

УДК 547.922.2

АКТИВАТОРЫ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ

*Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. А. Котельников,
Т. В. Волкова*

Рассмотрено влияние строения активаторов на анионную полимеризацию лактамов. Предложена классификация активаторов с учетом химической природы образующихся активных центров и побочных продуктов взаимодействия. Дан подход к целенаправленному выбору активирующих соединений для регулирования скорости процесса полимеризации. Показана принципиальная возможность использования активаторов различной функциональности для варьирования структуры и свойств образующихся полiamидов. Приведены данные по модификации полiamидов с использованием макромолекулярных активаторов анионной полимеризации лактамов.

Библиография — 210 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1856
II. Механизм полимеризации	1857
III. Классификация активаторов	1859
IV. Влияние химической структуры активирующих соединений на их эффективность	1863
V. Влияние функциональности активаторов на молекулярную структуру образующихся полимеров	1871
VI. Макромолекулярные активаторы анионной полимеризации лактамов	1875

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди промышленных методов получения полiamидов полимеризация лактамов занимает видное место. Так, один из важнейших и широко распространенных представителей класса полiamидов — поликапроамид — получают в промышленных масштабах главным образом гидролитической полимеризацией ϵ -капролактама.

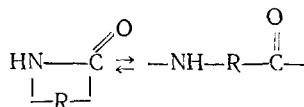
С установлением активирующего влияния на процесс анионной полимеризации лактамов имидных соединений, так называемых активаторов, полимеризация циклических амидов приобрела еще большее значение. Использование активаторов при анионной полимеризации лактамов привело к созданию практически нового метода получения полiamидов и изделий из них — анионной активированной полимеризации. Этот метод, значительно сокращая энергетические затраты, дает возможность получать изделия химическим формированием по схеме «мономер — готовое изделие». В связи с отсутствием стадии переработки в этом случае создается уникальная возможность получения крупногабаритных изделий различной конфигурации.

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных активирующими системам в анионной полимеризации лактамов. Систематизация накопленного материала, рассмотрению влияния химического строения соединений различной природы на их активирующую способность в процессе анионной полимеризации лактамов, рассмотрению возможности использования активаторов для регулирования

молекулярной структуры образующихся полiamидов и посвящен настоящий обзор.

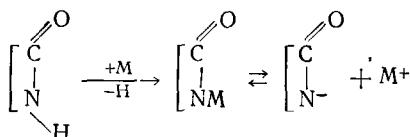
II. МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Способность к полимеризации лактамов различного строения определяется термодинамическими и кинетическими факторами. В настоящее время установлено, что раскрытие амидного цикла по месту гетеросвязи



является термодинамически выгодным процессом практически для всех известных незамещенных лактамов, хотя положение термодинамического равновесия для каждого мономера зависит от его химического строения¹. Возможность получения высокомолекулярного полимера определяется не только термодинамической, но и кинетической устойчивостью цикла, т. е. его реакционной способностью. Последняя зависит от целого ряда факторов, среди которых следует отметить: резонансную стабилизацию амидной связи лактамного цикла, конформацию макромолекул (наличие *цис*- и *транс*-изомеров), возможность образования межмолекулярных водородных связей, основность мономера¹⁻⁵. Кроме того, кинетика брутто-процесса полимеризации в значительной степени зависит от природы применяемой катализитической системы.

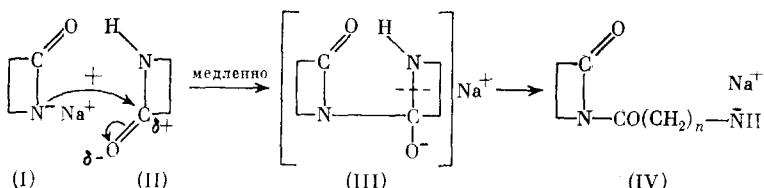
Являясь слабыми основаниями, лактамы при взаимодействии со щелочными металлами, гидридами, амидами щелочных и щелочноземельных металлов, металлоорганическими соединениями образуют соли:



Образующиеся при диссоциации солей анионы оказывают катализическое действие на полимеризацию лактамов.

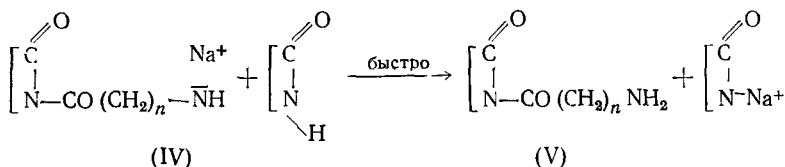
В настоящее время для процесса анионной полимеризации лактамов можно считать установленным следующий механизм⁵⁻¹⁵:

а) При нуклеофильной атаке анионом лактама (I) карбонильного атома углерода мономера (II) образуется промежуточный карбинолатный анион (III), который стабилизируется при раскрытии цикла с образованием N-аниона (IV):



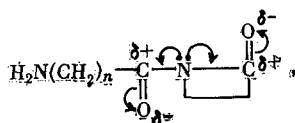
б) Анион первичного амина в противоположность аниону лактама не стабилизирован. Поэтому N-анион (IV) отличается высокой реакционной способностью и быстро реагирует с мономером, отрывая от него протон. Движущей силой этой реакции является заметная разница в

кислотности амино- и амидогрупп:



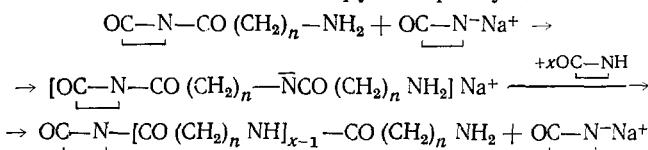
Образовавшийся имидный димер V (N-замещенный ациллактам) является соединением, активирующим рост цепи макромолекул.

Наличие в имидной структуре двух карбонильных групп, связанных с атомом азота, приводит к уменьшению резонансной стабилизации амидной связи лактамного цикла (имидная мезомерия)



что способствует значительному увеличению активности карбонильной группы циклического амида по отношению к нуклеофильному аниону лактама.

в) Рост цепи представляет собой реакцию между имидной молекулой и анионом лактама с последующим быстрым протонным обменом с мономером, причем при каждом акте присоединения происходит регенерация аниона и концевой имидной группы растущей полимерной цепи:



Полимеризация лактамов в присутствии щелочных катализаторов протекает с заметным индукционным периодом¹⁶ (рис. 1, кривая 1).

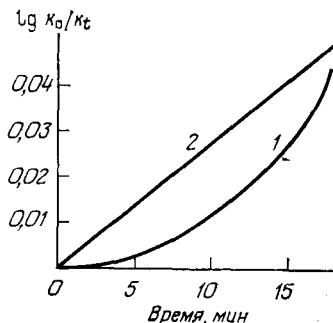
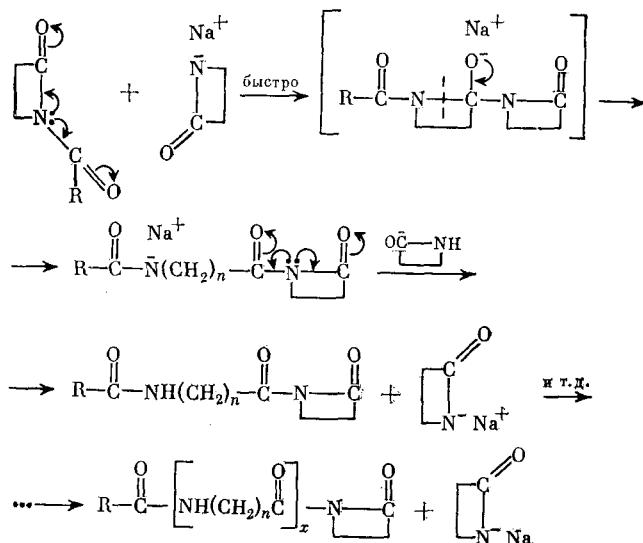


Рис. 1. Скорость анионной полимеризации ϵ -капролактама при $192,6^\circ$ в присутствии: 1 — 0,5 мол.% натриевой соли ϵ -капролактама; 2 — 0,5 мол.% натриевой соли ϵ -капролактама и 0,5 мол.% тетраацетилгексаметилендиамина¹⁶

Можно было предположить, что это связано с высокой энергией активации образования реакционноспособных соединений имидной структуры и что введение в реакционную систему таких соединений должно активировать процесс полимеризации. Эта гипотеза нашла подтверждение в работах Нея и Гроузера¹⁷, а затем Щебенды и Краличека^{16, 18}, показавших, что использование в качестве активаторов ациллактамов, хлорангидридов, простых и сложных эфиров — т. е. соединений, содержащих имидную структуру или способных образовывать ее при взаимо-

действии с лактамом или его анионом — устраниет индукционный период и заметно увеличивает скорость полимеризации лактамов (рис. 1, кривая 2).

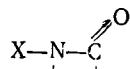
Таким образом, при анионной активированной полимеризации лактамов отпадает начальная самая медленная стадия — нуклеофильное присоединение аниона лактама к молекуле циклического амида. В этом случае полимеризация начинается сразу быстрым взаимодействием молекул активатора с анионом лактама, вслед за чем имеют место те же промежуточные реакции, что и при неактивированной полимеризации:



Как видно из приведенной схемы, анионная активированная полимеризация лактамов протекает как нуклеофильное полиприсоединение аниона лактама к эндоциклическому карбонильному атому углерода имида, образующегося на конце растущей макромолекулы. Одной из характерных особенностей анионной полимеризации лактамов является отсутствие элементарного акта обрыва цепи. Теоретически процесс ступенчатого присоединения аниона лактама к концевой имидной группе растущей макромолекулы может продолжаться до полного исчерпания мономера. Однако, как и в случае поликонденсационных процессов, этого не происходит из-за влияния ряда физических и химических факторов, к которым следует отнести: увеличение вязкости реакционной среды, достижение равновесия в системе мономер — полимер, падение каталитической активности. Изменение каталитической активности системы в процессе анионной полимеризации лактамов связано с многочисленными побочными реакциями, детальное рассмотрение которых представлено в прекрасном обзоре Шебенды⁷.

III. КЛАССИФИКАЦИЯ АКТИВАТОРОВ

Как следует из рассмотренного механизма анионной активированной полимеризации циклических амидов, активаторами процесса являются соединения общей формулы



где X — электроноакцепторный заместитель. Очевидно, что активирующую способность соединений такого типа будет зависеть от природы заместителя у атома азота. В табл. 1 приведена оценка электрофильности заместителей X, способных поляризовать амидную связь цикла. Анализируя данные табл. 1, следует отметить, что электроноакцепторные заместители действуют благодаря наличию положительного заряда на ключевом атоме (№№ 1, 2), либо вследствие отрицательных мезомерных и индукционных эффектов (№№ 3—9). В случае, когда заместителями являются галогены (№№ 10—13), алкилгалогениды (№ 14), сильный $-I$ -эффект частично компенсируется слабым $+M$ -эффектом. Оба эффекта комбинированно выражаются в виде числовых характеристик констант σ_n^+ Гаммета и σ^* Тафта.

