{BF}_3$  могут быть использованы и другие катализаторы, например, триэтил- или триметилгексахлорантимонат, бис-(триэтилоксоний)-гексахлорстаннат, триметил-, триэтил- или три-*n*-пропилюксоний фтористый бор и др.<sup>11</sup>.

Известна катионная сополимеризация циклических формалей с винильными соединениями<sup>12</sup>. Получаемые при этом сополимеры представляют собой низкомолекулярные жидкые продукты с концевыми гидроксильными группами. Их рекомендуется использовать при синтезе полиуретановых каучуков. В качестве циклических формалей использовались

1,3-диоксан (А), 4-фенил-1,3-диоксан (Б), тетраметиленформаль (В) и диформаль пентаэритрита (Г), а из винильных мономеров стирол и изобутилен:

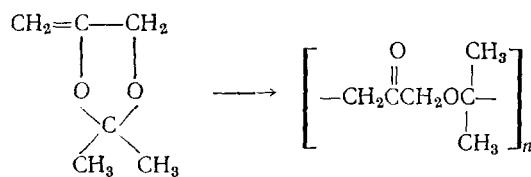


В качестве катализитической системы использовали серную кислоту или полистиролсульфокислоты и гликоли типа бутан-1,4-диола или 1,4-ди( $\beta$ -оксиэтокси)-бутана. Предполагается, что процесс сополимеризации приводит к образованию сополимера следующей структуры:



Окада с сотр.<sup>13</sup> исследовали катионную сополимеризацию 1,3-диоксолана со стиролом в растворе толуола при 25° в присутствии эфирата  $\text{BF}_3$ . На основании результатов, полученных при экстракции продукта горячей водой и метанолом, предполагается, что образуется истинный сополимер. Кажущиеся константы сополимеризации 1,3-диоксолана со стиролом, вычисленные по уравнению Майо — Льюиса, соответственно равны:  $r_1=1,9$  и  $r_2=0,35$ . Методом ЯМР и с помощью гидролиза сополимера было показано, что 1,3-диоксолановое кольцо раскрывается в процессе реакции по связи  $\text{O}_1-\text{C}_2$ .

Интересным примером образования полимеров, происходящего путем раскрытия цикла и ненасыщенной связи, является гомополимеризация 2,2-диметил-4-метилен-1,3-диоксолана. Гудман и Абе показали<sup>14</sup>, что в присутствии эфирата  $\text{BF}_3$  полимеризация 2,2-диметил-4-метилен-1,3-диоксолана протекает с участием как винильной группы, так и путем раскрытия цикла и сопровождается внутримолекулярной перегруппировкой:



Другим типом циклических соединений, которые способны вступать в реакцию катионной сополимеризации с олефинами, являются лактоны. Сополимеризация протекает в присутствии  $\text{SnCl}_4$  или эфирата  $\text{BF}_3$ <sup>15, 16</sup>. Оказалось, что реакция перекрестного роста цепи протекает с трудом, и в исследуемых условиях образуются заметные количества блок-сополимера. Этот результат авторы объясняют образованием в сфере реакции специфического комплекса между лактоном и катализатором ( $\text{SnCl}_4$ ), который катализирует полимеризацию лактона, но не катализирует полимеризацию стирола. Авторы отмечают, что полимеризация стирола и его сополимеризация с  $\beta$ -лактоном зависит от содержания в реакционной смеси свободного катализатора (например  $\text{SnCl}_4$ ), определяющегося полярностью растворителя, в котором проводится сополимеризация.

В полярном растворителе (например в нитробензоле), количество свободного  $\text{SnCl}_4$  увеличивается. Содержание лактоновых звеньев в сополимере при этом уменьшается.

Хотя природа комплекса лактона с катализатором неизвестна, полученные результаты, а также сравнение каталитической способности его при гомополимеризации (например фталида), показывают, что образование комплекса катализатор — циклический мономер является важным фактором, контролирующим сополимеризацию винильных соединений с циклами.

### б. Анионная сополимеризация

Анионная сополимеризация винильных мономеров с циклическими соединениями осуществляется в присутствии инициаторов, образующих либо свободные, либо координационно связанные анионы. В этом случае сополимеризация наблюдается редко, чаще происходит гомополимеризация как циклического, так и винильного мономера.

В табл. 1 приведены известные примеры анионной сополимеризации циклических соединений, в основном эпоксисоединений, с олефинами.

Так, Цурута и Фуджю<sup>17</sup> показали, что в присутствии катализаторов-типа алкоголятов алюминия метилвинилкетон вступает в сополимеризацию с некоторыми эпоксисоединениями (окись пропенила или эпихлоргидрина).

Сополимеризацию проводили в растворе бензола при 80° в течение 3 дней: На образование реального сополимера указывает совпадение результатов исследования его методом турбодиметрического титрования и ИК спектроскопии. Поскольку в ИК спектре сополимера отсутствуют полосы поглощения, характеризующие двойные связи, и присутствуют полосы поглощения, соответствующие карбонильной группе, предполагается, что сополимеризация протекает с раскрытием кольца эпоксисоединения и двойной связи олефина.

Окамура с сотр.<sup>18</sup> сообщили о сополимеризации окисей олефинов (этилена, пропилена) с акрилонитрилом под влиянием γ-облучения. Успешное протекание сополимеризации в значительной мере зависит от температуры реакции: при комнатной температуре образуется только гомополимер акрилонитрила, тогда как при низких температурах ( $-178 \div -196^\circ$ ) образуются сополимеры. С понижением температуры реакции увеличивается содержание звеньев окиси олефинов в сополимере. Тот факт, что окись пропилена не полимеризуется по радикальному механизму, а также проведение реакции при низких температурах позволяет предположить в этом случае анионный механизм реакции, однако специальных исследований по выяснению механизма сополимеризации в этой работе не проводилось.

Лактоны также способны вступать в реакцию сополимеризации с некоторыми непредельными соединениями под влиянием анионных катализаторов. Шимозака, Цурута и Фурукава<sup>19</sup> осуществили сополимеризацию β-пропиолактона с акрилонитрилом при комнатной температуре в присутствии различных катализаторов анионного типа:  $\text{SrZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , натрий нафталин,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_3 + \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . В результате сополимеризации образуются полимерные продукты, которые можно разделить на растворимую и нерастворимую в хлороформе фракции. Растворимая в хлороформе фракция представляет собой гомополимер β-пропиолактона, а нерастворимая фракция состоит из гомополимера акрилонитрила и сополимера его с β-пропиолактоном.

Сиота, Хираки и другие<sup>20</sup> осуществили прививку  $\beta$ -пропиолактона на полиакрилонитрил. В качестве катализаторов привитой сополимеризации  $\beta$ -лактона с полиакрилонитрилом использовались KOH, CH<sub>3</sub>ONa и C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li.

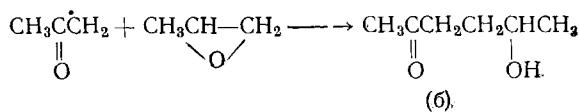
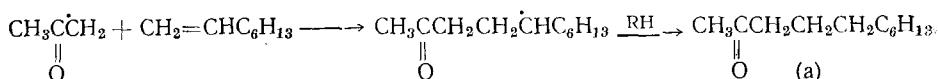
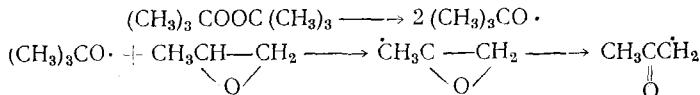
Кроме рассмотренных реакций сополимеризации циклических соединений с олефинами известны примеры блок-сополимеризации. Так, Ричард и Шварц<sup>21</sup>, а также Финац, Ремпф и Паррот<sup>22</sup> получили блок-сополимеры стирола с окисью этилена. При взаимодействии «живого» полистирола с окисью этилена образуются концевые группы ...CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONa<sup>+</sup>, способные присоединять окись этилена с образованием сополимеров, в которых блок полистирола заключен между блоками полиэтиленоксида. Такая сополимеризация протекает практически нацело. При проведении той же реакции, но с окисью пропилена, в реакцию сополимеризации вступает только 25% окиси. По-видимому, в этом случае имеет место реакция передачи цепи на окись пропилена, приводящая к образованию гомополимера полипропиленоксида. Фурукава и Саегуса<sup>23</sup> получили блок-сополимер акрилонитрила с окисью этилена, используя в качестве катализатора алкоголят полиэтиленоксида.