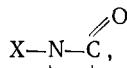
При сравнении дипольных моментов с константами Гаммета и Тафта нельзя не отметить общую тенденцию для всех приведенных в табл. 1

ТАБЛИЦА 1
Оценка электрофильности заместителей

№№ п. п.	Замести- тель R	Электронная формула	Эффект сопряжения	Дипольный момент в $C_6H_5R^{19}$	σ_n (за- меститель в бензольном ядре) ²⁰	σ_n (за- меститель в алифати- ческом ряду) ²⁰
1	$N(CH_3)_3$		$-I; -M; (+I_{CH_3})$	—	+0,859	1,90
2	NO_2		$-I; -M$	-4,03	+0,778	1,40
3	SO_2CH_3		$-I; -M; (+I_{CH_3})$	-4,44	+0,728	1,32
4	CN		$-I; -M$	-3,94	+0,628	1,30
5	$COCH_3$		$-I; -M$	-2,93	+0,516	0,60
6	$CO_2C_2H_5$		$-I; -M; (+I_{C_2H_5})$	-1,91	+0,522	0,71
7	COOH		$-I; -M$	—	+0,265	—
8	CHO		$-I; -M$	-2,75	+0,216	—
9	C_6H_5		$-I; -M$	—	+0,009	0,215
10	F		$-I; +M$	-1,57	+0,062	1,10
11	Cl		$-I; +M$	-1,57	+0,227	1,05
12	Br		$-I; +M$	-1,55	+0,232	1,00
13	I		$-I; +M$	-1,38	+0,276	0,85
14	CF_3		$-I; +M$	—	0,551	0,92

электрофильных заместителей: увеличение дипольного момента соответствует увеличению констант σ_a^+ и σ^* . Тот факт, что фтор, несмотря на больший отрицательный I -эффект, приводит к меньшему значению δ_a^+ , чем хлор, объясняется его сильным $+M$ -эффектом вследствие конъюгации с фенильным ядром. Как известно¹⁹, внешние $2p$ -орбитали элементов первых периодов периодической системы имеют приблизительно тот же размер, что и π -орбитали углерода с двойной связью. Это приводит к лучшему перекрыванию орбиталей, чем у более тяжелых заместителей (Cl, Br, I).

Следует подчеркнуть, что характеристики, использованные для оценки электрофильтности заместителей, относятся к замещению в ароматическом и алифатическом ряду. Однако отмеченная выше тенденция изменения электрофильтности заместителей, очевидно, сохранится и в ряду N-замещенных лактамов. Таким образом, можно считать, что целый ряд соединений общей формулы

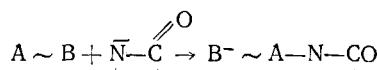


содержащих в качестве N-заместителей более сильные электрофилы (№№ 1—4, 14), чем ацил (№ 5), с электронной точки зрения являются эффективными центрами роста макромолекул при анионной полимеризации лактамов.

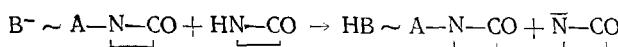
В настоящее время в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов предложено использовать широкий круг как органических, так и неорганических соединений (см. ниже табл. 2). Предпринято несколько попыток классификации активирующих соединений^{6, 21, 22}. Рассматривалось влияние структуры и электронного строения указанных соединений на их активирующую способность^{6, 22}. По способу действия в условиях анионной полимеризации лактамов было предложено подразделить активаторы на «прямые», обладающие собственной активирующей способностью, и «косвенные», которые взаимодействуют с лактамом или его солью с образованием активатора.

По данным авторов²², активирующие соединения типа $A \sim B$, где A и B — эффективные центры молекулы активатора, должны отвечать следующим требованиям:

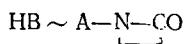
1) A должно быть достаточно электрофильным, чтобы присоединить анион лактама:



2) основность B должна быть достаточно большой, чтобы присоединить атом водорода, связанный с азотом лактамной молекулы и регенерировать тем самым анион лактама:



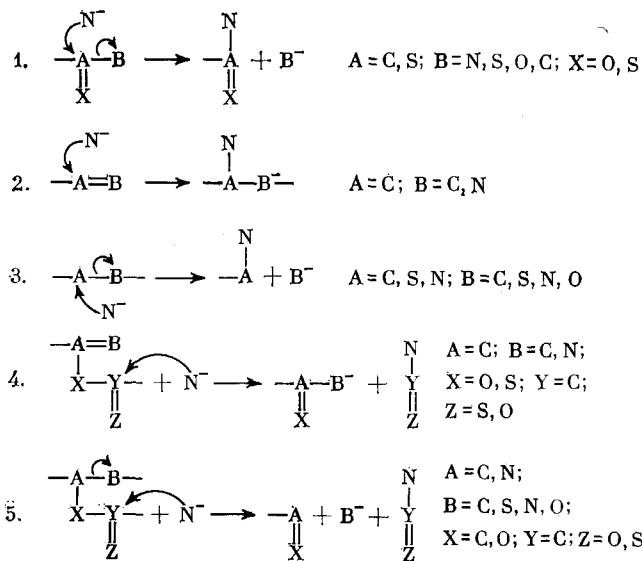
3) A должно содействовать расщеплению C—N-связи в промежуточном соединении



4) структура A должна быть стерически благоприятной для атаки анионом лактама.

Соединения, отвечающие приведенным выше требованиям, были подразделены на пять типов в соответствии с их структурой и типами ре-

акций, приводящих к их образованию²². Активные центры этих соединений схематично приведены ниже:



Строение многих известных типов активаторов (эфиры, N-алкилиамиды, лактоны и др.) укладывается в рамки данных требований. Кроме того, авторы²² проверили активирующую способность ряда других соединений, в частности разнообразных производных триазина и пиридинина, азлактоновых производных и других подобных соединений. За некоторым исключением, указанные соединения оказались активными в условиях анионной полимеризации лактамов. На основании полученных результатов авторы сделали вывод о возможности направленного синтеза активаторов с учетом указанных выше требований.

Однако следует отметить сложность восприятия предложенной авторами²² классификации активирующих соединений; далеко не все активаторы могут быть описаны предложенными схематическими уравнениями (например, цианамиды, CO, CO₂, галогениды и оксигалогениды серы и фосфора, дилактимовые эфиры, дикетоны и др.).

В основу классификации активирующих соединений, предложенной Стегличеком и др.²¹, положено их химическое строение:

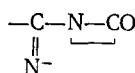
- 1) эфиры органических и неорганических кислот и лактоны;
- 2) ангидриды и галогенангидриды карбоновых кислот;
- 3) амиды, нитрилы и цианамиды карбоновых кислот;
- 4) карбодиимиды, изоцианаты, изотиоцианаты, мочевины, уретаны и гуаниды;
- 5) производные сульфо- и фосфорных кислот;
- 6) окислы и хлориды металлов (катализаторы Фриделя — Крафтса);
- 7) другие соединения, такие как фторпроизводные, органические перекиси, сероуглерод, ароматические нитросоединения, алифатические полигалогениды и др.

При таком разделении активаторов косвенного действия в один класс попадают соединения, которые при взаимодействии с лактамом или его щелочной солью образуют активирующие центры и побочные продукты (спирты, кислоты, амины и др.) различной химической природы. Так, например, объединенные в один класс амиды и нитрилы при взаимодействии с анионом лактама образуют различные по химическо-

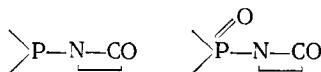
му строению активирующие соединения; изоцианаты при взаимодействии с лактамом не образуют никаких побочных продуктов, а уретаны, относящиеся, по данным²⁴, к тому же классу, дают спирты (см. табл. 2).

Нами предпринята попытка классификации активаторов с учетом химической природы образующихся активирующих групп и побочных продуктов взаимодействия. Таблица 2 охватывает известные из патентной литературы активаторы анионной полимеризации лактамов. Все соединения разбиты на семь классов. Каждый класс разделен на подгруппы вследствие некоторых различий в природе образующихся активных соединений внутри каждого класса. Так как невозможно однозначно указать механизм образования активных центров, в ряде случаев приведено несколько вариантов предполагаемого механизма.

Соединения, относящиеся к первому классу, являются активаторами прямого действия, не образующими никаких побочных продуктов, отравляющих каталитическую систему, и поэтому выделены отдельно. Соединения второго, третьего и четвертого классов образуют активные центры одинаковой ациллактамной структуры. Несмотря на это, эти соединения все же не объединены в один класс, так как образующиеся побочные продукты отличаются по своей химической природе. У соединений пятого класса образующаяся активная частица содержит группировку, в которой азот лактамного цикла связан с ненасыщенной системой:



Побочные продукты для соединений пятого класса не характерны. В шестой класс объединены фосфорсодержащие соединения, образующие при взаимодействии с лактамом или его анионом активные центры:



и дающие в качестве побочных продуктов кислоты. К седьмому классу отнесены окислы элементов VI группы, CO, CO₂, CS₂.

Таким образом, предложенная нами классификация активаторов учитывает не только природу образующегося активного центра, но и характер побочных продуктов, которые оказывают существенное влияние на скорость анионной полимеризации лактамов. Так, возникающие при образовании активирующих соединений спирты, амины, кислоты и другие продукты приводят к многочисленным побочным процессам, вызывающим отравление каталитической системы, среди которых следует отметить уменьшение щелочности системы, конденсацию образующихся альдегидов, аминолиз продуктов реакции и др.

IV. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Влияние химического строения активаторов на скорость анионной полимеризации лактамов в литературе рассмотрено главным образом на примере соединений ациллактамного типа. По современным представлениям^{6, 8-10}, в основном состоянии N-замещенного ациллактама свободная электронная пара атома азота лактамного цикла может вступать в резонансное взаимодействие с двумя соседними карбонильными

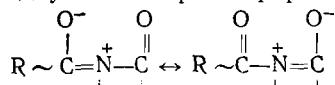
ТАБЛИЦА 2
Классификация активирующих соединений

№ № п.п.	Класс соединений	Ссылки	Предполагаемый механизм активирования
1	а) Имиды, карбамоиллактами, ациллактами б) Изоцианаты, изотиоцианаты	23—41 42—49	$R-N=C=O + \bar{N}-CO \rightarrow R\bar{N}-CO-N-CO$
2	а) Ангидриды и галогенангидриды карбоновых кислот б) Галогенированные линейные и циклические алканоны в) Органические перекиси	50—58 59 60	$R-COX + \bar{N}-CO \rightarrow RCO-N-CO+\bar{X}$ $Cl-\overset{ }{C}-CO-Cl + \bar{N}-CO \rightarrow Cl\overset{ }{C}CO-C\overset{ }{N}-CO+Cl-$ $Ar-COOOCO-Ar + \bar{N}-CO \rightarrow ArCOO-N-CO+\bar{O}CO-Ar$
3	а) Эфиры органических и неорганических кислот б) Лактоны, тиолактоны в) Уретаны	17, 60— 80 81—90 91	$R-COO-R_1 + \bar{N}-CO \rightarrow R-CO-N-CO+\bar{O}R_1$ $\overset{ }{COO(CH_2)_n} + \bar{N}-CO \rightarrow \overset{ }{O}(CH_2)_n-CO-N-CO$ $RNH-COOR_1 + \bar{N}-CO \rightarrow RNHCO-N-CO+\bar{O}R_1$
4	а) Амиды б) Мочевины, тиомочевины в) Карбонилимидазолы г) Кетоамиды	92—99 100—103 104, 105 106—108	$R-CO NR_2 + \bar{N}-CO \rightarrow R-CO-N-CO+\bar{N}R_2$ $RNHCONHR + \bar{N}-CO \rightarrow RNHCO-N-CO+\bar{N}HR$ $CH=CH=CHNCOR + \bar{N}-CO \rightarrow RCO-N-CO+CH=CH=CHN-$ $RCOR_1 R_2 CONHR + \bar{N}-CO \rightarrow RNHCO-N-CO+R_1 R_2 C=C(\bar{O})R$
5	а) Нитрилы, CN-лактами б) CN-галогениды в) Диалкиловые эфиры г) Цианамиды д) Карбодимиды, гуанины, имины, иминокарбонаты е) Азиды ж) Триазины, пиридазины, пиримидины, бензтиазолы	113, 114 115 116 104, 117 118—121 122 123—130	$R-C\equiv N + \bar{N}-CO \rightarrow RC(=\bar{N})-N-CO$ (или $N\equiv C-N-CO + R-$) $R-C\equiv N + \bar{N}-CO \rightarrow N\equiv C-N-CO + R-$ $(CH_2)_x N=C-O-C=N(CH_2)_y + \bar{N}-CO \rightarrow$ $\rightarrow (CH_2)_x N=C-N-CO + \begin{matrix} O-C=N-(CH_2)_y \\ \downarrow \\ OC-N-(CH_2)_y \end{matrix}$ $NH_2-C\equiv N + \bar{N}-CO \rightarrow NH_2-C(=\bar{N})-N-CO$ $ArN=C-NAr + \bar{N}-CO \rightarrow ArN=C(\bar{N}Ar)-N-CO$ $R-N=N=N + \bar{N}-CO \rightarrow R-\bar{N}-N-CO+N_2$ $N=CR-N=CR-N=CR + \bar{N}-CO \rightarrow N=CR-N=CR-\bar{N}=CR-N-CO$
6	а) Фосфонитрильные соединения, $(PNX_2)_3$ б) Алкингалогенидфосфины, алкингалогенидфосфиты, фосфины, фосфаты, галогениды P в) P_2O_5	131, 132 133—138 139	$N=PCl_2N=PCl_2N=PCl_2 + \bar{N}-CO \rightarrow N=PCl_2N=PCl_2N=PCl-$ $Ar-PX_2 + \bar{N}-CO \rightarrow Ar-P\begin{pmatrix} X \\ \\ N-CO \end{pmatrix} + X^-$ $ArPH_2 + Na\bar{N}-CO \rightarrow ArP(H_2)(Na)\bar{N}-CO$ $O\begin{pmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{pmatrix} P-O-P\begin{pmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{pmatrix}-\bar{N}-CO \rightarrow O\begin{pmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{pmatrix} P-N-CO+\bar{O}P\begin{pmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{pmatrix} O$
7	Окислы элементов VI группы $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{CS}_2$	140—149	$O=C=O + \bar{N}-CO \rightarrow O=C(\bar{O})-N-CO$

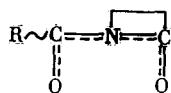
двойными связями (имидная мезомерия),



приводя к образованию двух мезомерных форм:

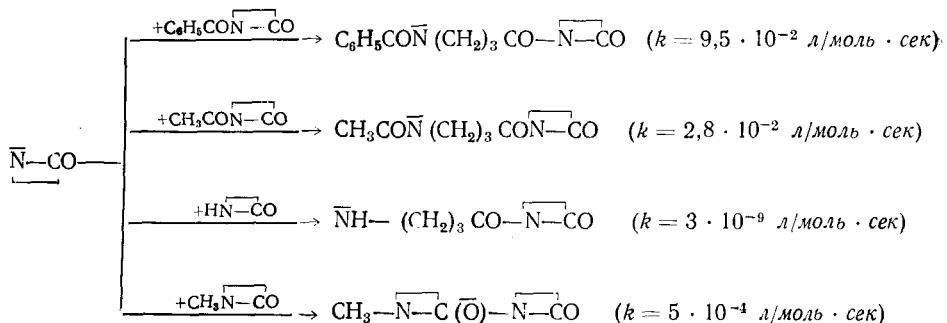


Такую резонансную систему, очевидно, можно рассматривать как конъюгированную



В конъюгированной системе происходит снижение электронной плотности внутрициклической амидной связи по сравнению со стабилизированной (также за счет резонанса) молекулой лактама. Очевидно, что электроакцепторные свойства радикала R способствуют усилению поляризации имидной группы в направлении электрофильного заместителя, тем самым облегчая нуклеофильную атаку аниона лактама на возросший положительный заряд эндоциклической карбонильной группы.

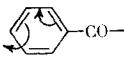
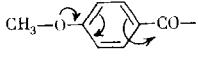
Для выяснения влияния строения заместителя у атома азота измерялась¹⁵⁰ скорость присоединения пирролидонатмагнийбромида ($\text{MgBr}-\overset{+}{\text{N}}-\text{CO}$) к N-замещенным пирролидонам в растворе тетрагидрофурана при 25° С. Полученные значения констант скоростей присоединения приведены на схеме:



Такой метод оценки активирующей способности является, по нашему мнению, наиболее верным, так как позволяет определить различия во влиянии заместителей на самых первых этапах взаимодействия, где это различие оказывается наиболее сильно. Бензоилпирролидон является, как это видно из значений констант скоростей присоединения, более реакционноспособным, чем ацетилпирролидон, что, по-видимому, обусловлено меньшей электроотрицательностью ацетильной группировки по сравнению с бензольной. В случае N-метилпирролидона следовало бы ожидать меньшего, чем было найдено, значения k, так как индуктивный эффект CH_3 -группы имеет противоположное направление. Однако тот факт, что в данном случае цикл не раскрывается, служит, по мнению авторов¹⁵⁰, доказательством невозможности использования подобного рода соединений в качестве активаторов. Реакция α -пирролидона с его

ТАБЛИЦА 3

Полимеризация ε -капролактама в присутствии
N-ацил-капролактамов в качестве активаторов
при 155°C ^{151 *}

Ацильная группа	Время затвердевания, сек	Выход полимера, %	Логарифмическая вязкость, дL/g **
$\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CO} -$ $\text{C}_8\text{H}_7 \longrightarrow \text{CO} -$	138 338	100 90,0	0,74 0,64
	625 1520	81,6 18,3	0,65 0,52
			
$\text{C}_{16}\text{H}_{33} - \text{CO} -$	Не затвердевает	4,5	0,25

* Процентное соотношение активатора и катализатора составляет 1,0 : 4,2.

** Вязкость определена в 0,5%-ном растворе H_2SO_4 при 25°C .

анионом ведет к полимеризации, несмотря на то, что анион амина $\text{HN} - (\text{CH}_2)_3\text{CON} - \text{CO}$, как и в случае N-метилпирролидона, не стабилизирован. Низкое значение константы скорости присоединения объясняет большие индукционные периоды в случае неактивированной полимеризации лактамов.

Сцелиа с сотр.¹⁵¹ синтезировали ряд N-ацилкапролактамов, ацильные группы которых обладают различной электроотрицательностью (ацетил-, бутирил-, бензоил-, *n*-метоксибензоил-). Авторы предполагали, что наибольшую активность должны проявлять N-ациллактамы с наиболее электроноакцепторными заместителями. Однако полученные результаты (табл. 3) показывают, что доминирующее влияние на скорость анионной полимеризации лактамов оказывают размеры заместителя. Самую высокую активность проявляют N-ацилкапролактамы с наименьшими по размеру ацильными группами. Эффект, связанный с электроноакцепторными свойствами заместителей, проявляется, по мнению авторов¹⁵¹, в значительно меньшей степени.

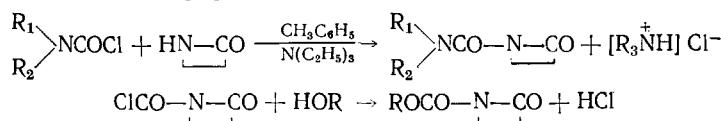
На наш взгляд, оценка активирующей способности по таким показателям, как время начала загустевания, степень конверсии, логарифмическая вязкость разбавленного раствора полимера, является не совсем правильной. Как следует из механизма полимеризации, ацильные группы оказывают наибольшее влияние на реакционную способность карбонила имидной группы лактама при первых актах присоединения аниона лактама.

Стегличек с сотр.¹⁵² изучали влияние структуры ацила на скорость анионной полимеризации ε -капролактама, измеряя начальную скорость полимеризации при строго определенной температуре ($100 \pm 0,2^\circ$) и концентрации катализитической системы 0,2 мол.%. Относительная активирующая способность оценивалась по времени появления помутнения в полимеризующейся системе и для ряда N-ациллактамов получены следующие данные:

Радикал	CH_3	C_8H_7	C_8H_9	C_6H_{11}	C_8H_6	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$
Время, мин	13,8—14,5	14,3	17,2	14,7	14,1—16,3	16,5—17,2

Отмечается, что анионная полимеризация, активированная алкилиминами, полученными из ароматических карбоновых кислот, протекает в первые секунды значительно быстрее, чем в присутствии алифатических ациллактамов, но через 30 сек после начала полимеризации эти две скорости практически выравниваются.

Фалькенштейном и Дорфелем⁸ получены дизамещенные карбамоиллактамы и сложные эфиры лактам-N-карбоновых кислот по схеме:



Представители обоих классов соединений оказались эффективными активаторами анионной полимеризации лактамов при 120—150°, причем активирующую способность дизамещенных карбамоиллактамов и сложных эфиров лактам-N-карбоновых кислот можно варьировать в широких пределах целенаправленным введением заместителей. Для оценки эффективности полученных активаторов измеряли время с момента смешивания реагентов до начала загустевания, и полученные данные сравнивали с константами основности pK_b вторичных аминов, использованных для получения N,N-дизамещенных карбамоиллактамов (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4
Зависимость скорости полимеризации (времени загустевания) от химической структуры дизамещенных карбамоиллактамов⁸

Активатор	Время загустевания, мин		pK_b исходного амина	Активатор	Время загустевания, мин		pK_b исходного амина
	120°	150°			120°	150°	
	—	—	0,5		3,8	0,94	10,5
	—	—	0,9		1,85	0,5	13,4
	10	4,3	8,0		1,45	0,4	14,4
	7,8	2,5	9,1		1,1	0,2	14,4
	7,2	1,8	9,2		1,0	0,15	15

* L_5 — α -пирролидон.

** L_7 — ε -капролактам.

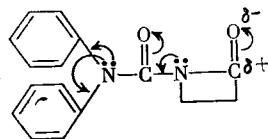
ТАБЛИЦА 5
Зависимости скорости полимеризации (времени загустевания) от химической структуры лактам-N-карбоновых кислот⁸

Активатор	Время загустевания, мин		ν_{CO} , cm^{-1}	Активатор	Время загустевания, мин		ν_{CO} , cm^{-1}
	120°	150°			120°	150°	
$\text{ClC}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{L}_5^*$	—	—	1726	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{L}_5$	1,25	0,25	1720
$\text{FC}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{L}_5$	—	—	1725	$\text{L}_5\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-$	1,15	0,15	1710
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{L}_5$	—	—	1725	$-\text{O}-\text{CO}\text{L}_5$			
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{O}-\text{CO}-\text{L}_5^*$	1,5	0,5	1718	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{L}_5$	1,1	0,15	1717
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{O}-\text{CO}-\text{L}_7^{**}$	1,4	0,3	—	$\text{L}_5\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$	1,1	0,1	1710
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$ $-\text{CO}\text{L}_5$	1,3	0,3	1720	$\text{L}_5\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	1,0	0,09	1708

* L_5 — ε -капролактам.