## 2. Радикальная сополимеризация

Радикальная сополимеризация олефинов с циклическими соединениями изучена в наименьшей степени. Действительно, если присоединение свободных радикалов к атомам, находящимся при двойной связи, известно давно<sup>24</sup>, то в случае различных циклических соединений этот вопрос недостаточно ясен. Вообще радикалы более склонны к присоединению водорода или какого-либо другого реакционноспособного атома или группы, чем к размыканию цикла. Вероятно, поэтому радикальная сополимеризация олефинов с циклами протекает с трудом.

Однако все же известны случаи, когда раскрытие углеродных и других циклов происходит под действием свободных радикалов. Это было показано на примерах реакций низкомолекулярных органических соединений. Так, например, в процессе свободно-радикального хлорирования спиропентанов образуются хлорпроизводные алифатических углеводородов<sup>25</sup>.

Гриттер<sup>26</sup> осуществил присоединение окиси пропилена к октену-1 в присутствии перекиси третичного бутила; были выделены с небольшим выходом 2-ундеканон (а) и 5-окси-2-гексанон (б). Проводя реакцию при более низкой температуре ( $<125^\circ$ ) удалось выделить только второе из этих соединений. Автор предполагает следующий механизм реакции:

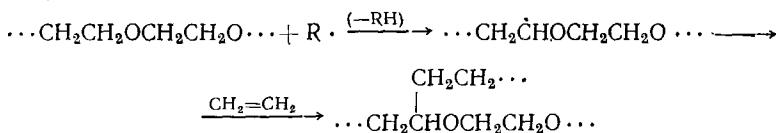


Радикалы, образовавшиеся из окиси пропилена, изомеризуются в кето-радикалы, которые способны взаимодействовать как с двойной связью, так и с эпоксидным циклом. Дальнейшее развитие реакции затрудняется за счет обрыва, который имеет место при взаимодействии радикалов с атомом водорода. Последняя из перечисленных стадий препятствует образованию полимерной цепи. Однако, несмотря на отсутствие сообщений по гомополимеризации окисей олефинов под воздействием инициаторов радикального типа, возможность раскрытия циклов по радикальному механизму не исключена<sup>25, 27</sup>. Не исключается также возможность сополимеризации олефинов с циклическими соединениями, что находит подтверждение в ряде приведенных ниже работ.

Примеры радикальной сополимеризации некоторых циклических соединений, в основном эпоксисоединений, с олефинами приведены в табл. 1.

Радикальная сополимеризация 1,2-эпоксисоединений с олефинами в основном протекает при высоких температурах.

Коффман<sup>28</sup> описал сополимеризацию этилена с окисью этилена, которую проводили при 200—250°, под давлением 350—1000 атм в присутствии бензальзина в качестве инициатора. Полученные сополимеры содержали от 5 до 15 мол. % окиси этилена. При обработке сополимера бромистоводородной кислотой большая часть звеньев окиси этилена удалялась в виде бромистого этила. Это указывает на то, что большинство этих звеньев в сополимере расположено последовательно, и что он не является статическим. Кроме того полиэтиленоксид, который может образовываться по механизму, отличному от радикального, вследствие присутствия эфирных связей в основной цепи, может легко отдавать атомы водорода радикалам. В результате этого, возникает вероятность образования привитых сополимеров за счет реакции передачи цепи:



В 1949 г. был запатентован способ<sup>29</sup> сополимеризации 1-децена с окисью этилена. Реакцию проводили при 260—370° в течение 10 часов.

Стантон и Лоури<sup>30</sup> получили ряд сополимеров винилиденхлорида с окисями этилена, пропилена и бутадиена. Сополимеризацию проводили в водной эмульсии при инициировании персульфатом калия. Сополимеры с окисью этилена, в отличие от немодифицированного поливинилиденхлорида, обладали более низкими температурами размягчения (~135°) и содержали полиэтиленоксид, не поддающийся экстрагированию водой. Однако это не дает достаточных оснований предполагать образование неупорядоченного сополимера.

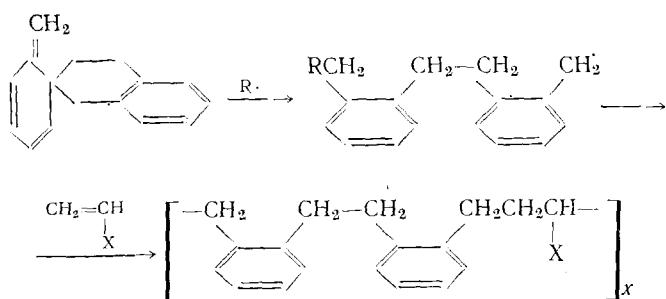
В работе Понамарева с сотр.<sup>31</sup> приводятся результаты исследования сополимеризации окиси стирола с бутадиеном в присутствии гидроперекиси кумола. Было показано, что полимеризация окиси стирола и бутадиена в водной эмульсии при 5° приводит к образованию сополимера с высоким молекулярным весом.

МакКол и Кувер<sup>32</sup> сообщили о способе получения сополимеров этилена и β-пропиолактона, содержащих 2,8 вес.% лактона. Сополимеризацию проводили в присутствии перекиси ди-трет.-бутила.

Сополимеризация стирола с  $\beta$ -пропиолактоном в присутствии радикальных инициаторов, приводила к образованию блок-сополимеров с концевыми гидроксильными и карбонильными группами<sup>33</sup>.

Следует отметить, что во всех перечисленных выше работах нет прямых данных, подтверждающих, что присоединение циклических соединений к растущей полимерной молекуле протекает путем раскрытия цикла по радикальному механизму. Радикальная сополимеризация винильных мономеров с циклическими соединениями, вообще говоря, протекает с трудом. Однако в частных случаях такой процесс идет, причем он приводит к образованию сополимеров с чередующимися звеньями исходных мономеров. Так, например, Хауптштейн и Лессер<sup>34</sup> осуществили радикальную сополимеризацию перфторпропилена с окисью этилена (как при инициировании УФ светом, так и в присутствии перекиси ди-трет.-бутила), изменяя соотношение мономеров в исходной смеси от 1:1 до 2:1. Во всех случаях были получены полимерные продукты в виде густой, тягучей массы, обладающей высокой стабильностью к действию химических реагентов. Устойчивость этого сополимера к действию концентрированной серной кислоты и нагреванию с 47%-ной иодистоводородной кислотой в течение 24 час. при 150° позволяет сделать вывод, что продукт реакции представляет собой сополимер с чередующимися звеньями исходных мономеров при соотношении их 1:1, ибо в противном случае наблюдалось бы его разложение. Вероятно, цепь такого сополимера построена по типу «голова к хвосту» — (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—). Аналогичным образом были получены и сополимеры окиси этилена с трифторэтиленом. Винилиденфторид не образует сополимеров с окисью этилена, однако скорость гомополимеризации винилиденфторида в присутствии окиси этилена значительно возрастает.

В качестве специфического циклического мономера, который в присутствии радикальных инициаторов способен к гомополимеризации и сополимеризации с рядом олефинов (стиролом, акрилатами и метакрилатами) можно привести спиро-ди-ортого-ксилилен, при сополимеризации которого с рядом олефинов образуются сополимеры с соотношением структурных звеньев, равным 1:1<sup>35</sup>:



Отличительной особенностью этого мономера является наличие в нем двойной связи, сопряженной с циклом. Присутствие такой двойной связи и делает, очевидно, этот мономер чувствительным к радикальным инициаторам. Полимеризация в этом случае протекает с раскрытием двойной связи и сопряженного цикла, подобно полимеризации сопряженных диенов по типу 1,4-присоединения. По такому же типу полимеризуются 1,1-дихлор-2-винилцикlopропан<sup>36</sup> и винилцикlopропан<sup>37</sup>, причем полимеризация протекает под влиянием катализаторов как катионного, так и радикального типов.