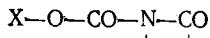
** L_7 — η -каприллактам.

Из табл. 4 следует, что активирующее действие рассматриваемых соединений существенно зависит от их химической структуры. Карбамоиллактамы, имеющие при экзоциклическом атоме азота алифатические или циклоалифатические заместители (N,N -диметил-, пиперидин-) вообще не активируют анионную полимеризацию лактамов. Введение фенильных заместителей приводит к появлению у карбамоиллактамов активирующей способности. Такое влияние фенильного заместителя связывают⁸ с возрастанием поляризации карбамоиллактама под действием фенильного ядра вследствие его отрицательных индуктивного и мезомерного эффектов.

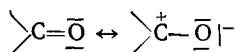


При этом скорость полимеризации зависит как от числа фенильных заместителей, так и от природы заместителей в фенильном ядре (если такие имеются).

В случае сложных эфиров лактам-N-карбоновых кислот



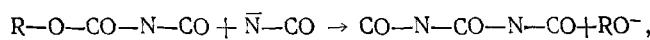
активирующее действие уменьшается с увеличением электроотрицательности заместителя X (табл. 5). Причина этого, как полагают⁸, может заключаться в том, что электроотрицательные заместители X противодействуют участию полярной структуры в мезомерии карбонильной группы:



Таким образом, порядок связи С...О возрастает, и полоса поглощения карбонильной группы сдвигается в сторону больших волновых чисел, как это видно из табл. 5. Это соответствует понижению поляризации амидной связи в лактаме вследствие индукционного эффекта, что приводит к ослаблению активирующего действия электроотрицательных заместителей.

К сожалению, в работе⁸ не исследована активирующая способность сложных эфиров лактам-N-карбоновых кислот в зависимости от кон-

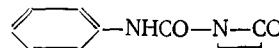
центрации катализатора; отсутствуют также данные о выделении каких-либо промежуточных продуктов процесса полимеризации. Поэтому объяснение авторами механизма действия подобного рода активаторов не является достаточно обоснованным. По всей вероятности, причину такого активирующего действия сложных эфиров лактам-N-карбоновых кислот следует искать в возможном взаимодействии последних с лактамом или его анионом (по аналогии со сложными эфирами карбоновой кислоты, см. табл. 2)



приводящим к исчерпыванию щелочного катализатора процесса. При этом кислотность спиртового остатка будет играть главную роль во взаимодействии с катализатором процесса.

Стегличек с сотр.²¹ на примере большого класса соединений, используемых в качестве активаторов, показали, что при взаимодействии активирующих соединений с лактамом или его анионом образующиеся побочные продукты оказывают ингибирующее влияние на скорость анионной полимеризации лактамов. Поэтому среди большого количества соединений, предложенных в качестве активаторов, широкое применение нашли до сих пор только N-ациллактамы и продукты взаимодействияmono- и полифункциональных изоцианатов с лактамами^{153, 154}.

Следует отметить, что условия проведения полимеризации лактамов заметно влияют на характер действия активаторов и прямого, и косвенного типа. В этой связи работа¹⁵⁵ по оценке сравнительной активирующей способности различных соединений, используемых в анионной полимеризации лактамов, представляет определенный интерес. На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые изменения степени конверсии во времени в присутствии различных активаторов анионной полимеризации ε-капролактама при 130 и 180°. Как видно из рис. 2 и 3, активирующая способность бензоилкапролактама больше, чем ацетилкапролактама, особенно при низких температурах полимеризации. Реакция фенилизоцианата с ε-капролактамом протекает с образованием фенилзамещенного карбамоил-ε-капролактама



путем простого присоединения без выделения побочных продуктов. Несмотря на промежуточную стадию, реакция инициирования в этом случае (как при 130°, так и при 180°) протекает заметно быстрее, чем с ацетилкапролактамом.

Известно²¹, что симм-мочевины разлагаются при высоких температурах на изоцианаты и амины. Замедленное действие активаторов такого рода будет определяться основностью образующегося амина. В случае фениламина свободная электронная пара атома азота стабилизируется за счет —I- и —M-эффектов фенильного ядра, и основность аминогруппы снижается. Поэтому симм-дифенилмочевина является более действенным активатором по сравнению с 1,3-диэтилмочевиной, особенно при низких температурах полимеризации.

η-Бутилацетат обладает большим индукционным периодом, как при 130°, так и при 180°. Однако при высокой температуре полимеризации в присутствии η-бутилацетата можно достичь высокой степени конверсии, сравнимой со значениями, полученными в присутствии N-ацетил-ε-капролактама. При замене η-бутильного радикала на трет-бутил-, фенил- или изопропил-, активирующая способность сложного эфира повышается²¹.

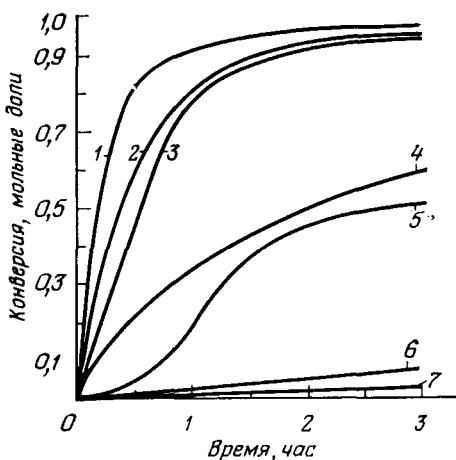


Рис. 2

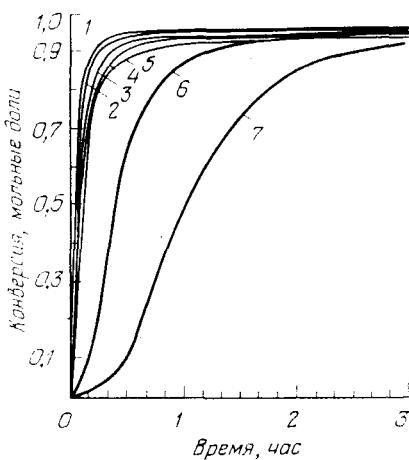


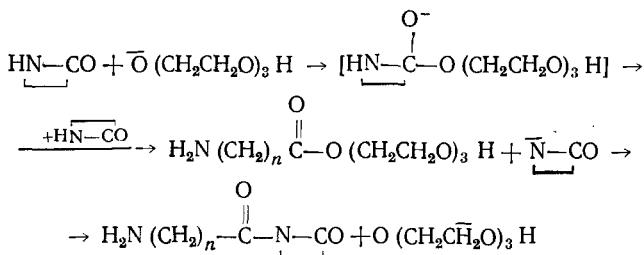
Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени конверсии от времени при анионной полимеризации ϵ -капролактама при 130°C^{155} ; $[\text{NaH}] = 0,0067$ мольных долей: 1—N-бензоил- ϵ -капролактам, 2—дизопропилкарбодиимид, 3—фенилизоцианат, 4—N-ацетил- ϵ -капролактам, 5—1,3-дифенилмочевина, 6—1,3-диэтилмочевина, 7—n-бутилацетат

Рис. 3. Зависимость степени конверсии от времени при анионной полимеризации ϵ -капролактама при 180°C^{155} ; $[\text{NaH}] = 0,0067$ мольных долей; концентрация активатора—0,0067 мольных долей; 1—дизопропилкарбодиимид, 2—N-бензоил- ϵ -капролактам, 3—фенилизоцианат, 4—N-ацетил- ϵ -капролактам, 5—1,3-дифенилмочевина, 6—1,3-диэтилмочевина, 7—n-бутилацетат

Дизопропилкарбодиимид обладает, по данным авторов¹⁵⁵, высокой активирующей способностью во всем исследованном диапазоне температур. Его активирующее действие можно объяснить двояко: взаимодействием карбодиимида с кислым атомом водорода (следы воды) с образованием *симм*-диалкилмочевин¹⁵⁶ или же присоединением к нему лактама или его аниона с образованием полярного заместителя у лактамного азота²¹.

Особый интерес представляет тот факт, что спирты, которые обычно рассматривались как ингибиторы полимеризации лактамов, являются вместе с тем и ее активаторами. Впервые об использовании спиртов в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов сообщили авторы¹⁵⁷, а затем Мермоуд¹⁵⁸ применил в качестве активатора триэтиленгликоль и получил продукт с высокой степенью полимеризации. Подробно вопрос об использовании спиртов для активирования процесса полимеризации лактамов исследовал Сэкигути¹⁵⁹. Полученные им результаты свидетельствуют о том, что активирование под действием спиртового гидроксила вызывается имидными группами, образующимися в результате этерификации (дециклизации) молекул лактама:



Сэкигути⁶ экспериментально установил, что активирующая способность спиртов в значительной степени зависит от кислотности спиртового гидроксила. Помимо триэтиленгликоля, активирующей способностью, по его данным, обладают диэтиленгликоль, *n*-октанол, тетрадеканол, *втор-* и *трет-*бутиловые спирты и др. На основании предложенного Сэкигути механизма активирования спирты, по нашему мнению, следует отнести к катализаторам анионной полимеризации лактамов, так как растущая полиамидная цепь не содержит спиртового радикала.

V. ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ АКТИВАТОРОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Активаторы анионной полимеризации лактамов не только ускоряют процесс полимеризации, но и являются эффективным средством направленного регулирования молекулярной структуры и, следовательно, свойств образующихся полиамидов^{34, 35, 160–166}.

Большинство из рассмотренных выше активаторов содержит в своем составе одну функциональную группу, обеспечивающую активирование и рост полимерной цепи в одном направлении, что приводит к образованию полимеров преимущественно линейного строения. Использование при полимеризации лактамов полифункциональных активаторов, т. е. соединений, содержащих в молекуле несколько активирующих функциональных групп, приводит к образованию полиамидов типа «звезда» или «гребень»^{165, 167}. Таким образом, направление роста и число растущих цепей макромолекул связано с расположением и количеством функциональных групп в молекуле активатора. Это схематически представлено в табл. 6.

Следует, однако, отметить, что полиамиды, получаемые в присутствии монофункциональных активаторов, не являются в строгом смысле слова линейными полимерами. Известно^{165, 168–171}, что процесс получения полиамидов сопровождается побочными реакциями, приводящими к образованию полимеров с небольшой степенью разветвленности. Разветвленность этих полиамидов была установлена при изучении их молекулярно-массового распределения^{165, 168, 169} и из анализа концевых

ТАБЛИЦА 6

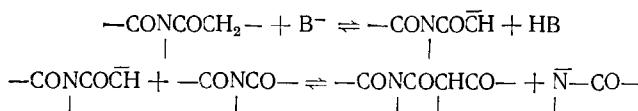
Направление роста цепей макромолекул при анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии моно- и полифункциональных активаторов¹⁶⁷

Активатор	Структурная формула	Функциональность	Схема направления роста цепей макромолекул
N-Ацетил- ϵ -капролактам	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}$ []	1	
N, N'-Изофталоил-бис- ϵ -капролактам	$\text{C}=\text{NCO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{CON}-\text{C}$ O O	2	
N, N', N''-Тримезиноил- <i>тер</i> - ϵ -капролактам	$\text{CO}-\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2-\text{CON}-\text{CO}$ CO-N-CO	3	
N-Метакрилоил- ϵ -капролактам	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}$ CH_3	>3	

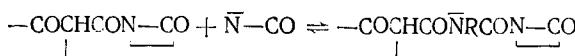
групп^{170, 171}. Было показано, что в макромолекулах полиамида, образующегося в присутствии монофункционального активатора, количество концевых групп больше двух^{170, 171}, и что распределение по молекулярным массам в таких полиамидах является широким вследствие реакций разветвления, протекающих на поздних стадиях процесса^{165, 168, 169}.