## Сополимеры циклических соединений с олефинами

Сомономеры	Тип катализатора			Ссылки на литературу
	радикальный	анионный	катионный	
<i>Окись этилена</i> —				
— этилен	Бензальгин	—	—	28
— винилиденхлорид	Персульфат калия	—	FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена	30, 4
— трифтохлорэтилен	Перекись <i>трет.</i> -бутила	—	—	34
— перфторпропилен	То же	—	—	34
— бутадиен	—	—	FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена	4
— стирол	—	—	Натрийнафталин	21
	—	—	Фенилизопропил калий или тетрамер метилстиrolа	22
<i>Окись пропилена</i> —				
— винилиденхлорид	Персульфат калия	—	FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена	30, 4
— пропилен	—	—	Эфират BF <sub>3</sub>	1
— изобутилен	—	—	То же	1
— бутадиен	—	—	FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена	4
— хлоропрен	—	—	Эфират BF <sub>3</sub>	1
— метилметакрилат	—	—	FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена	4
— метилвинилкетон	—	Триизопропилалюминий	—	17
— стирол	—	Натрий нафталин	Эфират BF <sub>3</sub>	1, 2, 23
— дивинилбензол	—	—	То же	1
<i>Эпихлоргидрин</i> —				
— винилиденхлорид	—	—	FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена	4
— бутадиен	—	Диэтилцинк + дигалоид ди(триалкил) фосфит никеля или кадмия	То же	4, 38
— метилметакрилат	—	—	» »	4
— стирол	—	—	Эфират BF <sub>3</sub>	1, 2, 3
— акрилонитрил	—	—	То же	1
— ацетонитрил	—	—	Четыреххлористое олово	5
— бензонитрил	—	—	То же	5
— метилвинилкетон	—	Триизопропилалюминий	—	17
<i>Окись хлоропрена</i> —				
— винилиденхлорид	—	—	FeCl <sub>3</sub> ·окись пропилена	4
— бутадиен	—	—	То же	4
— метилметакрилат	—	—	» »	4
<i>Окись бутадиена</i> —				
— винилиденхлорид	Персульфат калия	—	—	30

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Сомономеры	Тип катализатора			Ссылки на литературу
	радикальный	анионный	катионный	
<i>Окись стирола</i> —				
— бутадиен	Гидроперекись кумола — сульфат натрия	—	—	31
— хлоропрен	—	—	Эфират $\text{BF}_3$	1
— стирол	—	—	То же	1
<i>Триоксан</i> —				
— акрилонитрил	—	—	<i>p</i> -Нитрофенилдиазонитрофтористый бор	11
— стирол	—	—	Эфират $\text{BF}_3$	7, 8
— винилацетат	—	—	То же	7
— винилизобутиловый эфир	—	—	» »	10
— метилвенилкетон	—	—	» »	7
<i>1,3-Диоксалан</i> —				
— изобутилен	—	—	Серная кислота или полистирол сульфокислоты	12
— стирол	—	—	Эфират $\text{BF}_3$	12, 13, 39
<i>4-Фенил-1,3-диоксалан</i> —				
— изобутилен	—	—	Серная кислота или полистирол сульфокислоты	12
— стирол	—	—	То же	12
<i>4-Хлорметил-1,3-диоксалан</i> —				
— стирол	—	—	Эфират $\text{BF}_3$	39
<i>Тетраметиленформаль</i> —				
— изобутилен	—	—	Серная кислота или полистирол сульфокислоты	12
— стирол	—	—	То же	12
<i>Диформаль пентаэритрита</i> —				
— изобутилен	—	—	» »	12
— стирол	—	—	» »	12
<i>Триметилевоглюказан</i> —				
— стирол	—	—	» »	6
<i>β-Пропиолактон</i> —				
— этилен	Перекись дигр.-бутила	—	—	32
— стирол	—	—	Четыреххлористое олово, эфират $\text{BF}_3$	15, 16
— акрилонитрил	—	Натрий нафталин, триэтилалюминий, бутиллитий — триэтилалюминий, трибутилбордизтилкадмий	—	19, 40
— полиакрилонитрил	—	Бутиллитий, едкое кали, метилат натрия	—	20

### III. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сополимеризация циклических мономеров может быть использована для получения различных классов линейных гетероцепочных сополимеров, которые могут найти разнообразное применение.

В основном известны работы по сополимеризации циклов одной и той же химической природы, которые отличаются друг от друга лишь числом членов в цикле или же наличием различных заместителей. Ряд исследований посвящен изучению сополимеризации лактамов<sup>41-45</sup>, лактонов<sup>46, 47</sup>. Сополимеризация различных циклических эфиров подробно рассмотрена в монографии Фурукавы и Саегусы<sup>48</sup>.

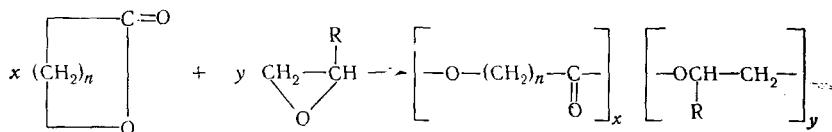
В настоящем обзоре рассматриваются работы по сополимеризации циклов различной химической природы. При такой сополимеризации можно получить сополимеры с гетеросвязями в цепи макромолекул, присущими обоим сополимеризующимся мономерам. Однако количество работ по сополимеризации такого рода невелико и охватывает весьма незначительный круг мономеров (см. табл. 2).

#### 1. Сополимеризация лактонов

##### a. Сополимеризация с кислородсодержащими соединениями

Лактоны способны вступать в реакции сополимеризации с циклическими эфирами (окисями олефинов, тетрагидрофuranом, оксетанами, триоксаном), с иминами и некоторыми другими циклическими соединениями. Активность лактонов в реакции сополимеризации различна и зависит от строения лактона, химической природы и строения второго сомономера и применяемых катализитических систем.

При сополимеризации лактонов с эпоксидами должны образовываться сополимеры, содержащие в цепи простые и сложноэфирные связи:



Этот процесс привлекает внимание ряда авторов, однако не всегда удается добиться положительных результатов. Так, Фурукава с сотр.<sup>78</sup> установили, что применение в качестве катализаторов реакции сополимеризации β-пропиолактона с окисью пропилена, металлалкилов кадмия, цинка или алюминия и в качестве сокатализаторов — кислорода, воды или спирта (т. е. катализитических систем, являющихся достаточно эффективными для гомополимеризации β-пропиолактона<sup>78</sup> и окиси пропилена<sup>79</sup>), не приводят к образованию сополимера. Такие катализитические системы, как эфират трехфтористого бора и триэтилалюминий с добавками воды также оказались неэффективными<sup>49</sup>. Сополимер β-пропиолактона и окиси пропилена удалось получить лишь в присутствии триизопропилата алюминия, но с очень небольшим (до 5%) содержанием звеньев окиси пропилена<sup>49</sup>.

Чердрон и Охзе<sup>50</sup> также получили отрицательные результаты при использовании в качестве катализаторов этой сополимеризации алюминийорганических соединений и эфирата трехфтористого бора.

ТАБЛИЦА 2

## Сополимеризация циклических соединений

Сомономеры	Тип катализатора		Ссылки на литературу
	анионный	катионный	
<b>β-Пропиолактон —</b>			
— окись пропилена	Триизопропилат алюминия	—	49
— эпихлоргидрин	Триэтилалюминий	Эфират $\text{BF}_3$	49, 50
— окись стирола	То же	То же	50
— бутадиенмонооксид	» »	» »	50
— изопропенилмонооксид	» »	» »	50
— аллилглициловый эфир	» »	» »	50
— винилциклогексенмонооксид	» »	» »	50
— триоксан	—	» »	50
— 3,3-бис (хлорметил)-оксациклобутан	Триэтилалюминий — вода	» »	52—54
— тетрагидрофуран	То же	» »	49
— этиленимин	Триэтиламин	Эфират $\text{BF}_3$ , четыреххлористое олово	55, 56
— N-карбоксиангидрид <i>d</i> , <i>l</i> -валина	Пиридин, метилат натрия	—	57, 58
— фениловый эфир этиленгликольфосфористой кислоты	Третичные амины, алкоголяты щелочных металлов	—	59
<b>β, β-Диметил-β-пропиолактон —</b>	—	Эфират $\text{BF}_3$	54
— 3,3-бис (хлорметил)-оксациклобутан	—	То же	54
<b>β-Метил-β-пропиолактон —</b>	—	» »	54
— 3,3-бис (хлорметил)-оксациклобутан	—	» »	54
<b>α-Метил-β-пропиолактон —</b>	—	» »	54
— 3,3-бис (хлорметил)-оксациклобутан	—	» »	54
<b>αα-Диметил-β-пропиолактон —</b>	—	» »	54
— 3,3-бис (хлорметил)-оксациклобутан	—	» »	54
<b>γ-Бутиrolактон —</b>	—	» »	60
— триоксан	Триэтиламин	Эфират $\text{BF}_3$ , четыреххлористое олово	55
— этиленимин	—	—	—
<b>δ-Валеролактон —</b>			
— окись пропилена	Триэтилалюминий	Эфират $\text{BF}_3$	50
— окись стирола	То же	То же	50
<b>ε-Капролактон —</b>			
— этиленимин	Триэтиламин	Эфират $\text{BF}_3$ , четыреххлористое олово	55
— ε-капролактам	Триизобутилалюминий, натрий	—	61
<b>Этиленимин —</b>			
— этиленкарбонат *	—	—	62
— сукцинимид *	—	—	63
— глутаримид	—	Эфират $\text{BF}_3$	63
— фталимид	—	То же	63
— окись пропилена	—	» »	64—66
<b>1,2-Пропиленимин —</b>			
— сукцинимид	—	» »	63
<b>N-Бутилэтilenimin —</b>			
— фталевый ангидрид *	—	—	67

\* Без катализатора.