Молекулярная структура полиамидов, полученных в присутствии полифункциональных активаторов, носит более сложный характер. В этом случае разветвленность полиамидов обусловлена, с одной стороны, функциональностью активатора (см. табл. 6), а с другой — теми же побочными реакциями, которые имеют место и при образовании полиамидов в присутствии монофункциональных активаторов. В присутствии полифункциональных активаторов образуются полиамиды, содержащие, помимо растворимых, нерастворимые макромолекулы^{34, 35, 161–166}, что связано с трехмерным строением последних^{165, 166, 172}. При исследовании молекулярной структуры растворимых образцов поликапропамида на начальных стадиях полимеризации (до момента гелеобразования) Павловой показано¹⁶⁵, что исследуемые образцы содержат две группы фракций — с большей и меньшей степенью разветвленности. Молекулярно-массовое распределение, полученное авторами¹⁶⁵ по данным фракционирования, показало наличие двух максимумов, соответствующих узкому и широкому распределению. Узкое распределение объяснялось присутствием в полиамидной цепи макромолекул с нехаотической разветвленностью, обусловленной полифункциональностью активатора, в то время как более широкое распределение связывалось с наличием макромолекул с хаотической разветвленностью¹⁶⁵. Присутствие в образующихся полиамидах двух указанных молекулярных структур — с хаотическим и нехаотическим разветвлением, вероятно, можно объяснить протеканием побочных реакций в процессе образования полиамидов.

Вероятно, те же реакции, которые приводят к образованию разветвлений в условиях активированной полимеризации лактамов, могут приводить и к образованию сшитых макромолекул. Вихтерле¹⁷³ и Шебенда¹⁷⁴ на модельных реакциях показали, что в щелочной среде имидные группы соединений претерпевают конденсацию Кляйзена при условии, что α -углеродный атом в молекуле соединен по крайней мере с одним атомом водорода:



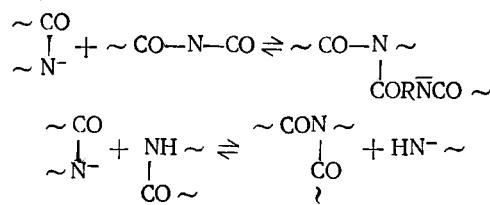
Образующиеся в результате указанной реакции N-ацилированные амины β -кетокислот (кетоимиды) являются соединениями, которые могут реагировать с ациллактамными растущими центрами и приводить к образованию кетоимидов различных структур^{175, 176}. Циклические кетоимиды при взаимодействии с анионом лактама способны превращаться в кетоамиды¹⁷⁸:



Как кетоамиды, так и кетоимиды, содержащие реакционноспособные группы (C=O , $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$), могут приводить в условиях анионной полимеризации лактамов к большому числу различных соединений, в частности, к производным оксиридиана и урацила¹⁷³, которые

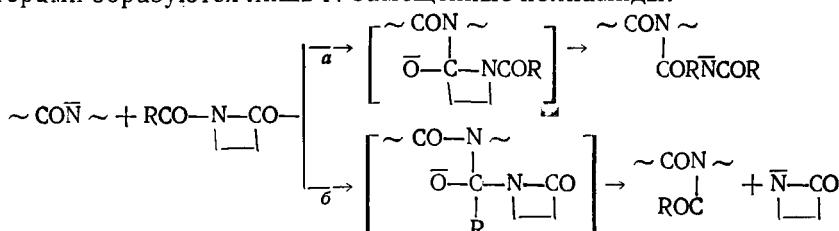
в свою очередь могут являться узлами ветвлений и сшивок в образующихся полимерах.

Вихтерле с соавт.^{177, 178} и Шебенда⁷ предположили, что к разветвлениям макромолекул при анионной полимеризации лактамов наряду с отмеченными выше побочными реакциями могут приводить также и обменные реакции типа:

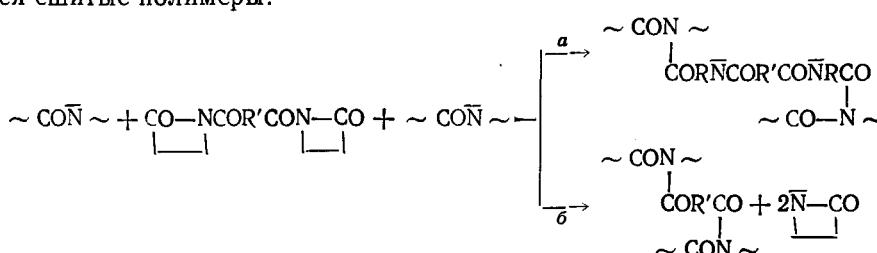


Приведенные выше данные свидетельствуют о возможности образования разветвлений и сшивок в полиамидах при проведении анионной полимеризации лактамов в присутствии какmono-, так и полифункциональных активаторов. Однако при проведении полимеризации ε -капролактама в присутствии монофункциональных активаторов (при различных соотношениях компонентов каталитической системы и различных концентрациях) образования нерастворимых полиамидов не наблюдалось. Таким образом, приведенные выше литературные сведения не объясняют в полной мере причины образования сшитых полиамидов в присутствии полифункциональных активаторов.

Фрунзе с соавт.¹⁷² связывают причину образования спицых полiamидов с наличием в растущих полiamидных макромолекулах концевых ациллактамных групп, способных реагировать с амидными группами других макромолекул. Авторы на модельной реакции полiamида (анид Г-669) с моно- и полифункциональными активаторами, имитирующими реакционноспособные концевые группы растущих полiamидных цепей, показали, что при реакции полiamида с монофункциональными активаторами образуются лишь N-замещенные полiamиды:



а при реакции полиамида с бифункциональными активаторами образуются смешанные полимеры:



Как было показано позже¹⁷⁹, направления (*a*, *b*) указанных реакций в значительной мере зависят от температурных условий.

Из рассмотренных литературных данных, относящихся к изучению

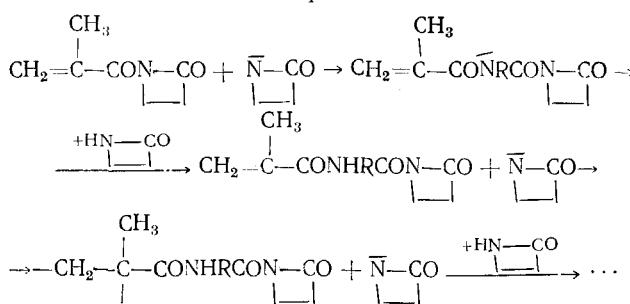
молекулярных структур полиамидов, можно заключить, что в присутствии монофункциональных активаторов образуются линейные полиамиды с небольшой степенью разветвленности, а в присутствии полифункциональных — хаотично разветвленные и частично спиральные полиамиды, причем с увеличением функциональности активаторов степень разветвленности увеличивается¹⁶⁵.

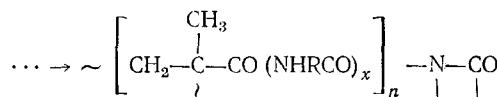
Впервые бифункциональные активаторы N,N' -ацил-бис-лактамы (N,N' -изофталоил-, N,N' -терефталоил-, N,N' -адипиноил-, N,N' -себациноил-бис-капролактам) были применены при анионной полимеризации ϵ -капролактама Коршаком с сотр.¹⁶⁰. Авторами установлено, что в зависимости от концентрации катализитической системы образуются растворимые или нерастворимые полиамиды. Показано, что используя при полимеризации лактамов смесь указанных ацил-бис-лактамов с монофункциональным активатором различного соотношения, удается достаточно легко регулировать молекулярную массу образующихся полимеров¹⁶⁰. В настоящее время N,N' -диацил-бис-лактамы нашли широкое применение для активирования процесса анионной полимеризации лактамов^{32, 100, 114}. В качестве бифункциональных активаторов широкое применение находят дизоцианаты^{43, 35–47, 164, 180}, в присутствии которых образуются нерастворимые полиамиды, отличающиеся высокими прочностными свойствами.

В качестве трифункционального активатора для полимеризации ϵ -капролактама впервые был использован N,N',N''-тримезиноил-тер- ϵ -капролактам^{35, 161}, в присутствии которого образуются полиамиды хаотически разветвленного и частично сшитого строения. Было показано¹⁶¹, что полиамиды, получаемые в присутствии трифункционального активатора, являются более эластичными и обладают большей ударной вязкостью, чем полиамиды, полученные в присутствии монофункционального активатора.

Мюллер¹⁸¹ предложил использовать цианурхлорид в качестве активатора анионной полимеризации α -пирролидона. По мнению автора, три атома хлора цианурхлорида замещаются α -пирролидоном, и образующееся триазиновое производное α -пирролидона действует как эффективный трифункциональный активатор анионной полимеризации лактама.

Большой интерес представляет использование в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов ациллактамных соединений, содержащих непредельные группы. К таким активаторам относится N-метакрилоил- ε -капролактам^{34, 162, 163}. Формально N-метакрилоил- ε -капролактам можно отнести к монофункциональным активаторам, так как в молекуле этого соединения содержится только одна имидная функциональная группа. Однако полифункциональный характер этого активатора проявляется в ходе полимеризации лактамов, как это можно видеть из схемы механизма полимеризации^{162, 163}:





Следует отметить, что N-метакрилоил-ε-капролактам не полимеризуется по двойным связям ни по радикальному, ни по ионному механизмам¹⁸². Аддукт N-метакрилоил-(ε-аминоакрилоил)-ε-капролактам, образующийся в результате первого акта процесса полимеризации ε-капролактама, полимеризуется по двойным связям, что приводит к образованию полифункционального активатора^{162, 163, 183}.