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

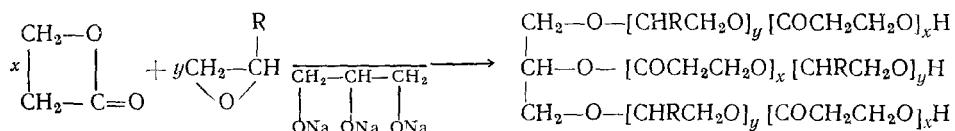
Сомономеры	Тип катализатора		Ссылки на литературу
	анионный	катионный	
<b>N-Циклогексилэтиленимиин</b> — — фталевый ангидрид *	—	—	67
<b>Янтарный ангидрид</b> — — 3-фенил-оксазолидинон-2	Хлористый литий, бензонитрил, тетраэтиламмоний хлорид	p-Толуолсульфокислота, янтарная кислота, четыреххлористый титан	68
— 3-фенил-5-феноксиметил-оксазолидинон-2	То же	То же	68
— 3,5-дифенил-оксазолидинон-2	» »	» »	68
<b>Фталевый ангидрид</b> — — окись этилена	Бензилдиметиламин	—	69
— окись пропилена	Бутиллитий, этилмагнийбромид, диэтилмагний, диэтилцинк, диэтилкадмий	—	70
— эпихлоргидрин	Бензилдиметиламин	—	69
— окись циклогексена	То же	—	69
— аллилглицидиловый эфир	» »	—	69
— 3-фенил-оксазолидинон-2	Хлористый литий, бензонитрил, тетраэтиламмоний хлорид	p-Толуолсульфокислота, янтарная кислота, четыреххлористый титан	68
— 3-фенил-5-феноксиметил-оксазолидинон-2	То же	То же	68
— 3-дифенил-оксазолидинон-2	» »	» »	68
<b>Тетрахлорфталевый ангидрид</b> — — бутилглицидиловый эфир	—	Хлористый цинк	71
<b>Смесь малеинового и фталевого ангидрида</b> — — окись пропилена	Тетраметиленаммоний — бромид, хлористый литий	—	72
<b>Пиромеллитовый ангидрид</b> — — эпихлоргидрин	Триэтилалюминий, хлористый литий, ди-метилбензиламин	—	73
— фенилглицидиловый эфир	То же	—	73
— 3,3-бис (хлорметил)-оксациклообутан	» »	—	73
<b>3-фенил-Д<sup>4</sup>-тетрагидрофталевый ангидрид</b> — — окись пропилена	Диэтилцинк-(+) борнеол	—	74
<b>Окись пропилена</b> — — пропиленсульфид	Гидроокиси щелочных металлов	—	75
— бутиленсульфид	—	Комплексы окиси пропилена с хлоридами железа	76
— N-карбоксиангидрид d, l-аланина	Триэтилалюминий, диэтилцинк, диэтилцинк — вода (спирт), триэтилалюминий — вода, триизопропил алюминия, метилат натрия и диэтиламин	—	77

Таким образом, видно, что сополимеризация  $\beta$ -пропиолактона с окисью пропилена в присутствии указанных выше катализаторов или вообще не имеет места или протекает с большим трудом.

В отличие от окиси пропилена другие эпоксисоединения (эпихлоргидрин, окись стирола) значительно легче вступают в сополимеризацию с  $\beta$ -пропиолактоном. Сополимеризация  $\beta$ -пропиолактона с эпихлоргидрином<sup>49, 50</sup> и окисью стирола<sup>50</sup> легко протекает в присутствии триэтилалюминия, однако эфират трехфтористого бора и триизопропилат алюминия оказались неэффективными катализаторами при сополимеризации эпихлоргидрина с  $\beta$ -пропиолактоном<sup>49</sup>.

В отличие от  $\beta$ -пропиолактонов  $\delta$ -валеролактон сравнительно легко вступает в сополимеризацию с окисями пропилена и стирола в присутствии триэтилалюминия или эфирата трехфтористого бора.

Сополимеры лактонов с эпоксисоединениями, как правило, представляют собой твердые, кристаллические продукты с молекулярным весом в несколько десятков тысяч и с температурой плавления, более низкой, чем у соответствующих гомополимеров лактона. Однако использование при сополимеризации лактонов с эпоксисоединениями полифункциональных сокатализаторов типа многоосновных спиртов или их алкоголятов приводит к образованию разветвленных жидких сополимеров с гидроксильными концевыми группами<sup>50</sup>, что открывает широкие возможности для модификации этих сополимеров при взаимодействии их с изоцианатами и другими соединениями.



Чердрон и Охзе<sup>50</sup> исследовали также сополимеризацию лактонов с эпоксисоединениями, содержащими ненасыщенные связи. В качестве таких эпоксисоединений были использованы бутадиенооксид, изопропенилмонооксид, аллилглицоловый эфир и винилциклогексенонооксид. Было установлено, что ненасыщенные эпоксисоединения, которые с трудом полимеризуются с раскрытием цикла, с трудом вступают и в реакцию сополимеризации с лактоном. К таким соединениям относятся первые три вышеназванные эпоксисоединения. Винилциклогексенонооксид, который сам легко полимеризуется, легко вступает и в реакцию сополимеризации с лактонами. Следует отметить, что выбор катализатора в значительной степени влияет на состав и свойства получающихся сополимеров. В присутствии эфирата трехфтористого бора образуются жидкие сополимеры  $\beta$ -пропиолактона с винилциклогексенонооксидом, обогащенные последним компонентом. Напротив, при сополимеризации этих же соединений в присутствии триэтилалюминия образуются твердые сополимеры, обогащенные остатками  $\beta$ -пропиолактона. Наличие в таких сополимерах двойных связей открывает возможность для их дальнейшей модификации. Проводя сополимеризацию ненасыщенного эпоксисоединения с лактоном в присутствии триэтилалюминия в среде, например, стирола, который не полимеризуется под влиянием триэтилалюминия без сокатализатора, удается осуществить процесс двухстадийной сополимеризации<sup>50</sup>. На первой стадии образуется сополимер лактона с ненасы-

щенным эпоксисоединением, а после добавления к реакционной смеси радикального инициатора происходит сополимеризация стирола с сополимером.

Тогда, Саегуса и Фурукава<sup>52, 53</sup> изучали сополимеризацию  $\beta$ -пропиолактона с 3,3-бис-(хлорметил) оксациклогексаном в присутствии каталитических систем «триэтилалюминий — вода» и эфирата трехфтористого бора. В обоих случаях получались сополимеры, нерастворимые в хлороформе. Образование сополимера подтверждено данными ИК спектроскопии. С увеличением содержания лактона в исходной смеси степень превращения и доля фракции, нерастворимой в хлороформе, уменьшается. При содержании в исходной смеси 75 мол. % 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклогексана образуется только гомополимер оксетана. Состав сополимера в значительной степени зависит от типа применяемого при сополимеризации катализатора. Сополимеры, получаемые в присутствии триэтилалюминия и воды, содержат больше звеньев лактона, чем в случае использования эфирата трехфтористого бора.

Цуда, Симидзу и Ямасита<sup>54</sup> исследовали влияние заместителей на реакционную способность лактонов при катионной сополимеризации с 3,3-бис(хлорметил)-оксациклогексаном. Активность исследованных лактонов, найденная по составу сополимеров, убывает в следующем ряду:  $\beta,\beta$ -диметил- $\beta$ -пропиолактон  $\gg \beta$ -метил- $\beta$ -пропиолактон  $> \beta$ -пропиолактон  $> \alpha$ -метил- $\beta$ -пропиолактон  $> \alpha,\beta$ -диметил- $\beta$ -пропиолактон. Авторы<sup>54</sup> считают, что при полимеризации  $\beta$ -лактонов связь C—O разрывается со стороны карбонильной группы за исключением случая  $\beta,\beta$ -диметилпропиолактона, в котором эта связь рвется со стороны алкильных групп.