ТАБЛИЦА 7

Некоторые физико-механические характеристики поликапроамида, полученного с активаторами различной функциональности, в сравнении с литьевым капроном Б^{162, 163, 184}

Активатор	Содержание фракций, не растворимой в НСООН, вес. %	Предел прочности, кГ/см ²		Удельная ударная вязкость, кГ/см ²
		при статическом изгибе	при сжатии	
N-Ацетил-ε-капролактам	0	1300—1500	1100	100—150
N, N'-Изофталоил-бис-ε-капролактам	0	1200—1400	1100	250—350
N, N', N"-Тримезиноил-тер-ε-капролактам	60—70 40—50	1200—1400 1400—1500	1000 —	Не разрушается Не разрушается
N-Метакрилоил-ε-капролактам	0	900	—	150—170
Капрон Б				

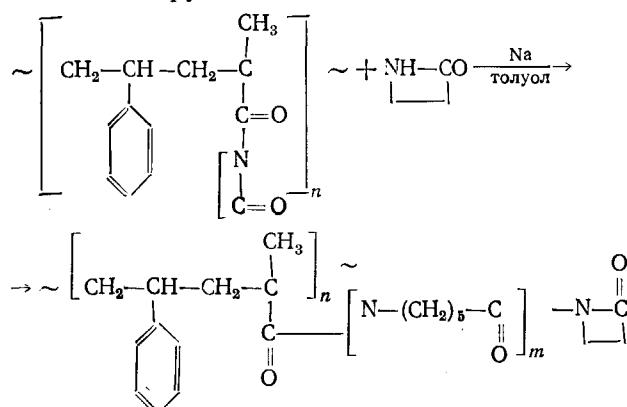
Как и в присутствии трифункционального активатора N,N',N"-тримезиноил-тер-ε-капролактама, в присутствии N-метакрилоил-ε-капролактама образуются нерастворимые полиамиды, представляющие собой хаотично разветвленные и частично спищие полимеры с высокими прочностными свойствами. Как видно из табл. 7, физико-механические свойства полиамидов зависят от функциональности применяемого активатора. Ударная прочность полиамидов, синтезированных с использованием полифункциональных активаторов, значительно выше, чем у полимеров, полученных с N-ацетил-ε-капролактамом.

Таким образом, на основании рассмотренных данных можно сделать вывод, что функциональность активаторов оказывает существенное влияние на молекулярную структуру и свойства образующихся полимеров.

VI. МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АКТИВАТОРЫ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ

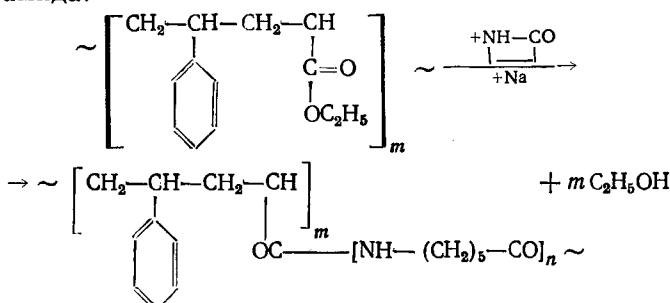
Использование в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов полимерных молекул различной химической природы, содержащих ациллактамные, изоцианатные, хлорангидридные, циановые и некоторые другие функциональные группы, приводит к получению привитых и блоксополимеров. Тем самым открывается возможность целенаправленного регулирования свойств образующихся полимерных материалов. В зависимости от расположения активирующих групп в макромолекулярной цепи активатора образуются привитые или блоксополимеры. Так, Вихтерле и Грегор¹⁸² осуществили прививку ε-капролак-

тама к сополимеру стирола с N-метакрилоил- ϵ -капролактамом, содержащему ациллактамные группы:



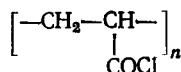
Коршак с сотр.¹⁸⁵⁻¹⁸⁸ разработали метод сополимеризации стирола с ϵ -капролактамом в блоке с целью химического формования крупногабаритных изделий. Согласно этому методу на первой стадии осуществляется радикальная сополимеризация стирола с каталитическими количествами N-метакрилоил- ϵ -капролактама в растворе ϵ -капролактама. На второй стадии происходит прививка ϵ -капролактама к образующемуся в реакционной смеси макромолекулярному активатору. Авторами показано, что увеличение содержания полистирольных звеньев в сополимере значительно увеличивает водостойкость материала, однако прочностные свойства при этом (особенно удельная ударная вязкость) уменьшаются.

В работе¹⁸⁹ привитые сополимеры получены анионной полимеризацией ϵ -капролактама в присутствии сополимера стирола с этилакрилатом, сложноэфирная группа которого активирует полимеризацию циклического амида:



Если в сополимере стирола с этилакрилатом содержится больше 1 вес.% этилакрилата, образуется свитый нерастворимый продукт, что авторы¹⁹⁰ объясняют присутствием третичного атома углерода в α -положении к сложноэфирной группе.

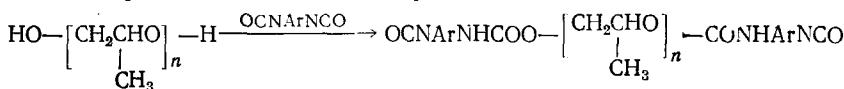
Описана прививка α -пирролидона¹⁹¹ и ϵ -капролактама¹⁹² на поликарилохлорид:



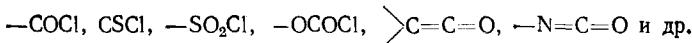
Отмечают, что из синтезированных привитых сополимеров акриловой кислоты с ϵ -капролактамом и α -пирролидоном получаются волокна и пленки повышенной прочности.

Известно применение ациллактамных, хлорангидридных, изоцианатных и других групп, находящихся на концах макромолекул различной химической природы, для активирования полимеризации лактамов с целью получения блоксополимеров. В этом случае, как правило, получают блоксополимеры строения А—Б—А, в которых два внешних сегмента А представляют собой полиамидные звенья, а внутренний сегмент Б — какой-нибудь другой полимер. При этом молекулярная масса внутренних сегментов и соотношение макромолекулярного активатора и лактама, образующего полиамидные звенья внешних сегментов, изменяются в широких пределах, что позволяет варьировать свойства получаемых блоксополимеров. Сообщается об использовании в качестве внутренних сегментов блоксополимеров простых и сложных^{193—196} полиэфиров, политиоэфиров¹⁹⁶, поликарбонатов¹⁹⁶, полибутиадиенов^{197—199}, полистирола^{197, 200—202}, полисульфона²⁰³ и полиамидов другой химической природы^{204—207}.

Так, например, описан способ получения блоксополимеров¹⁹⁶ обработкой полипропиленоксида 2,4-толуилендиизоцианатом

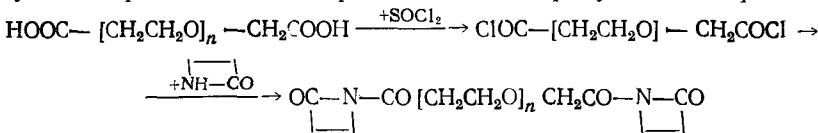


и последующей полимеризацией ε-капролактама в присутствии полученного полимерного активатора. Авторы¹⁹⁶ указывают, что помимо простых и сложных полиэфиров в качестве внутреннего полимерного сегмента для получения блоксополимеров можно использовать также политиоэфиры, полиамиды и поликарбонаты, содержащие следующие концевые функциональные группы:



В качестве лактама используют ε-капролактам, ξ-энантолактам, η-каприлактам, ω-доделактам и их С-замещенные производные.

Согласно другому способу¹⁹³, концевые карбоксильные группы полиэтиленгликоля превращают сначала в хлорангидридные взаимодействия с тионилхлоридом в растворе ксилола и затем — в ациллактамные в результате реакции с ε-капролактамом в присутствии пиридина:

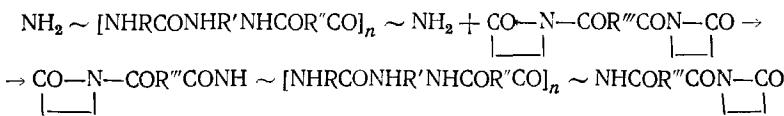


Полученное соединение используют в качестве макромолекулярного активатора анионной полимеризации ε-капролактама. Образующийся блоксополимер обладает улучшенными по сравнению с поликарбоамидом антистатическими свойствами.

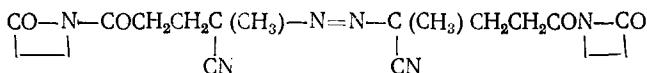
Ямашита с сотр.¹⁹⁴ использовали в качестве полимерного активатора анионной полимеризации α-пирролидона и ε-капролактама политетраметиленгликоль с концевыми хлороформиатными группами, полученными обработкой концевых гидроксильных групп фосгеном. По мере протекания полимеризации в присутствии указанного полимерного активатора авторы наблюдали увеличение степени превращения лактама и рост приведенной вязкости образующегося блоксополимера. Обнаружена линейная зависимость лограффма приведенной вязкости от логарифма степени превращения лактама, что свидетельствует, по мнению авторов¹⁹⁴, об отсутствии реакций обрыва цепи. Сравнительно невысо-

кая концентрация полимерного активатора (2—4%) указывает на достаточно высокую эффективность *bis*-хлорформиата политетраметиленгликоля в качестве активатора полимеризации лактамов.

Для получения полимерного активатора при синтезе блоксополиамида Линкольн²⁰⁴ использовал реакцию концевых аминных групп смешанного полиамида 6/66 с N,N'-ацил-*bis*-лактамом:

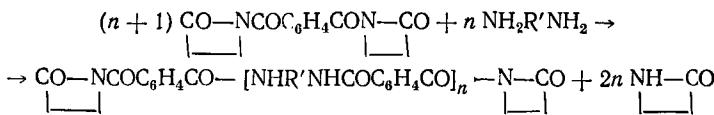


Эффективным активатором полимеризации α -пирролидона оказался полистирол с концевыми N-ацилпирролидоновыми группами²⁰¹, который синтезировали путем радикальной полимеризации стирола с использованием в качестве инициатора 4,4-азо-*bis*-пирролидено-4-цианаверата:



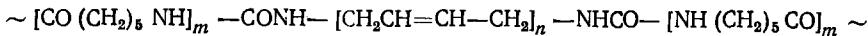
Линейное возрастание молекулярной массы с увеличением глубины полимеризации α -пирролидона, так же как и увеличение степени конверсии и приведенной вязкости со временем, подтверждают, по мнению авторов²⁰¹, ступенчатый рост цепей и отсутствие обрыва при полимеризации. Сведений об активировании анионной полимеризации лактама за счет внутрицепных $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп макромолекулярного активатора авторы не приводят.

Коршак с сотр.^{205, 206} описали процесс получения блоксополимеров, заключающийся во взаимодействии N,N'-ацил-*bis*-лактама с диамином в расплаве ϵ -капролактама



с последующей катализируемой натрием полимеризацией ϵ -капролактама по концевым ациллактамным группам образовавшегося полимерного активатора. Установлено, что с увеличением содержания полимерного активатора в реакционной смеси возрастает конверсия ϵ -капролактама и уменьшается время загустевания, что свидетельствует об увеличении скорости полимеризации. При изменении соотношения исходных мономеров образуются блоксополимеры типа А—Б—А с различной длиной сегментов, о чем свидетельствует также изменение приведенной вязкости и температуры плавления полученных сополимеров.

Интересны и весьма перспективны работы по получению методом анионной полимеризации блоксополимеров полибутадиена, содержащего концевые изоцианатные группы, с лактамом^{197—199}. Наличие в бутадиеновом сегменте непредельных двойных связей



открывает дальнейшие возможности модификации полученных продуктов. Авторы¹⁹⁷ отмечают исключительно высокую эластичность бутадиеновых блоксополимеров даже при содержании звеньев ϵ -капролактама до 70—80%. Показано, что пластичность этого полимера зависит от молекулярной массы сегментов поликапролактама. Высокая степень конверсии (по ϵ -капролактаму $\approx 98\%$) дает основание рассматривать

бутадиеновый макромолекулярный активатор как весьма эффективный. Ударопрочность, определенная для отверженных блоксополимеров приведенного строения увеличивается с ростом содержания лактамовых звеньев и резко возрастает при содержании последних более 50%, что авторы¹⁹⁸ связывают с более высокой ударопрочностью поликапроамида по сравнению с отверженным полибутадиеном. В то же время прочность при изгибе с увеличением доли поликапроамида в блоксополимере меняется незначительно.

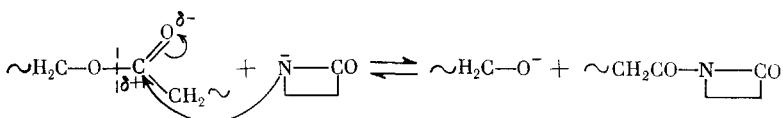
Таким образом, на основании рассмотренного материала по использованию макромолекулярных активаторов для анионной полимеризации лактамов можно сделать следующие выводы.

1. Форполимеры, содержащие функциональные группы $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{COCl}$, $-\text{CSCl}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$, $-\text{OCOCl}$, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{CON}-\text{CO}$ и др. являются эффективными активаторами анионной полимеризации лактамов.

2. Активирующая способность подобного рода соединений определяется в основном не длиной и природой макромолекулярной цепи, а природой и характером функциональной группы.

3. Свойства привитых и блоксополимеров зависят как от соотношения активатор:лактам, так и от природы макромолекулярной цепи полимерного активатора.

Активировать анионную полимеризацию лактамов могут не только функциональные группы, находящиеся на концах макромолекул, но и функциональные группы, являющиеся фрагментами основной полимерной цепи. Так, имеются сообщения^{207, 208} о возможности использования простых и сложных полиэфиров в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов. В результате нуклеофильной атаки анионом сложноэфирной группировки происходит разрыв гетеросвязи с передачей цепи на лактамную молекулу



Этот случай является примером широко распространенных в полимеризации гетероцепочных мономеров реакций передачи цепи с разрывом²⁰⁹. По мере протекания реакций межцепного обмена образующийся в начале процесса блоксополимер способен превращаться в статистический. Так, например, Коршаком с сотр.²¹⁰ было установлено, что при нагревании смесей гомополиамидов сначала образуется блоксополимер; постепенно реакции межцепного обмена приводят к тому, что размеры блоков уменьшаются, и система приходит в равновесное состояние, характеризуемое наиболее вероятным распределением мономерных звеньев в сополимере.

В работе²⁰⁸ отмечено, что при проведении анионной полимеризации ϵ -капролактама в присутствии полигексаметиленизофталамида с концевыми N-ациллактамными группами при 140 и 180°C образуются блоксополимеры, приведенная вязкость которых заметно отличается ($\eta_{sp}(140^\circ) > \eta_{sp}(180^\circ)$). Различие вязкостных характеристик авторы²⁰⁸ объясняют тем, что при 140° обменные реакции, приводящие к межцепному обмену и в конечном итоге к получению блоксополимеров менее

регулярной структуры, протекают значительно медленнее, чем при проведении полимеризации при 180°.

Учитывая весь комплекс возможных обменных реакций при проведении анионной полимеризации лактамов в присутствии макромолекулярных активаторов, следует иметь в виду, что практически не удается получить «чистый» блоксополимер типа А—Б—А. В действительности под действием межцепного обмена в системе наряду с образующимся блоксополимером может присутствовать привитой сополимер, а также смесь гомополимеров. Химическая структура образующихся продуктов будет определяться в каждом конкретном случае условиями проведения процесса, т. е. природой макромолекулярного активатора и лактама, их соотношением, температурой, продолжительностью реакций и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Котельников, В. В. Курашев, Т. М. Фрунзе, Успехи химии, 45, 1673 (1976).
2. R. Huisgen, H. Brade, H. Walz, I. Grogger, Chem. Ber., 90, 1437 (1957).
3. H. C. Brown, J. H. Brenster, H. Schechter, J. Am. Chem. Soc., 76, 467 (1954).
4. H. В. Михайлов, М. В. Шаблыгин, Д. Н. Шигорин, ДАН СССР, 170, 1364 (1966).
5. R. C. Cubbon, Makromol. Chem., 80, 44 (1964).
6. X. Сэкигутти, Успехи химии, 38, 2075 (1969).
7. J. Sebenda, J. Macromol. Sci. Chem., A6, 1145 (1972).
8. G. Falkenstein, H. Dörfel, Makromol. Chem., 127, 34 (1969).
9. N. Ogata, J. Polym. Sci., A1, 3151 (1963).
10. N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 245 (1961).
11. N. Ogata, K. Sanui, K. Konishi, Kobunshi Kogaku, 30, 202 (1973).
12. G. Reinisch, Faserforsch. u. Textiltechn., 13, 95 (1962).
13. G. Reinisch, Там же, 14, 468 (1963).
14. K. Gehrke, Там же, 13, 556 (1962).
15. M. Rothe, Angew. Chem., 77, 512 (1965).
16. J. Sebenda, J. Kralíček, Coll. Czech. Chem. Commun., 26, 3028 (1961).
17. W. O. Ney, M. Grouther, Пат. США, 2739959 (1953); С. А., 50, 13504 (1956).
18. J. Sebenda, J. Kralíček, Междунар. симп. по макромол. химии, Секция III, Висбаден, 1959, стр. 6.
19. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 111.
20. Пространственные эффекты в органической химии, ред. М. С. Ньюмен, ИЛ, М., 1960, стр. 573, 595.
21. J. Stehlíček, J. Sebenda, O. Wichterle, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1236 (1964).
22. T. Ikuzo, S. Atuo, G. Tochitaka, Internat. Symposium of Macromolecular Chemistry, Preprints of Scientific Papers, Tokyo, 1966, p. 1—255.
23. Японск. пат. 20526 (1964); РЖХим., 1967, 11C251.
24. Пат. ЧССР 113917 (1965); РЖХим., 1966, 24C314.
25. Пат. ГДР 31761 (1964); РЖХим., 1965, 12C219.
26. Японск. пат. 8760 (1973); РЖХим., 1974, 5C338.
27. Австрал. пат. 259535 (1965); РЖХим., 1967, 14C185.
28. Пат. ФРГ 1175434 (1965); РЖХим., 1966, 20C296.
29. Японск. пат. 8516 (1969); РЖХим., 1970, 12C598.
30. Англ. пат. 1136392 (1968); РЖХим., 1969, 20C232.
31. Англ. пат. 903261 (1962); С. А., 57, 16890 (1962).
32. Англ. пат. 1063292 (1967); РЖХим., 1968, 3C214.
33. Авт. свид. СССР № 160312 (1964); РЖХим., 1966, 16C285; Бюл. изобр., 1964, № 3, 53.
34. Авт. свид. СССР № 255558 (1969); Бюл. изобр., 1969, № 33, 94.
35. Авт. свид. СССР № 168017 (1964); Бюл. изобр., 1965, № 3, 63.
36. Пат. ЧССР 142159 (1971); РЖХим., 1972, 20C352.
37. Пат. США 3138576 (1964); РЖХим., 1965, 22C202.
38. Пат. США 2326817 (1966); РЖХим., 1967, 11C257.
39. Пат. ФРГ 1163541 (1965); РЖХим., 1966, 21C299.
40. Пат. США 3671500 (1972); РЖХим., 1973, 7C362.
41. Пат. ФРГ 1067591 (1956); С. А., 55, 5028 (1961).
42. Англ. пат. 863859 (1961); С. А., 55, 16005 (1961).
43. Пат. США 3440227 (1969); РЖХим., 1970, 12C594.
44. Японск. пат. 20525 (1964); РЖХим., 1967, 9C267.
45. Пат. США 3427289 (1969); РЖХим., 1970, 11C620.

46. Пат. США 3451963 (1969); РЖХим., 1970, 14C405.
47. Пат. ЧССР 139640 (1971); РЖХим., 1972, 18C344.
48. Авт. свид. СССР № 367119 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 8, 67.
49. Пат. США 3763077 (1973); РЖХим., 1974, 15C386.
50. Пат. США 2806841 (1953); С. А., 52, 3405g (1958).
51. Пат. ФРГ 1067587 (1959); С. А., 55, 10968 (1961).
52. Пат. США 3671499 (1972); РЖХим., 1973, 7C365.
53. Японск. пат. 28315 (1969); РЖХим., 1970, 18C323.
54. Пат. США 3060153 (1962); РЖХим., 1964, 12C173.
55. Пат. США 3138574 (1964); РЖХим., 1965, 22C200.
56. Австрал. пат. 286173 (1968); РЖХим., 1970, 1C319.
57. Пат. США 3455885 (1969); РЖХим., 1970, 15C502.
58. Голланд. пат. 130324 (1970); РЖХим., 1971, 18C390.
59. Пат. США 3154525 (1964); РЖХим., 1966, 4C244.
60. Пат. ЧССР 93016 (1957); С. А., 55, 17084 (1961).
61. Пат. США 2809958 (1953); С. А., 52, 19252 (1958).
62. Англ. пат. 755944 (1954); С. А., 51, 6226 (1957).
63. Японск. пат. 13223 (1968); РЖХим., 1969, 12C328.
64. Швейц. пат. 38095 (1964); РЖХим., 1966, 10C267.
65. Пат. США 3037003 (1962); С. А., 58, 14147 (1963).
66. Пат. США 3216977 (1965); РЖХим., 1967, 8C270.
67. Швейц. пат. 411349 (1966); РЖХим., 1967, 15C260.
68. Японск. пат. 29836 (1970); РЖХим., 1971, 17C469.
69. Швейц. пат. 417959 (1967); РЖХим., 1967, 23C290.
70. Японск. пат. 3994 (1971); РЖХим., 1972, 1C246.
71. Японск. пат. 27830 (1968); РЖХим., 1970, 18C320.
72. Японск. пат. 26676 (1972); РЖХим., 1974, 13C376.
73. Англ. пат. 931013 (1963); РЖХим., 1964, 16C276.
74. Японск. пат. 29835 (1970); РЖХим., 1971, 17C468.
75. Японск. пат. 20991 (1963); РЖХим., 1965, 22C1211.
76. Франц. пат. 1326246 (1963); РЖХим., 1964, 20C222.
77. Англ. пат. 923450 (1963); РЖХим., 1964, 14C254.
78. Англ. пат. 931394 (1963); РЖХим., 1965, 23C197.
79. Франц. пат. 1448966; (1966); РЖХим., 1967, 20C265.
80. Пат. США 3069392 (1962); РЖХим., 1965, 23C238.
81. Пат. США 3592873 (1971); РЖХим., 1972, 14C520.
82. Пат. США 3214415 (1965); РЖХим., 1967, 2C285.
83. Японск. пат. 34156 (1970); РЖХим., 1971, 16C380.
84. Пат. США 3597401 (1971); РЖХим., 1972, 10C329.
85. Англ. пат. 1098093 (1968); РЖХим., 1969, 3C378.
86. Японск. пат. 30510 (1969); РЖХим., 1970, 20C474.
87. Японск. пат. 16716 (1970); С. А., 73, 67307 (1970).
88. Пат. США 3631223 (1971); РЖХим., 1972, 19C327.
89. Бельг. пат. 635215 (1964); С. А., 61, 121112 (1964).
90. Пат. ФРГ 1239474 (1970); РЖХим., 1970, 19C284.
91. Пат. США 3036046 (1962); РЖХим., 1964, 5C151.
92. Пат. ЧССР 131648 (1969); РЖХим., 1970, 23C275.
93. Пат. ФРГ 2230732 (1974); РЖХим., 1975, 24C273.
94. Пат. США 3755266 (1973); РЖХим., 1974, 12C286.
95. Японск. пат. 29833 (1970); РЖХим., 1971, 17C466.
96. Пат. США 3575938 (1971); РЖХим., 1972, 3C370.
97. Пат. ЧССР 140534 (1971); РЖХим., 1973, 8C422.
98. Пат. США 3755267 (1973); РЖХим., 1974, 13C375.
99. Пат. США 3759876 (1973); РЖХим., 1975, 16C346.
100. Пат. США 3138574 (1964); РЖХим., 1965, 22C200.
101. Пат. США 3148174 (1964); РЖХим., 1966, 21C303.
102. Пат. США 3086962 (1963); РЖХим., 1965, 3C204.
103. Франц. пат. 2119199 (1972); РЖХим., 1973, 19C319.
104. Японск. пат. 16966 (1970); РЖХим., 1971, 15C376.
105. Франц. пат. 1379540 (1964); С. А., 63, 1895 (1965).
106. Пат. ЧССР 171754 (1969); РЖХим., 1970, 22C444.
107. Японск. пат. 32787 (1973); РЖХим., 1974, 15C389.
108. Пат. ЧССР 142084 (1971); РЖХим., 1973, 23C391.
109. Японск. пат. 42759 (1972); РЖХим., 1973, 17C345.
110. Пат. США 3403135 (1968); РЖХим., 1969, 19C303.
111. Пат. США 3207729 (1965); РЖХим., 1966, 25C307.
112. Пат. США 3216977 (1965); РЖХим., 1967, 8C270.
113. Пат. ЧССР 93016 (1957); С. А., 55, 17084 (1961).
114. Пат. ФРГ 1203465 (1966); РЖХим., 1967, 12C241.