Возможна также сополимеризация лактонов с тетрагидрофураном<sup>49</sup> и триоксаном<sup>60</sup>. Сополимеры тетрагидрофурана с  $\beta$ -пропиолактоном<sup>50</sup> получены в присутствии каталитической системы «триэтилалюминий — вода» в виде вязких жидкостей или смол. В присутствии эфирата  $\text{BF}_3$  осуществлена сополимеризация триоксана с  $\gamma$ -бутиrolактомом<sup>60</sup>.

В табл. 3 приведены константы сополимеризации лактонов и ряда циклических эфиров. Реакционная способность сополимеризующихся соединений, приведенных в табл. 3, зависит до некоторой степени от условий проведения сополимеризации: природы катализатора, температуры реакции т. п.

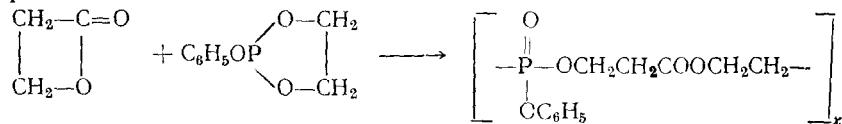
ТАБЛИЦА 3

Константы сополимеризации лактонов с некоторыми другими циклическими соединениями

Сополимеризующиеся мономеры <sub>1</sub>	2	Константы сополимеризации		Катализатор	Ссылки на литературу
		$r_1$	$r_2$		
$\beta$ -Пропиолактон	Окись стирола	15,0	$0,1 \pm 0,1$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	50
То же	Эпихлоргидрин	9,0	$0,2 \pm 0,1$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	50
»	Тетрагидрофуран	0,4	2,9	$\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	49
«	То же	0,1	5,5	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$	49
»	3,3-Бис(хлорметил) оксациклогексан	0,06	38	$\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (при 0°)	52, 53
»	То же	0,04	30	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (при 0°)	52, 53
»	»	0,05	16	$\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (при -50°)	52, 53
»	»	0,1	30	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (при -50°)	52, 53
$\gamma$ -Валеролактон	Эпихлоргидрин	5,3	$0,25 \pm 0,1$	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	50

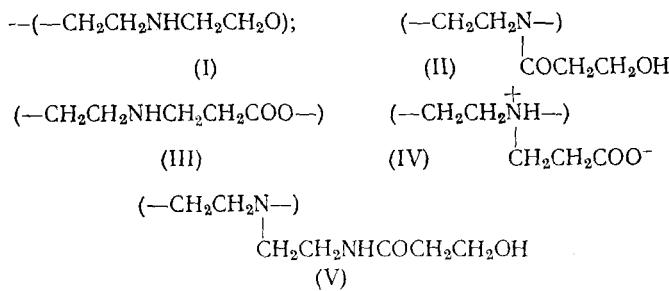
### б. Сополимеризация лактонов с другими циклическими соединениями

Кроме сополимеризации лактонов с циклическими эфирами известны случаи сополимеризации их с некоторыми другими циклическими соединениями. Интересен процесс сополимеризации лактонов с циклическими фосфитами<sup>59</sup>:

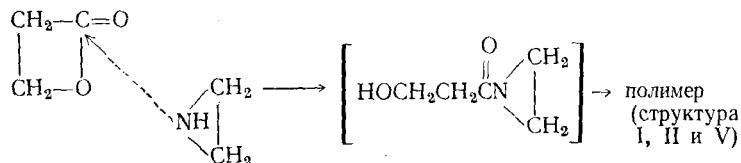


при котором образуется твердый, белого цвета полимер с т. пл. 160°. Реакция легко протекает при нагревании ( $\geq 150^\circ$ ) или же при обычной температуре в присутствии основных катализаторов (третичных аминов, амидов, алкоголятов щелочных металлов и др.).

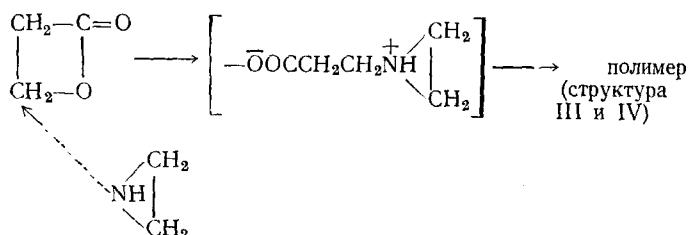
Несколько работ посвящено изучению процесса сополимеризации лактонов с азиридинами<sup>55, 56</sup>. Сополимеризация  $\beta$ -пропиолактона,  $\gamma$ -бутиrolактона и  $\epsilon$ -капролактона с этиленимином катализируется такими соединениями, как эфират трехфтористого бора, четыреххлористое олово, триэтиламин, цианистый натрий и хлористая ртуть<sup>55</sup>. Во всех случаях были получены полимеры с невысоким молекулярным весом. С увеличением диэлектрической постоянной растворителя, в котором проводилась сополимеризация, увеличивается выход сополимера. Интересно отметить, что этиленимин и  $\beta$ -пропиолактон активируют друг друга в реакции сополимеризации, и она может протекать без применения катализаторов<sup>56</sup>. Структура образующегося сополимера в значительной степени зависит от диэлектрической постоянной растворителя и не зависит от типа применяемого катализатора<sup>55, 56</sup>. На основании данных ИК спектроскопии авторы полагают, что в процессе синтеза сополимера  $\beta$ -пропиолактона и этиленимина возможно образование нескольких различных структур:



Образование той или иной структуры сополимера связано с местом размыкания цикла, что, в свою очередь, в значительной мере определяется полярностью применяемого в реакции растворителя. Роль растворителя в изменении места раскрытия цикла совершенно не ясна, но может быть связана с изменением распределения электронной плотности мономера при присоединении полярного растворителя к карбонильному углероду лактона. В неполярных растворителях карбонильный углерод лактона, вероятно, атакуется азотным атомом этиленамина:



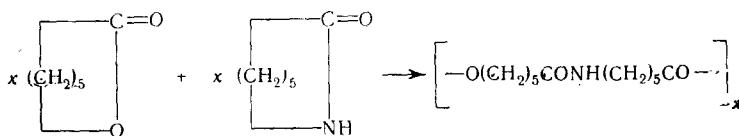
и в этом случае образуется сополимер, имеющий структуру (I), (II) или (V). В полярных же растворителях этиленимин, возможно, атакует  $\beta$ -углеродный атом лактона:



и в этом случае образуются сополимеры со структурой (III) и (IV).

Дермер и Амес<sup>57, 58</sup> осуществляли сополимеризацию  $\beta$ -пропиолактона с N-карбокси-ангиридом-*d,l*-валина в смеси анизола с бензолом в присутствии пиридина и получили сополимер с невысоким молекулярным весом ( $\sim 1150$ ) в виде белого порошка с т. разм. 20°. При сополимеризации этих же реагентов в присутствии метилата натрия удалось несколько повысить как молекулярный вес ( $\sim 3550$ ), так и температуру размягчения образующегося сополимера (85°)<sup>57</sup>.

Интересен способ получения полиамидоэфиров, заключающийся в сополимеризации  $\epsilon$ -капролактона с  $\epsilon$ -капролактамом в присутствии триизобутилалюминия или натрия в качестве катализаторов<sup>61</sup>:

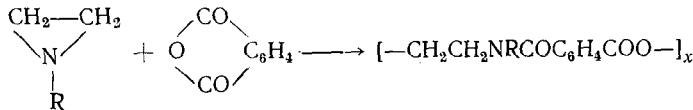


Таким образом, лактоны способны образовывать сополимеры с рядом циклических соединений, причем в настоящее время наиболее подробно изучена сополимеризация лактонов с циклическими кислородсодержащими соединениями.

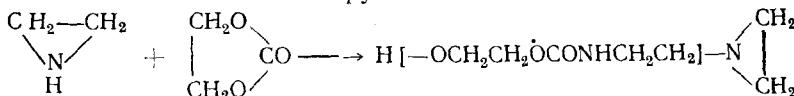
## 2. Сополимеризация азиридинов

Сополимеризация азиридина с лактонами была описана в предыдущем разделе<sup>55, 56</sup>. Помимо этого известны примеры сополимеризации азиридинов с некоторыми другими циклическими соединениями.