115. Пат. США 3228916 (1966); РЖХим., 1967, 12C238.
116. Пат. США 3141006 (1964); РЖХим., 1966, 2C200.
117. Пат. ФРГ 1071946 (1959); С. А., 55, 13912 (1961).
118. Англ. пат. 924453 (1963); РЖХим., 1964, 19C253.
119. Японск. пат. 12829 (1968); РЖХим., 1969, 13C366.
120. Пат. США 3454537 (1969); РЖХим., 1970, 16C355.
121. Японск. пат. 19032 (1968); РЖХим., 1969, 16C315.
122. Японск. пат. 32434 (1970); РЖХим., 1971, 16C370.
123. Японск. пат. 7575 (1974); РЖХим., 1974, 19C496.
124. Пат. США 3444142 (1969); РЖХим., 1970, 12C595.
125. Пат. США 3250750 (1966); РЖХим., 1967, 15C257.
126. Пат. США 3249590 (1966); РЖХим., 1967, 13C276.
127. Пат. США 3485822 (1969); РЖХим., 1971, 4C411.
128. Пат. США 3448085 (1969); РЖХим., 1970, 13C477.
129. Пат. США 3478025 (1969); РЖХим., 1970, 1C281.
130. Пат. США 3488425 (1970); РЖХим., 1971, 3C258.
131. Пат. США 3448086 (1969); РЖХим., 1970, 12C593.
132. Японск. пат. 47—29796 (1972); РЖХим., 1974, 1C499.
133. Японск. пат. 547 (1965); РЖХим., 1967, 1C305.
134. Японск. пат. 1235 (1969); РЖХим., 1970, 6C506.
135. Японск. пат. 11238 (1968); РЖХим., 1969, 16C306.
136. Пат. США 3210324 (1965); РЖХим., 1967, 1C388.
137. Японск. пат. 16957 (1979); РЖХим., 1971, 15C377.
138. Пат. США 3158589 (1964); РЖХим., 1967, 3C260.
139. Пат. США 3135719 (1964); РЖХим., 1966, 1C207.
140. Пат. ФРГ 1062929 (1956); С. А., 54, 26018 (1961).
141. Пат. США 2912115 (1958); С. А., 54, 2810 (1961).
142. Японск. пат. 11541 (1961); С. А., 55, 11942 (1961).
143. Пат. США 3682869 (1972); РЖХим., 1973, 10C410.
144. Пат. США 3681295 (1972); РЖХим., 1973, 10C400.
145. Пат. ФРГ 1183680; РЖХим., 1966, 20C298.
146. Пат. США 3174951 (1965); РЖХим., 1966, 13C268.
147. Франц. пат. 2036300 (1970); РЖХим., 1971, 24C1503.
148. Пат. США 3683046 (1973); РЖХим., 1973, 10C411.
149. Пат. США 36811294 (1972); РЖХим., 1973, 10C405.
150. S. Bar-Zakay, M. Levy, D. Vofshi, J. Polym. Sci., A1, 4, 221 (1966).
151. R. P. Scelia, S. E. Schönfeld, L. D. Donaruma, J. Appl. Polym. Sci., 8, 1363 (1964).
152. J. Stehlíček, J. Labsky, J. Šebenda, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 545 (1967).
153. М. А. Эль-Азмили, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Э. Ф. Сайкина, Высокомол. соед., A9, 946 (1967).
154. М. А. Эль-Азмили, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 52, 153 (1967).
155. G. Stea, G. B. Gechell, Europ. Polym. J., 6, 233 (1970).
156. J. C. Stechan, G. P. Hess, J. Am. Chem. Soc., 77, 1067 (1955).
157. P. Čefelin, E. Sittler, O. Wichterle, Coll. Czech. Chem. Commun., 24, 3287 (1959).
158. C. Mermoud, Symposium, Internat. de la Chimie Macromoléculaire, 1963, Paris, Photiaceta, B 1, 1963, p. 326.
159. H. Sekiguchi, Nippon Kagaku Zasshi, 88, 577 (1967).
160. В. В. Коршак, А. М. Коган, В. А. Сергеев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Гуревич, Г. Б. Андион, в сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», М., 1964, стр. 24.
161. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Р. Б. Шлейфман, Л. Б. Данилевская, Высокомол. соед., 8, 519 (1966).
162. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Т. М. Бабчиницер, Там же, 12, 416 (1970).
163. T. M. Frunze, V. V. Kurashev, V. I. Saitzev, Makromol. Chem., 137, 87 (1970).
164. J. Černý, Plast. modern et elast., 21, № 5, 107 (1969).
165. С. А. Павлова, Т. М. Фрунзе, Л. В. Дубровина, В. В. Курашев, В. В. Коршак, В. И. Зайцев, Высокомол. соед., 16A, 22 (1974).
166. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, В. В. Коршак, Т. М. Фролов, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Там же, 15A, 2656 (1973).
167. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Депонир. ВИНИТИ № 6197 (1973); РЖХим., 1975, 20C189.
168. E. H. Mattus, R. M. Hedrick, J. H. Buttler, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 9(1), 390 (1968).
169. G. Stea, G. B. Gechell, Europ. Polymer J., 1, 213 (1965).
170. J. Šebenda, J. Kouril, Там же, 7, 1637 (1971).
171. C. V. Goebel, P. Čefelin, J. Stehlíček, J. Šebenda, J. Polym. Sci., A1, 9, 1411 (1972).

172. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Р. Б. Шлейфман, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 16A, 1257 (1974).
173. O. Wichterle, Makromol. Chem., 35, 174 (1960).
174. J. Šebenda, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 1501 (1966).
175. J. Šebenda, B. Masař, Z. Bukař, J. Polym. Sci., C16, 339 (1967).
176. J. Šebenda, J. Kouril, Europ. Polymer J., 7, 1637 (1971).
177. O. Вихтерле, Я. Шебенда, Я. Краличек, Химия и технология полимеров, 7, 39 (1961).
178. O. Wichterle, P. Sittler, P. Čefelin, J. Polym. Sci., 53, 249 (1961).
179. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. Б. Данилевская, Т. В. Волкова, Высокомол. соед., 17A, 1409 (1975).
180. Л. Г. Бахтиериева, Л. Д. Романова, Ю. Н. Угольников, Авт. свид. СССР № 367119 (1973); РЖХим., 1974, 16C344.
181. Пат. США 3022274 (1962); РЖХим., 1963, 15T381.
182. O. Wichterle, V. Gregor, J. Polym. Sci., 34, 309 (1958).
183. В. В. Коршак, М. М. Гудимов, Т. М. Фрунзе, В. А. Сергеев, Н. М. Абакумова, В. В. Курашев, А. С. Коган, А. С. Ткаченко, Пласт. массы, 1976, № 9, 47.
184. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, Т. М. Бабчинцер, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Высокомол. соед., 13, 1103 (1971).
185. Авт. свид. СССР № 169782 (1965); Бюл. изобр., 1965, № 7, 102.
186. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Баранов, ДАН СССР, 160, 349 (1965).
187. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Баранов, Пласт. массы, 1965, № 12, 3.
188. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Е. Л. Баранов, Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 1860.
189. M. Matzner, D. L. Schober, J. E. McGrath, Europ. Polymer J., 9, 469 (1973).
190. M. Matzner, D. L. Schober, J. E. McGrath, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 13, 754 (1972).
191. Пат. США 3243476 (1966); РЖХим., 1967, 9C309.
192. Пат. США 3243477 (1966); РЖХим., 1967, 9C310.
193. Японск. пат. 16027 (1969); РЖХим., 1970, 15C1352.
194. J. Jamashita, H. Motsui, K. Ito, J. Polym. Sci., A1, 10, 3577 (1972).
195. Пат. США 3758631 (1973); РЖХим., 1974, 15C397.
196. Англ. пат. 1067153 (1967); РЖХим., 1968, 6C317.
197. W. Z. Hergenrother, R. J. Ambrose, J. Polym. Sci., A1, 12, 2613 (1974).
198. W. Z. Hergenrother, R. J. Ambrose, J. Appl. Polym. Sci., 19, 3225 (1975).
199. Пат. США 3940372 (1976); C. A., 84, 165392 (1976).
200. Пат. США 3887643 (1975); C. A., 83, 133043 (1975).
201. J. Jamashita, Y. Muraso, K. Ito, J. Polymer. Sci., A1, 11, 435 (1973).
202. Пат. США 3770849 (1973); РЖХим., 1974, 21C536.
203. Пат. США 3657385 (1972); РЖХим., 1973, 2C312.
204. Англ. пат. 1150725 (1969); C. A., 71, 3910 (1969).
205. Авт. свид. СССР № 416367 (1974); Бюл. изобр., 1974, № 7, 78.
206. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. Б. Данилевская, Высокомол. соед., 18A, 848 (1976).
207. Японск. пат. 12871 (1970); РЖХим., 1972, 13C293.
208. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Л. Б. Данилевская, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, ОХН, 1968, 637.
209. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, в кн. Межцепной обмен в полимерах, «Химия», М., 1975, стр. 203.
210. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, ДАН СССР, 97, 678 (1954).

Институт элементоорганических соединений АН СССР,
Москва