При сополимеризации N-замещенных азиридинов (N-бутилэтиленимина, N-циклогексилэтиленамина) с ангидридами двухосновных кислот образуются N-замещенные полиамидоэфиры<sup>67</sup>:



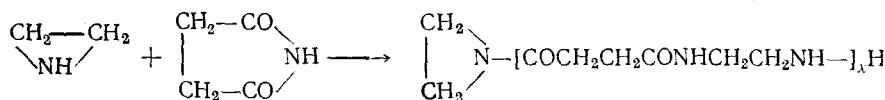
Сополимеризация азиридинов с циклическими карбонатами приводит к образованию высокомолекулярных полиуретанов с концевыми гидроксильными и алкилиминными группами:



При сополимеризации этиленимина с этиленкарбонатом получены сополимеры со степенью полимеризации до 2000<sup>62</sup>.

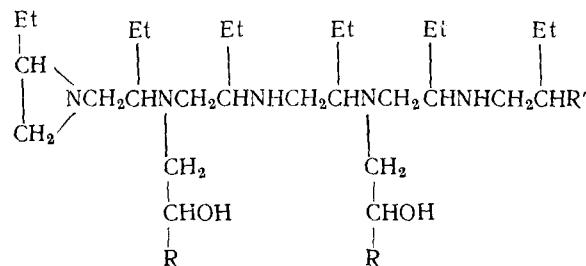
В обоих вышеописанных случаях сополимеризацию проводили путем нагревания исходных мономеров без применения каких-либо катализаторов.

Интересной реакцией является и сополимеризация азиридинов с циклическими имидами, приводящая к образованию кристаллических полиамидов<sup>63</sup>. Так, этиленимин и сукцинимид при сополимеризации образуют полиамид с т. пл. ~300°:



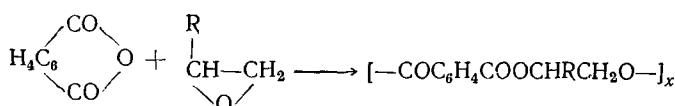
Эта реакция особенно легко протекает с малыми циклами и представляет собой интересный метод получения полиамидов с короткими метиленовыми цепями. Соответствующие кристаллические полиамиды были получены при сополимеризации следующих систем мономеров: 1,2-пропиленимин — сукцинимид, этиленимин — глутаримид, этиленимин — фталимид. Реакционная способность имидов в реакции сополимеризации с этиленимином уменьшается в следующем порядке: маленимид > фталимид > сукцинимид > глутаримид > N-метилсукцинимид<sup>63</sup>. Сополимеризацию азиридинов с имидами можно проводить как в присутствии катализаторов, так и без них путем нагревания исходных мономеров. Присутствие эфирата  $\text{BF}_3$ , используемого в качестве катализатора сополимеризации азиридинов с циклическими имидами, способствует образованию сополимера, обогащенного звеньями азиридина, в то время как добавление триэтиламина не влияет на состав сополимера<sup>63</sup>.

Описан процесс сополимеризации азиридинов с окисями олефинов<sup>64, 80, 81</sup>. Однако, как то следует из работы Овербергера и Тобкера<sup>65</sup>, продукты сополимеризации азиридинов с окисями олефинов обладают сложным строением. В этой работе, при сополимеризации 1,2-бутиленамина с 1,2-эпоксидами в качестве катализатора использовались соединения типа кислот Льюиса. В присутствии наиболее активного катализатора — эфирата  $\text{BF}_3$  образуются сополимеры с полииминной структурой, в которой аминные группы  $\beta$ -оксиалкилированы 1,2-эпоксидами. В исследованных условиях сополимеризации имин более активен, чем эпоксиноединение. По-видимому, полииминная цепь вырастает до значительной длины прежде, чем в нее включаются звенья окиси олефина. Авторы полагают, что на первых стадиях сополимеризации в основном происходит образование комплексов катализатора с иминными остатками полимера, в результате чего катализатор не может вызывать полимеризацию эпоксида. Сополимеру бутилимина и эпоксидодекана авторы приписывают следующую структуру:



### 3. Сополимеризация ангидридов

Сравнительно хорошо изучена сополимеризация ангидридов дикарбоновых кислот с окисями олефинов, приводящая к образованию полиэфиров:



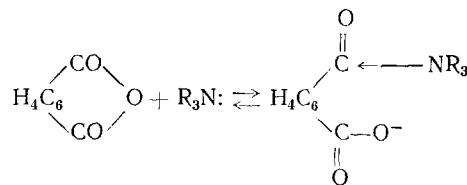
Фиш и Гофман<sup>82-84</sup> установили, что при сополимеризации эпоксидов с ангидридами, в отсутствие катализаторов частично происходит гомополимеризация эпоксидов. С целью уменьшения гомополимеризации и более полного протекания сополимеризации соотношение ангидрида к эпоксисоединениям должно составлять 0,85 : 1<sup>84, 85</sup>.

Использование катализаторов способствует образованию сложных полиэфиров. Фишером<sup>69</sup> было показано, что реакция полиэтерификации ангидридов двухосновных кислот с эпоксидами в присутствии третичных аминов в качестве катализаторов протекает на 98—99% и молекулярный вес образующихся полимеров достигает ~18 500. Свойства полиэфиров зависят от строения исходных веществ. При сополимеризации окиси этилена с различными ангидридами получаются высококристаллические полимеры, которые, в зависимости от строения ангидрида, плавятся в интервале 110—165°.

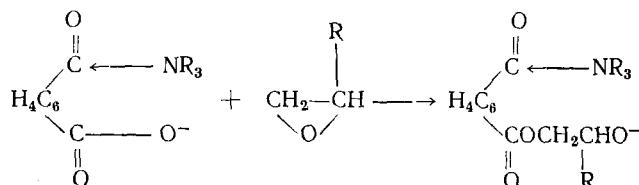
Сополимеризация окиси циклогексена с ангидридами приводит к образованию полиэфиров с т. пл. выше 100°. При сополимеризации эпоксисоединений с малеиновым ангидридом получаются структурированные полиэфиры<sup>71</sup>.

Фишер<sup>69</sup> предложил следующий механизм образования полиэфиров при сополимеризации ангидридов с эпоксисоединениями в присутствии аминных катализаторов:

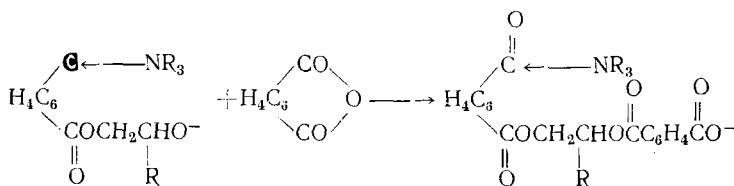
1. Активация ангидрида амином с образованием карбоксильного аниона:



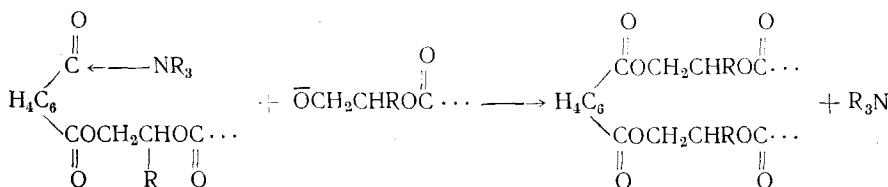
2. Реакция образовавшегося карбоксильного аниона с эпоксидом с образованием алкохильного аниона:



3. Реакция алкооксильного аниона с ангидридом:

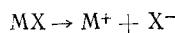


Кроме того рост полимерной цепи возможен и при замещении амина алкооксильноым ионом:

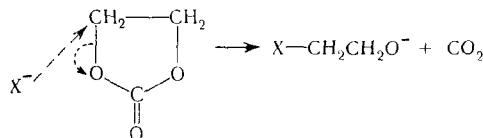


Для получения полиэфиров сополимеризацией циклических соединений можно вместо эпоксидов применять эфиры двухатомных спиртов и угольной или сернистой кислоты, имеющие циклическое строение и переходящие при высоких температурах в эпоксисоединения с выделением CO или SO<sub>2</sub><sup>86, 87</sup>. Синтез полиэфиров в этом случае легко осуществляется в присутствии различных катализаторов (окислы металлов, бромистый тетраэтиламмоний, хлорид лития, щелочные соли органических и неорганических кислот). Швенк с сотр.<sup>86</sup> получили этим методом полиэфиры с молекулярным весом до 90 000. Возрастание скорости сополимеризации с увеличением полярности реакционной среды при различных концентрациях мономеров, а также тот факт, что анионы инициатора включаются при сополимеризации в макромолекулы полиэфира и, наконец, обрыв растущей цепи веществами, содержащими атомы активного водорода, указывают на анионный механизм сополимеризации<sup>87</sup>. Механизм образования полиэфиров при сополимеризации ангидридов дикарбоновых кислот с циклическими карбонатами в присутствии солей типа MX Швенк и др.<sup>86</sup> представляют следующим образом:

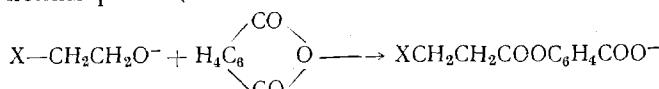
1. Инициирование



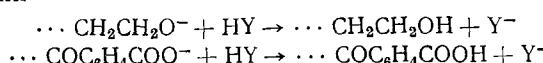
где MX — щелочная соль органической или неорганической кислоты;



2. Рост полимерной цепи



3. Обрыв цепи



где  $\text{HY}$  — соединение типа фталевой кислоты, гликоля или воды,  $\text{Y}^- = \text{HO}^-, \text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-, \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ .

Активными катализаторами реакции взаимодействия эпоксисоединений с ангидридами являются металлоорганические соединения, например,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{MgBr}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$ <sup>70</sup>. В присутствии диэтилцинка сополимеризация окиси пропилена с ангидридами протекает при относительно низких температурах ( $\sim 30^\circ$ ). На основании данных ИК спектроскопии и элементарного анализа установлено, что сополимер, полученный при сополимеризации окиси пропилена и фталевого ангидрида, представляет собой сложный полиэфир со структурной формулой  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COO}-]_n$ <sup>70</sup>.

Ненасыщенные полиэфиры получают при сополимеризации смеси малеинового и фталевого ангидрида с окисью пропилена в присутствии тетраметиленаммонийбромида или хлорида лития. Образующийся полиэфир содержит ненасыщенные связи и способен к химической модификации, например, его сополимеризуют со стиролом<sup>72</sup>.

Сополимеризация пиromеллитового ангидрида с фенилглицидиловым эфиром приводит к образованию лестничного полимера, в котором две полиэфирные цепи связаны мостиками тетразамещенного бензольного кольца. Сополимеризацию проводили в диоксане в присутствии диметилбензиламина, хлористого лития, ацетата натрия, фталата натрия и триэтилалюминия. Наиболее эффективен первый катализатор. При проведении сополимеризации в разбавленных растворах образуется растворимый полиэфир. Судя по результатам ИК спектроскопии, полиэфир не содержит ангидридных групп, однако результаты гидролиза этого полиэфира показывают, что отношение ангидридных звеньев к эпоксидным  $> 2,0$ , т. е. что в полимере имеются также и эфирные звенья<sup>73</sup>.

Изучена также сополимеризация пиromеллитового ангидрида с эпихлоргидрином и 3,3-бис(хлорметил)-оксетаном<sup>73</sup>.

Применение асимметрической каталитической системы при сополимеризации окисей с ангидридами позволит получить из оптически неактивных мономеров оптически активные сополимеры. Так, при сополимеризации *d*, *l*-окиси пропилена с оптически неактивным 3-фенил- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевым ангидридом в присутствии системы диэтилцинк — (+)борнеол был получен полиэфир, обладающий правым вращением в хлороформе ( $70^\circ$ )<sup>74</sup>.

Разветвленные термопластичные полиэфиры образуются при сополимеризации ангидридов дикарбоновых кислот и эпоксисоединений в присутствии пентаэритрита<sup>88</sup>.

#### 4. Другие случаи сополимеризации

Выше уже было отмечено, что эпоксисоединения способны вступать в реакцию сополимеризации с рядом других циклических мономеров (лактонами, ангидридами, азиридинами), образуя сополимеры различных типов.

Кроме этого, имеется несколько патентов, посвященных сополимеризации окисей олефинов с сульфидами олефинов. В качестве катализаторов предлагаются гидроокиси щелочных металлов<sup>75</sup> и соли  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  в виде комплексов с мономерным эпоксидом<sup>77</sup> ( $2\text{FeCl}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ). В первом случае образуются сополимеры с невысоким молекулярным весом (200–1500), представляющие собой либо подвижные жидкости, либо масла. Такие сополимеры обладают повышенной стабильностью к окислению и их рекомендуют использовать в качестве смазывающих масел. В присутствии катализаторов второго типа

проведена сополимеризация окиси пропилена с сульфидами стирола, 1,2-бутена и пропилена. Получены сополимеры с высоким молекулярным весом (до 100 000), способные образовывать пленки, устойчивые к действию света и тепла (в отсутствие стабилизаторов) и обладающие относительно высокой прочностью (прочность при растяжении 385 кг/см<sup>2</sup>).

Цурута с сотр.<sup>77</sup> осуществил сополимеризацию окиси пропилена с N-карбоксиангидридом *d*, *l*-аланина. Эффективными катализаторами такой сополимеризации являются диэтилцинк и триэтилалюминий. Присутствие сокатализаторов (воды или спирта) снижает выход сополимера. Главная цепь полученного сополимера содержит, по-видимому, эфирные, сложноэфирные и амидные группы, а также уретановые группировки.

\* \* \*

В настоящее время можно считать, что полимеризоваться, вообще говоря, могут все гетероциклы, имеющие достаточно полярные связи, или же связи, способные в тех или иных условиях к поляризации. В случае углеродных циклов основную роль играют термодинамические факторы.

Однако условия полимеризации еще далеко не всегда найдены, и не все циклы удалось заполимеризовать.

Еще большие трудности наблюдаются при сополимеризации. Даже для соединений одного типа способность к полимеризации может существенно различаться, что будет затруднять сополимеризацию. В случае же разнотипных мономеров подыскание условий сополимеризации представляет часто значительные трудности.

Среди проблем, возникающих при сополимеризации циклических соединений, особенно существенны в настоящее время следующие.

Очень часто молекулярный вес сополимеров ниже чем соответствующих гомополимеров. Это может быть связано с различием в реакционной способности сополимеризующихся соединений, в результате чего выбранные условия реакции оказываются не совсем подходящими для обоих мономеров. Условия реакции могут быть слишком мягкими для успешной полимеризации одного из компонентов, либо слишком жесткими, в результате чего один из мономеров будет разлагаться на вещества, ингибирующие полимеризацию. Таким образом, выбор условий проведения процесса имеет очень большое значение. При подборе условий сополимеризации необходимо стремиться, чтобы они как можно меньше отличались от условий полимеризации отдельных мономеров. Поэтому на первом плане здесь находятся вопросы катализа.

Кроме того большие затруднения представляют часто само доказательство образования сополимеров. При сополимеризации мономеров различной химической природы, в отличие от сополимеризации винильных соединений, установление факта образования сополимеров особенно важно, так как в этом случае легко происходит гомополимеризация того или другого мономера.

Большой интерес при сополимеризации циклов, как и в случае других соединений, представляет вопрос получения блок-сополимеров, особенно регулярной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Merten, Пат. ФРГ 1083055 (1960); С. А., 55, 14998d (1961).
2. Англ. пат. 867461 (1961). С. А., 56, 24124b (1961).
3. Y. Minoura, M. Mintop, Polymer Previews, 2, 222 (1966).
4. A. E. Gurgiolo, Англ. пат. 956215 (1964); РЖХим., 1965, 24c228п.
5. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Высокомол. соед., 5, 28 (1963).

6. Р. Я. Парникис, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Я. А. Сурна, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1964, 293.
7. W. Kern, H. Cherdron, V. Jaacks, Angew. Chem., 73, 177 (1961).
8. W. Kern, V. Jaacks, J. Polymer Sci., 48, 399 (1966).
9. L. Hohr, H. Cherdron, W. Kern, Makromol. Chem., 52, 59 (1962).
10. R. J. Kray, Ch. A. DeFazio, Ам. пат. 3087913 (1963); РЖХим., 1962, 9d192п.
11. K. Gutweiler, K. Kullmar, E. Fisher, Пат. ФРГ 1145793 (1963); РЖХим., 1964, 14c217n.
12. Англ. пат. 866323 (1961); C., 133, 15722 (1962).
13. M. Okada, Yu. Yamashita, I. Imi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Sect., 68, 364, A19 (1965); РЖХим., 1966, 2c78.
14. M. Goodman, A. Abe, J. Polymer Sci., A2, 3471 (1964).
15. T. Tsuda, T. Shimizu, Yu. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Sect., 67, 2145 (1964).
16. T. Tsuda, Ya. Yamashita, Makromolek. Chem., 86, 304 (1965).
17. T. Tsuruta, R. Fujio, Там же, 64, 219 (1963).
18. S. Okamura, K. Hayashi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 64, 740 (1962).
19. Y. Shimosaka, T. Tsuruta F. Furukawa, Там же, 66, 1498 (1963).
20. T. Shiota, Yu. Hiraki, Yu. Goto и др., Chem. High Polymer., 22, 252 (1965).
21. D. H. Richards, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 55, 1644 (1959).
22. G. Finaz, P. Rempp, T. Parrot, Bull. Soc. Chim. France, 2, 262 (1962).
23. F. Furukawa, T. Saegusa, N. Mise, Makromolek. Chem., 38, 244 (1960).
24. C. Walling, Free Radicals in Solution, J. Wiley & Sons, Inc. N. Y., 1957.
25. D. E. Applequist, G. F. Fanta, B. W. Henrikson, J. Am. Chem. Soc., 82, 2368 (1960).
26. R. J. Gritter, J. Org. Chem., 26, 282 (1961).
27. J. G. Pritchard, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., 78, 2667 (1956).
28. D. D. Coffman, Ам. пат. 2516960 (1950); C. A., 45, 1814 (1951).
29. A. N. Sachanep, Ам. пат. 2486441 (1949); C. A., 44, 1692 (1950).
30. G. W. Stanton, C. E. Lowry, Ам. пат. 2556048 (1951), C. A., 45, 7819 (1951).
31. Ф. Г. Пономарев, А. Ф. Горейский, В. П. Шаталов, ЖПХ, 33, 254 (1960).
32. M. A. McCall, H. W. Coover, Ам. пат. 2856376 (1958); РЖХим., 1961, 4п134.
33. Ам. пат. 2895658 (1958); РЖХим., 1959, 15642.
34. M. Naertschein, T. M. Lesser, J. Am. Chem. Soc., 78, 676 (1956).
35. L. A. Errede, J. Polymer Sci., 49, 253 (1961).
36. T. Takahashi, Yu. Yamashita, T. Miyakawa, Bull. Govt. Industr. Res. Inst. Osaka, 15, 263 (1964); РЖХим., 1965, 23c107.
37. T. Takahashi, Yu. Yamashita, Bull. Govt. Ind. Res. Inst. Osaka, 16, 144 (1965); РЖХим., 1966, 22c119.
38. Ам. пат. 6507223 (1965); C. A., 64, 160131 (1966).
39. M. Okada, Yu. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 69, 506 (1966).
40. J. Furukawa, T. Tsuruta, Yu. Simosaka, Японск. пат. 14822 (1964); РЖХим., 1966, 24c255n.
41. А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, И. В. Майборода, О. П. Рохачевская, Высокомол. соед., 5, 206 (1963).
42. О. П. Рохачевская, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Там же, 7, 1092 (1965).
43. S. M. Glickman, E. S. Miller, Ам. пат. 3016367 (1962); 1963, 10194.
44. J. Sebenda, P. Cefelin, D. Doskocilova, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 29, 1138 (1964).
45. R. M. Hedrick, E. H. Mottus, T. M. Butler, Ам. пат. 3120503 (1964); РЖХим., 1965, 13C254 n.
46. Yu. Yamashita, T. Tsuda, J. Ishikawa, T. Himidzu, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 66, 1493 (1963).
47. K. Tawa, Y. Numata, T. Saegusa, F. Furukawa, Makromol. Chem., 77, 220 (1964).
48. Дж. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей. «Мир», М., 1965, стр. 375.
49. K. Toda, T. Saegusa, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 66, A95, 1501 (1963); РЖХим., 1964, 12C196.
50. H. Cherdron, H. Ohse, Makromol. Chem., 92, 213 (1966).
51. W. Kern, V. Jaacks, Пас. ФРГ 1190189 (1965); РЖХим., 1966, 27c293n.
52. K. Toda, T. Saegusa, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 66, 996 (1963); РЖХим., 1964, 7c157.
53. K. Toda, T. Saegusa, T. Furukawa, Makromol. Chem., 71, 71 (1964).

54. T. Tsuda, T. Simidsu, Yu. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 1661 (1964).
55. T. Kagiya, S. Narisawa, K. Manabe, K. Fukui, Там же, **68**, 1741 (1965).
56. T. Kagiya, S. Narisawa, K. Manabe, K. Fukui, J. Polymer Sci., **B3**, 617 (1965).
57. O. C. Dernier, W. A. Ames, Там же, **A3**, 4151 (1964).
58. O. C. Dernier, W. A. Ames, Proc. Oklahoma Acad. Sci., **44**, 102 (1964).
59. R. L. McConnel, H. W. Coover, Ам. пат. 3062788 (1962); РЖХим., 1965, 10c255н.
60. R. J. Kray, C. A. Defazio, Ам. пат. 3026999 (1962); С. А., **57**, 3638 (1962).
61. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. Б. Данилевская, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, ОХН, 1968, 637.
62. E. K. Drecksel, Ам. пат. 2824857 (1958); С. А., **52**, 10649i (1958).
63. T. Kagiua, Sh. Narisawa, K. Manabe, M. Kobata, J. Polymer Sci., **A1**, 2081 (1966).
64. I. Osiro, N. Opo, T. Agawa, S. Komori, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **68**, 2217 (1965); РЖХим., 1966, 22c134.
65. C. A. Overberger, M. Tobker, J. Polymer Sci., **A2**, 2481 (1964).
66. I. Osiro, K. Yamamoto, S. Fudamoto, T. Aagava, S. Komori, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **68**, 2121 (1965).
67. Англ. пат. 784059 (1957); С. А., **52**, 5134d (1958).
68. S. Burkhardt, K. Reichert, K. Намапп, J. Polymer Sci., **4A-1**, 1245 (1966).
69. R. F. Fisher, J. Polymer Sci., **44**, 155 (1960).
70. T. Tsuruta, K. Matsumura, S. Inoue, Makromol. Chem., **75**, 211 (1964).
71. З. Орделят, В. Дласк, Б. Краткий, Высокомол. соед., **5**, 11879 (1963).
72. H. G. Waddill, T. G. Milligan, W. Rappel, Ind. a. Eng. Chem. Prod. Res. and Developm., РЖХим., 1964, 20192.
73. K. Toda, T. Saegusa, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **68**, 1985 (1965); РЖХим., 1966, 13c120.
74. K. Matsumura, T. Tsuruta, Y. Terada, S. Inoue, Makromol. Chem., **81**, 258 (1965).
75. S. A. Ballard, R. C. Morris, Ам. пат. 2484370 (1949), С. А., **44**, 1256 (1950).
76. A. E. Gurgilo, Ам. пат. 3000865 (1961); РЖХим., 1962, 23n296.
77. T. Tsuruta, K. Matsura, S. Inoue, Makromol. Chem., **83**, 289 (1965).
78. S. Inoue, Y. Tomoi, T. Tsuruta, F. Furukawa, Там же, **48**, 229 (1964).
79. R. Sanata, T. Tsuruta, T. Saegusa, J. Furukawa, Там же, **40**, 64, (1960).
80. Англ. пат. 466344 (1937), С. А., **31**, 8072 (1937).
81. H. Ubrich, Герм. пат. 651797 (1937); С. А., **32**, 6864 (1938).
82. W. Fish, W. Hoffman, J. Polymer Sci., **12**, 497 (1954).
83. W. Fish, W. Hoffman, J. Koskikallio, J. Appl. Chem., **1956**, 429.
84. W. Fish, W. Hoffman, J. Koskikallio, Chem. a. Ind., **1956**, 756.
85. H. K. Weiss, Ind. Eng. Chem., **49**, 1089 (1957).
86. E. Schwenk, K. Gilbins, M. Roth, G. Benzing и др. Makromol. Chem., **51**, 53 (1962).
87. A. Hilt, T. Trivedi, K. Намапп, Там же, **89**, 177 (1965).
88. D. Hicks, J. Masters, Ам. пат. 3089863 (1963); РЖХим., 1965, 3c182н

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва