

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 полиамидов. Приведены данные по модификации полиамидов 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 полиамидов полимеризация лактамов занимает видное место. Так, один из важнейших и широко распространенных представителей класса полиамидов — поликапроамид — получают в промышленных масштабах главным образом гидролитической полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама.

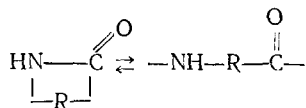
С установлением активирующего влияния на процесс анионной полимеризации лактамов имидных соединений, так называемых активаторов, полимеризация циклических амидов приобрела еще большее значение. Использование активаторов при анионной полимеризации лактамов привело к созданию практически нового метода получения полиамидов и изделий из них — анионной активированной полимеризации. Этот метод, значительно сокращая энергетические затраты, дает возможность получать изделия химическим формованием 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 активирующим системам в анионной полимеризации лактамов. Систематизации 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 полиамидов и посвящен настоящий обзор.

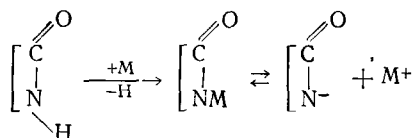
## II. МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

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 строения<sup>1</sup>. 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 мономера<sup>1-5</sup>. Кроме того, кинетика брутто-процесса полимеризации в значительной степени зависит от природы применяемой каталитической системы.

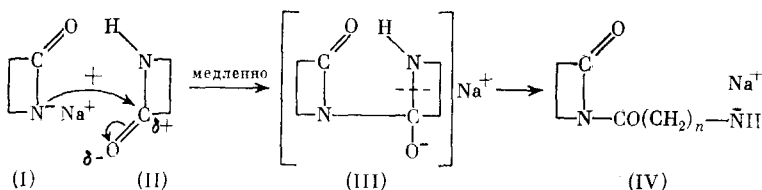
Являясь слабыми основаниями, лактамы при взаимодействии со щелочными металлами, гидридами, амидами щелочных и щелочноземельных металлов, металлоорганическими соединениями образуют соли:



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

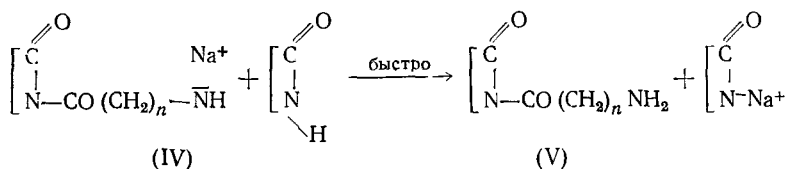
В настоящее время для процесса анионной полимеризации лактамов можно считать установленным следующий механизм<sup>5-15</sup>:

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):



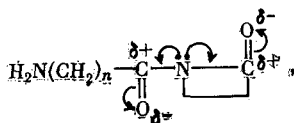
б) Анион первичного амина в противоположность аниону лактама не стабилизирован. Поэтому N-анион (IV) отличается высокой реакционной способностью и быстро реагирует с мономером, отрывая от него протон. Движущей силой этой реакции является заметная разница в

кислотности amino- и амидогрупп:



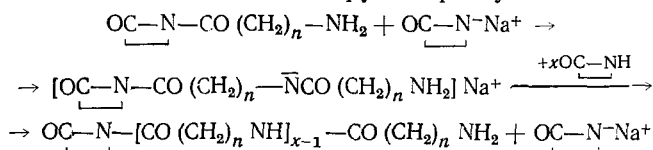
Образовавшийся имидный димер V (N-замещенный ациллактам) является соединением, активирующим рост цепи макромолекул.

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 периодом<sup>16</sup> (рис. 1, кривая 1).

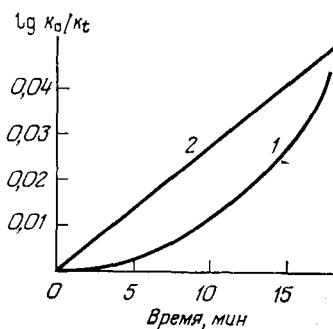
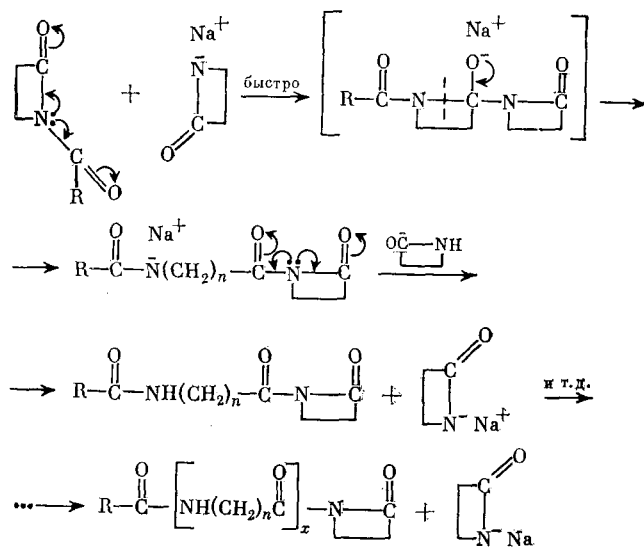


Рис. 1. Скорость анионной полимеризации ε-капролактама при 192,6° в присутствии: 1 — 0,5 мол.% натриевой соли ε-капролактама; 2 — 0,5 мол.% натриевой соли ε-капролактама и 0,5 мол.% тетраацетилгексаметилендиамина<sup>16</sup>

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 Гроузера<sup>17</sup>, а затем Шебенды и Краличека<sup>16, 18</sup>, показавших, что использование в качестве активаторов ациллактамов, хлорангидридов, простых и сложных эфиров — т. е. соединений, содержащих имидную структуру или способных образовывать ее при взаимо-

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

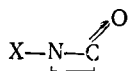
Таким образом, при анионной активированной полимеризации лактамов отпадает начальная самая медленная стадия — нуклеофильное присоединение аниона лактама к молекуле циклического амида. В этом случае полимеризация начинается сразу быстрым взаимодействием молекул активатора с анионом лактама, вслед за чем 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 Шебенды <sup>7</sup>.

### 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 активирующая 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  $\sigma_n^+$  Гаммета и  $\sigma^*$  Тафта.

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

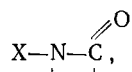
ТАБЛИЦА 1

## Оценка электрофильности заместителей

№№ п. п.	Заместитель R	Электронная формула	Эффект сопряжения	Дипольный момент в $C_6H_5R^{19}$	$\sigma_n$ (за- меститель в бензольном ядре) <sup>20</sup>	$\sigma_n$ (за- меститель в алифати- ческом ряду) <sup>20</sup>
1	$N(CH_3)_3$		—I; —M; (+I <sub>CH<sub>3</sub></sub> )	—	+0,859	1,90
2	$NO_2$		—I; —M	—4,03	+0,778	1,40
3	$SO_2CH_3$		—I; —M; (+I <sub>CH<sub>3</sub></sub> )	—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 <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></sub> )	—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  $\sigma_n^+$  и  $\sigma^+$ . Тот факт, что фтор, несмотря на больший отрицательный  $I$ -эффект, приводит к меньшему значению  $\delta_n^+$ , чем хлор, объясняется его сильным  $+M$ -эффектом вследствие конъюгации с фенильным ядром. Как известно<sup>19</sup>, внешние  $2p$ -орбитали элементов первых периодов периодической системы имеют приблизительно тот же размер, что и  $\pi$ -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 электрофильности заместителей, относятся к замещению в ароматическом и алифатическом ряду. Однако отмеченная выше тенденция изменения электрофильности заместителей, очевидно, сохранится и в ряду  $N$ -замещенных лактамов. Таким образом, можно считать, что целый ряд соединений общей формулы

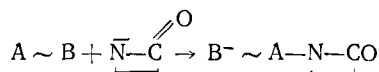


содержащих в качестве  $N$ -заместителей более сильные электрофилы (№№ 1—4, 14), чем ацил (№ 5), с электронной точки зрения являются эффективными центрами роста макромолекул при анионной полимеризации лактамов.

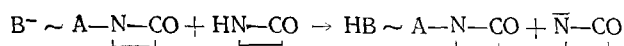
В настоящее время в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов предложено использовать широкий круг как органических, так и неорганических соединений (см. ниже табл. 2). Предпринято несколько попыток классификации активирующих соединений<sup>6, 21, 22</sup>. Рассматривалось влияние структуры и электронного строения указанных соединений на их активирующую способность<sup>8, 22</sup>. 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 авторов<sup>22</sup>, активирующие соединения типа  $A \sim B$ , где  $A$  и  $B$  — эффективные центры молекулы активатора, должны отвечать следующим требованиям:

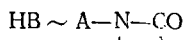
1)  $A$  должно быть достаточно электрофильным, чтобы присоединить анион лактама:



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



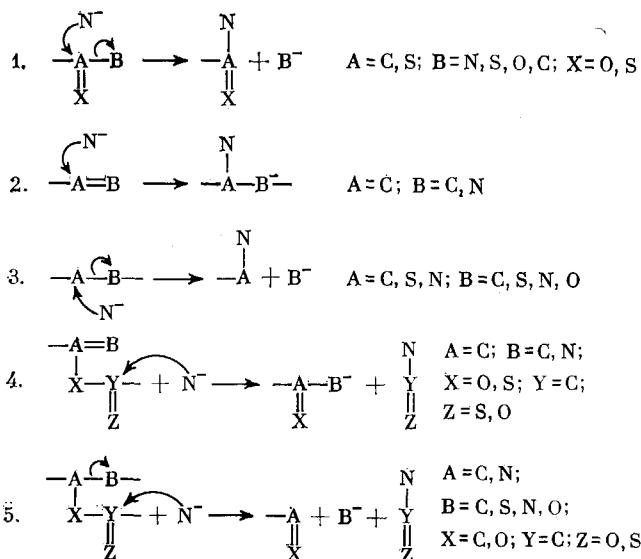
3)  $A$  должно содействовать расщеплению  $C-N$ -связи в промежуточном соединении



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 образованию<sup>22</sup>. Активные центры этих соединений схематично приведены ниже:



Строение многих известных типов активаторов (эфиры, N-алкилимины, лактоны и др.) укладывается в рамки данных требований. Кроме того, авторы<sup>22</sup> проверили активирующую способность ряда других соединений, в частности разнообразных производных триазина и пиридазина, 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 авторами<sup>22</sup> классификации активирующих соединений; далеко не все активаторы могут быть описаны предложенными схематическими уравнениями (например, цианамиды, СО, СО<sub>2</sub>, галогениды и оксигалогениды серы и фосфора, дилактимовые эфиры, дикетоны и др.).

В основу классификации активирующих соединений, предложенной Стегличком и др.<sup>21</sup>, положено их химическое строение:

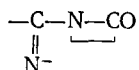
- 1) эфиры органических и неорганических кислот и лактоны;
- 2) ангидриды и галогенангидриды карбоновых кислот;
- 3) амиды, нитрилы и цианамиды карбоновых кислот;
- 4) карбодиимиды, изоцианаты, изотиоцианаты, мочевины, уретаны и гуаниды;
- 5) производные сульфо- и фосфорных кислот;
- 6) окислы и хлориды 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-

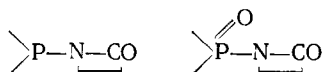
му строению активирующие соединения; изоцианаты при взаимодействии с лактамом не образуют никаких побочных продуктов, а уретаны, относящиеся, по данным<sup>21</sup>, к тому же классу, дают спирты (см. табл. 2).

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, CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>.

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<sup>6, 8-10</sup>, в основном состоянии N-замещенного ациллактама свободная электронная пара атома азота лактамного цикла может вступать в резонансное взаимодействие с двумя соседними карбонильными



## Классификация активирующих соединений

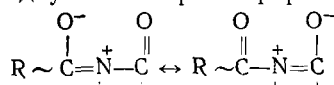
ТАБЛИЦА 2

№№ п.п.	Класс соединений	Ссылки	Предполагаемый механизм активирования
1	а) Имиды, карбамоил-лактамы, ациллактамы	23—41	
	б) Изоцианаты, изотиоцианаты	42—49	$R-N=C=O + \bar{N}-CO \rightarrow R\bar{N}-CO-N-CO$
2	а) Ангидриды и галогенангидриды карбоновых кислот	50—58	$R-COX + \bar{N}-CO \rightarrow RCO-N-CO + \bar{X}$
	б) Галогенированные линейные и циклические алканоны	59	$Cl-C-CO-C-Cl + \bar{N}-CO \rightarrow ClCCOC-N-CO + Cl^-$
	в) Органические перекиси	60	$Ar-COOOCO-Ar + \bar{N}-CO \rightarrow ArCOO-N-CO + \bar{O}CO-Ar$
3	а) Эфиры органических и неорганических кислот	17, 60—80	$R-COO-R_1 + \bar{N}-CO \rightarrow R-CO-N-CO + \bar{O}R_1$
	б) Лактоны, тиолактоны	81—90	$COO(CH_2)_n + \bar{N}-CO \rightarrow \bar{O}(CH_2)_n-CO-N-CO$
	в) Уретаны	91	$RNH-COOR_1 + \bar{N}-CO \rightarrow RNHCO-N-CO + \bar{O}R_1$
4	а) Амиды	92—99	$R-CONR_1R_2 + \bar{N}-CO \rightarrow R-CO-N-CO + \bar{N}R_1R_2$
	б) Мочевины, тиомочевины	100—103	$RNHCONHR + \bar{N}-CO \rightarrow RNHCO-N-CO + \bar{N}HR$
	в) Карбонилимидазолы	104, 105	$CH=CHN=CHNCOR + \bar{N}-CO \rightarrow RCO-N-CO + CH=CHN=CHN^-$
	г) Кетоамиды	106—108	$RCORR_1R_2CONHR + \bar{N}-CO \rightarrow RCOCR_1R_2CO-N-CO + \bar{N}HR$ $\rightarrow RNHCO-N-CO + R_1R_2C=C(\bar{O})R$
	д) Дикетоны	109—112	$RCOCH_2COR_1 + \bar{N}-CO \rightarrow RCO-N-CO + CH_2=C(\bar{O})R_1$
5	а) Нитрилы, CN-лактамы	113, 114	$R-C\equiv N + \bar{N}-CO \rightarrow RC(=\bar{N})-N-CO$ (или $N\equiv C-N-CO + R^-$ )
	б) CN-галогениды	115	$R-C\equiv N + \bar{N}-CO \rightarrow RC(=\bar{N})-N-CO$
	в) Диактиловые эфиры	116	$(CH_2)_xN=C-O-C=N(CH_2)_y + \bar{N}-CO \rightarrow$ $\rightarrow (CH_2)_xN=C-N-CO + \begin{matrix} O-C=N(CH_2)_y \\ \uparrow \\ OC-N(CH_2)_y \end{matrix}$
	г) Цианамиды	104, 117	$NH_2-C\equiv N + \bar{N}-CO \rightarrow NH_2-C(=\bar{N})-N-CO$
	д) Карбодимиды, гуанидины, имины, иминокarbonаты	118—121	$ArN=C=NAr + \bar{N}-CO \rightarrow ArN=C(\bar{N}Ar)-N-CO$
	е) Азиды	122	$R-N=N=N + \bar{N}-CO \rightarrow R-\bar{N}-N-CO + N_2$
	ж) Триазины, пиридазины, пиримидины, бензотриазолы	123—130	$N=CR-N=CR-N=CR + \bar{N}-CO \rightarrow N=CR-N=CR-N=CR-N-CO$
6	а) Фосфонитрильные соединения, $(PNX_2)_3$	131, 132	$N=PCl_2N=PCl_2N=PCl_2 + N-CO \rightarrow N=PCl_2N=PCl_2N=PCl_2-$ $-N-CO + \bar{Cl}$
	б) Алкилгалогенидфосфины, алкилгалогенидфосфиты, фосфины, фосфаты, галогениды Р	133—138	$Ar-PX_2 + \bar{N}-CO \rightarrow Ar-P \begin{matrix} X \\ \diagup \\ N-CO \end{matrix} + X^-$ $ArPH_2 + Na\bar{N}-CO \rightarrow ArP(H_2)(Na)\bar{N}-CO$
	в) $P_2O_5$	139	$O=P-O-P \begin{matrix} O \\ \diagup \\ N-CO \end{matrix} \rightarrow O=P-N-CO + \bar{O}P=O$
7	Окислы элементов VI группы $CO, CO_2, CS_2$	140—149	$O=C=O + \bar{N}-CO \rightarrow O=C(\bar{O})-N-CO$

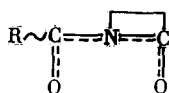
двойными связями (имидная мезомерия),



приводя к образованию двух мезомерных форм:

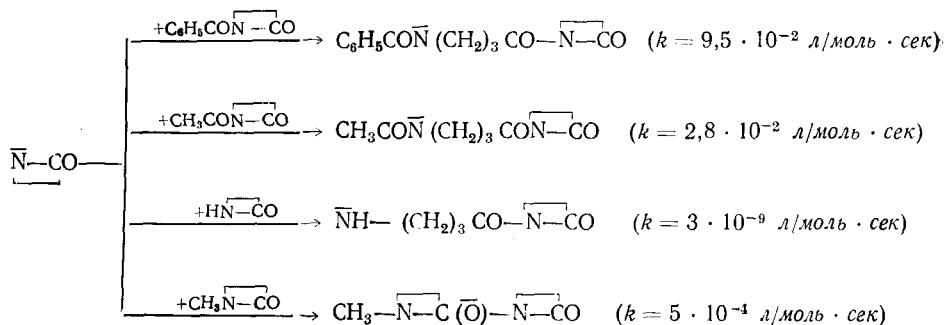


Такую резонансную систему, очевидно, можно рассматривать как конъюгированную



В конъюгированной системе происходит снижение электронной плотности внутрициклической амидной связи по сравнению со стабилизированной (также за счет резонанса) молекулой лактама. Очевидно, что электроноакцепторные 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.

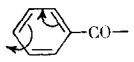
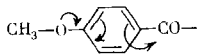
Для выяснения влияния строения заместителя у атома азота измерялась<sup>150</sup> скорость присоединения пирролидонатмагнийбромида ( $MgBr-N-CO$ ) к  $N$ -замещенным пирролидонам в растворе тетрагидрофурана при  $25^\circ C$ . Полученные значения констант скоростей присоединения приведены на схеме:



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 авторов<sup>150</sup>, доказательством невозможности использования подобного рода соединений в качестве активаторов. Реакция  $\alpha$ -пирролидона с его

ТАБЛИЦА 3

**Полимеризация  $\epsilon$ -капролактама в присутствии  
N-ацил-капролактамов в качестве активаторов  
при 155°C <sup>151</sup> \***

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

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

\*\* Вязкость определена в 0,5%-ном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25° С.

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. <sup>151</sup> синтезировали ряд N-ацилкапролактамов, ацильные группы которых обладают различной электроотрицательностью (ацетил-, бутирил-, бензоил-, *p*-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 авторов <sup>151</sup>, в значительно меньшей степени.

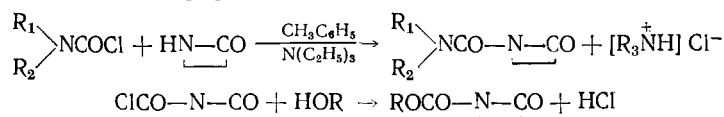
На наш взгляд, оценка активирующей способности по таким показателям, как время начала загустевания, степень конверсии, логарифмическая вязкость разбавленного раствора полимера, является не совсем правильной. Как следует из механизма полимеризации, ацильные группы оказывают наибольшее влияние на реакционную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

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

Радикал	$\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$
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 алкилимидами, 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 Дорфелем<sup>8</sup> 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 карбамоиллактамов<sup>8</sup>

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

\* Л<sub>5</sub>—α-пирролидон.

\*\* Л<sub>7</sub>—ε-капролактан.

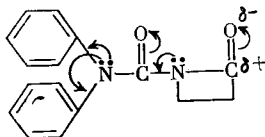
ТАБЛИЦА 5

Зависимости скорости полимеризации (времени загустевания) от химической структуры лактам-N-карбоновых кислот<sup>8</sup>

Активатор	Время загустевания, мин		$\nu_{\text{CO}}$ , см <sup>-1</sup>	Активатор	Время загустевания, мин		$\nu_{\text{CO}}$ , см <sup>-1</sup>
	120°	150°			120°	150°	
ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—CO—Л <sub>5</sub> *	—	—	1726	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —O—CO—Л <sub>5</sub>	1,25	0,25	1720
FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—CO—Л <sub>5</sub>	—	—	1725	Л <sub>5</sub> CO—O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	1,15	0,15	1710
CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O—CO—Л <sub>5</sub>	—	—	1725	—O—COЛ <sub>5</sub>			
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —O—CO—Л <sub>5</sub> *	1,5	0,5	1718	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —O—CO—Л <sub>5</sub>	1,1	0,15	1717
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —O—CO—Л <sub>7</sub> *	1,4	0,3		Л <sub>5</sub> CO—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —O—	1,1	0,1	1710
CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> —O—	1,3	0,3	1720	—COЛ <sub>5</sub>			
—COЛ <sub>5</sub>				Л <sub>7</sub> CO—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —O—	1,0	0,09	1708
				—CO—Л <sub>7</sub>			

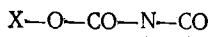
\* Л<sub>5</sub> — ε-капролактam.\*\* Л<sub>7</sub> — η-каприллактam.

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 связывают<sup>8</sup> с возрастанием поляризации карбамоиллактама под действием фенильного ядра вследствие его отрицательных индуктивного и мезомерного эффектов.

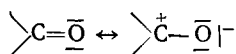


При этом скорость полимеризации зависит как от числа фенильных заместителей, так и от природы заместителей в фенильном ядре (если таковые имеются).

В случае сложных эфиров лактам-N-карбоновых кислот



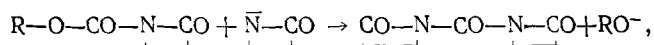
активирующее действие уменьшается с увеличением электроотрицательности заместителя X (табл. 5). Причина этого, как полагают<sup>8</sup>, может заключаться в том, что электроотрицательные заместители X противодействуют участию полярной структуры в мезомерии карбонильной группы:



Таким образом, порядок связи C...O 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 работе<sup>8</sup> не исследована активирующая способность сложных эфиров лактам-N-карбоновых кислот в зависимости от кон-

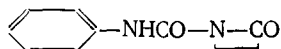
центрации катализатора; отсутствуют также данные о выделении каких-либо промежуточных продуктов процесса полимеризации. Поэтому объяснение авторами механизма действия подобного рода активаторов не является достаточно обоснованным. По всей вероятности, причину такого активирующего действия сложных эфиров 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.<sup>21</sup> 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 взаимодействия моно- и полифункциональных изоцианатов с лактамами<sup>153, 154</sup>.

Следует отметить, что условия проведения полимеризации лактамов заметно влияют на характер действия активаторов и прямого, и косвенного типа. В этой связи работа<sup>155</sup> 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  $\epsilon$ -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  $\epsilon$ -капролактамом протекает с образованием фенилзамещенного карбамоил- $\epsilon$ -капролактама



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

Известно<sup>21</sup>, 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.

*n*-Бутилацетат обладает большим индукционным периодом, как при 130°, так и при 180°. Однако при высокой температуре полимеризации в присутствии *n*-бутилацетата можно достичь высокой степени конверсии, сравнимой со значениями, полученными в присутствии N-ацетил- $\epsilon$ -капролактама. При замене *n*-бутильного радикала на трет-бутил-, фенил- или изопропил-, активирующая способность сложного эфира повышается<sup>21</sup>.

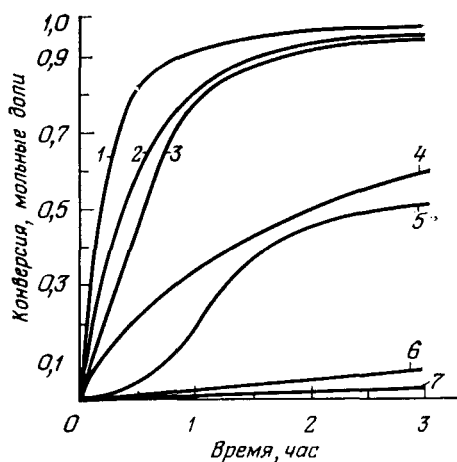


Рис. 2

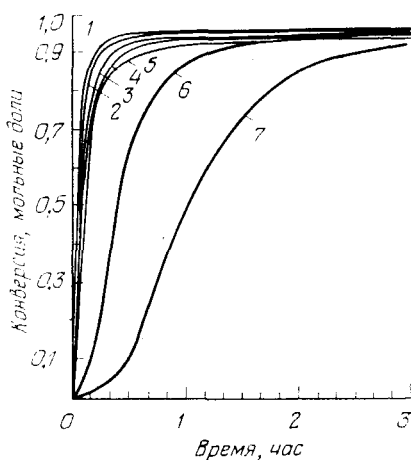


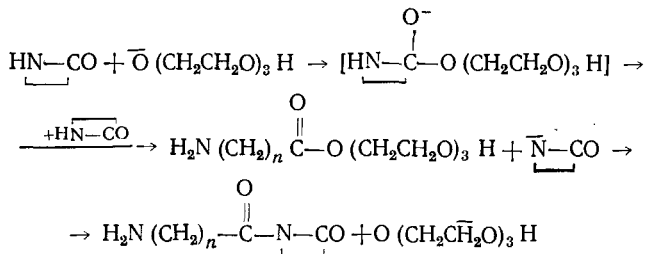
Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени конверсии от времени при анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама при  $130^{\circ}\text{C}$ <sup>155</sup>;  $[\text{NaN}] = 0,0067$  мольных долей: 1 — *N*-бензоил- $\epsilon$ -капролактam, 2 — диизопропилкарбодинимид, 3 — фенилизотиоцианат, 4 — *N*-ацетил- $\epsilon$ -капролактam, 5 — 1,3-дифенилмочевина, 6 — 1,3-диэтилмочевина, 7 — *n*-бутилацетат

Рис. 3. Зависимость степени конверсии от времени при анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама при  $180^{\circ}\text{C}$ <sup>155</sup>;  $[\text{NaN}] = 0,0067$  мольных долей; концентрация активатора — 0,0067 мольных долей; 1 — диизопропилкарбодинимид, 2 — *N*-бензоил- $\epsilon$ -капролактam, 3 — фенилизотиоцианат, 4 — *N*-ацетил- $\epsilon$ -капролактam, 5 — 1,3-дифенилмочевина, 6 — 1,3-диэтилмочевина, 7 — *n*-бутилацетат

Диизопропилкарбодинимид обладает, по данным авторов<sup>155</sup>, высокой активирующей способностью во всем исследованном диапазоне температур. Его активирующее действие можно объяснить двояко: взаимодействием карбодинида с кислым атомом водорода (следы воды) с образованием *симм*-диалкилмочевин<sup>156</sup> или же присоединением к нему лактама или его аниона с образованием полярного заместителя у лактамного азота<sup>21</sup>.

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 авторы<sup>157</sup>, а затем Мермоуд<sup>158</sup> применил в качестве активатора триэтилленгликоль и получил продукт с высокой степенью полимеризации. Подробно вопрос об использовании спиртов для активирования процесса полимеризации лактамов исследовал Сэкигути<sup>159</sup>. Полученные им результаты свидетельствуют о том, что активирование под действием спиртового гидроксила вызывается имидными группами, образующимися в результате этерификации (дециклизации) молекул лактама:



Сэкигути<sup>6</sup> 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<sup>34, 35, 160–166</sup>.

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»<sup>165, 167</sup>. 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<sup>165, 168–171</sup>, 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<sup>165, 168, 169</sup> и из анализа концевых

ТАБЛИЦА 6

Направление роста цепей макромолекул при анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии моно- и полифункциональных активаторов<sup>167</sup>

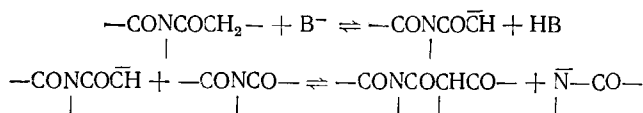
Активатор	Структурная формула	Функциональность	Схема направления роста цепей макромолекул
N-Ацетил- $\epsilon$ -капролактam	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}$ 	1	
N, N'-Изофталойл-бис- $\epsilon$ -капролактam		2	
N, N', N''-Тримезиноил-тер- $\epsilon$ -капролактam		3	
N-Метакрилоил- $\epsilon$ -капролактam	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}$ 	>3	



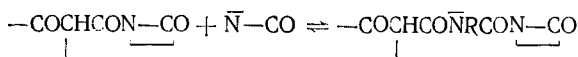
групп <sup>170, 171</sup>. Было показано, что в макромолекулах полиамида, образующегося в присутствии монофункционального активатора, количество концевых групп больше двух <sup>170, 171</sup>, и что распределение по молекулярным массам в таких полиамидах является широким вследствие реакций разветвления, протекающих на поздних стадиях процесса <sup>165, 166, 169</sup>.

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 <sup>34, 35, 161–166</sup>, что связано с трехмерным строением последних <sup>165, 166, 172</sup>. При исследовании молекулярной структуры растворимых образцов поликапроамида на начальных стадиях полимеризации (до момента гелеобразования) Павловой показано <sup>165</sup>, что исследуемые образцы содержат две группы фракций — с большей и меньшей степенью разветвленности. Молекулярно-массовое распределение, полученное авторами <sup>165</sup> 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 разветвленностью <sup>165</sup>. 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. Вихтерле <sup>173</sup> и Шенбенда <sup>174</sup> на модельных реакциях показали, что в щелочной среде имидные группы соединений претерпевают конденсацию Кляйзена при условии, что  $\alpha$ -углеродный атом в молекуле соединен по крайней мере с одним атомом водорода:



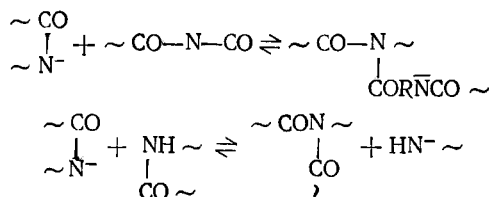
Образующиеся в результате указанной реакции N-ацилированные амиды  $\beta$ -кетокислот (кетоиимиды) являются соединениями, которые могут реагировать с ациллактамами растущими центрами и приводить к образованию кетоиимидов различных структур <sup>175, 176</sup>. Циклические кетоиимиды при взаимодействии с анионом лактама способны превращаться в кетоиамиды <sup>176</sup>:



Как кетоиамиды, так и кетоиимиды, содержащие реакционноспособные группы ( $>\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{—CH}_2\text{—}$ ,  $\text{—CH—}$ ), могут приводить в условиях анионной полимеризации лактамов к большому числу различных соединений, в частности, к производным оксипиридина и урацила <sup>173</sup>, которые

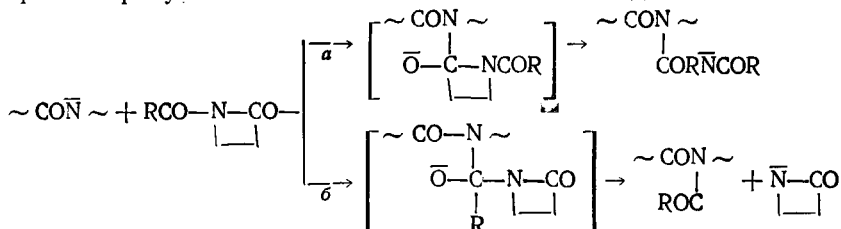
в свою очередь могут являться узлами ветвлений и сшивок в образующихся полимерах.

Вихтерле с соавт.<sup>177, 178</sup> и Шебенда<sup>7</sup> предположили, что к разветвлениям макромолекул при анионной полимеризации лактамов наряду с отмеченными выше побочными реакциями могут приводить также и обменные реакции типа:

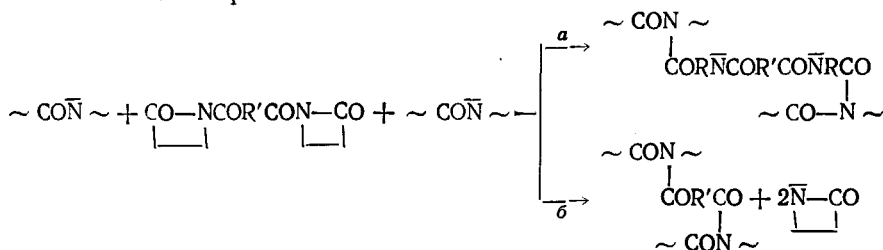


Приведенные выше данные свидетельствуют о возможности образования разветвлений и сшивок в полиамидах при проведении анионной полимеризации лактамов в присутствии как моно-, так и полифункциональных активаторов. Однако при проведении полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии монофункциональных 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.<sup>172</sup> связывают причину образования сшитых полиамидов с наличием в растущих полиамидных макромолекулах концевых ациллактамных групп, способных реагировать с амидными группами других макромолекул. Авторы на модельной реакции полиамида (анид Г-669) с моно- и полифункциональными активаторами, имитирующими реакционноспособные концевые группы растущих полиамидных цепей, показали, что при реакции полиамида с монофункциональными активаторами образуются лишь N-замещенные полиамиды:



а при реакции полиамида с бифункциональными активаторами образуются сшитые полимеры:



Как было показано позже<sup>179</sup>, направления (а, б) указанных реакций в значительной мере зависят от температурных условий.

Из рассмотренных литературных данных, относящихся к изучению

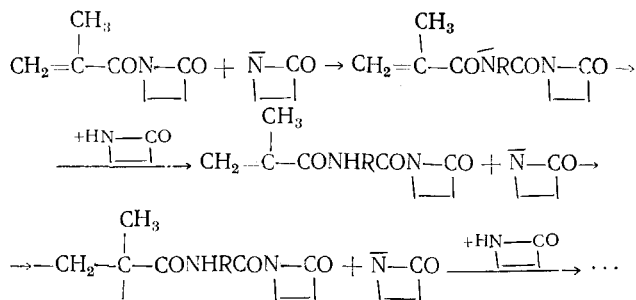
молекулярных структур полиамидов, можно заключить, что в присутствии монофункциональных активаторов образуются линейные полиамиды с небольшой степенью разветвленности, а в присутствии полифункциональных — хаотично разветвленные и частично сшитые полиамиды, причем с увеличением функциональности активаторов степень разветвленности увеличивается<sup>165</sup>.

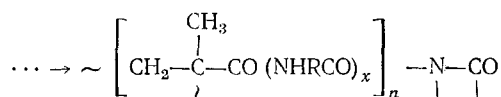
Впервые бифункциональные активаторы N,N'-ацил-бис-лактамы (N,N'-изофталойл-, N,N'-терефталойл-, N,N'-адипиноил-, N,N'-себацонил-бис-капролактамы) были применены при анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама Коршаком с сотр.<sup>160</sup>. Авторами установлено, что в зависимости от концентрации каталитической системы образуются растворимые или нерастворимые полиамиды. Показано, что используя при полимеризации лактамов смесь указанных ацил-бис-лактамов с монофункциональным активатором различного соотношения, удастся достаточно легко регулировать молекулярную массу образующихся полимеров<sup>160</sup>. В настоящее время N,N'-диацил-бис-лактамы нашли широкое применение для активирования процесса анионной полимеризации лактамов<sup>32, 100, 114</sup>. В качестве бифункциональных активаторов широкое применение находят диизоцианаты<sup>43, 35-47, 164, 180</sup>, в присутствии которых образуются нерастворимые полиамиды, отличающиеся высокими прочностными свойствами.

В качестве трифункционального активатора для полимеризации  $\epsilon$ -капролактама впервые был использован N,N',N''-тримезиноил-тер- $\epsilon$ -капролактамы<sup>35, 161</sup>, в присутствии которого образуются полиамиды хаотически разветвленного и частично сшитого строения. Было показано<sup>161</sup>, что полиамиды, получаемые в присутствии трифункционального активатора, являются более эластичными и обладают большей ударной вязкостью, чем полиамиды, полученные в присутствии монофункционального активатора.

Мюллер<sup>181</sup> предложил использовать цианурхлорид в качестве активатора анионной полимеризации  $\alpha$ -пирролидона. По мнению автора, три атома хлора цианурхлорида замещаются  $\alpha$ -пирролидоном, и образующееся триазиновое производное  $\alpha$ -пирролидона действует как эффективный трифункциональный активатор анионной полимеризации лактама.

Большой интерес представляет использование в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов ациллактамных соединений, содержащих непердельные группы. К таким активаторам относится N-метакрилоил- $\epsilon$ -капролактамы<sup>34, 162, 163</sup>. Формально N-метакрилоил- $\epsilon$ -капролактамы 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<sup>162, 163</sup>.





Следует отметить, что N-метакрилоил-ε-капролактam не полимеризуется по двойным связям ни по радикальному, ни по ионному механизмам<sup>182</sup>. Аддукт N-метакрилоил-(ε-аминокаприлоил)-ε-капролактam, образующийся в результате первого акта процесса полимеризации ε-капролактама, полимеризуется по двойным связям, что приводит к образованию полифункционального активатора<sup>162, 163, 183</sup>.

ТАБЛИЦА 7

Некоторые физико-механические характеристики поликапроамида, полученного с активаторами различной функциональности, в сравнении с литьевым капроном Б<sup>162, 163, 184</sup>

Активатор	Содержание фракции, не растворимой в HCOOH, вес. %	Предел прочности, кг/см <sup>2</sup>		Удельная ударная вязкость, кг/см <sup>2</sup>
		при статическом изгибе	при сжатии	
N-Ацетил-ε-капролактam	0	1300—1500	1100	100—150
N, N'-Изофталойл-бис-ε-капролактam	0	1200—1400	1100	250—350
N, N', N''-Тримезиноил-тер-ε-капролактam	60—70	1200—1400	1000	Не разрушается
	40—50	1400—1500	—	Не разрушается
N-Метакрилоил-ε-капролактam				
Капрон Б	0	900	—	150—170

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 сшитые 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.

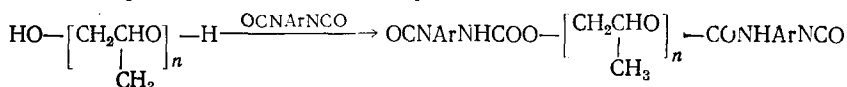
## VI. МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АКТИВАТОРЫ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛАКТАМОВ

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 Грегор<sup>182</sup> осуществили прививку ε-капролак-

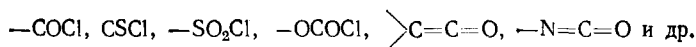


Известно применение ациллактамных, хлорангидридных, изоцианатных и других групп, находящихся на концах макромолекул различной химической природы, для активирования полимеризации лактамов с целью получения блоксополимеров. В этом случае, как правило, получают блоксополимеры строения А—В—А, в которых два внешних сегмента А представляют собой полиамидные звенья, а внутренний сегмент В — 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<sup>193–196</sup> полиэфиров, политиоэфиров<sup>196</sup>, поликарбонатов<sup>196</sup>, полибутадиенов<sup>197–199</sup>, полистирола<sup>197, 200–202</sup>, полисульфона<sup>203</sup> и полиамидов другой химической природы<sup>204–207</sup>.

Так, например, описан способ получения блоксополимеров<sup>196</sup> обработкой полипропиленоксида 2,4-толуилендиизоцианатом

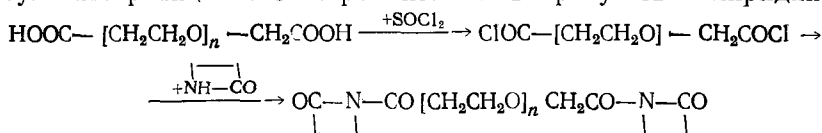


и последующей полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама в присутствии полученного полимерного активатора. Авторы<sup>196</sup> указывают, что помимо простых и сложных полиэфиров в качестве внутреннего полимерного сегмента для получения блоксополимеров можно использовать также политиоэфиры, полиамиды и поликарбонаты, содержащие следующие концевые функциональные группы:



В качестве лактама используют  $\epsilon$ -капролактam,  $\xi$ -энантолактam,  $\eta$ -каприлактam,  $\omega$ -доделактam и их С-замещенные производные.

Согласно другому способу<sup>193</sup>, концевые карбоксильные группы полиэтиленгликоля превращают сначала в хлорангидридные взаимодействия с тионилхлоридом в растворе ксилола и затем — в ациллактамные в результате реакции с  $\epsilon$ -капролактамом в присутствии пиридина:

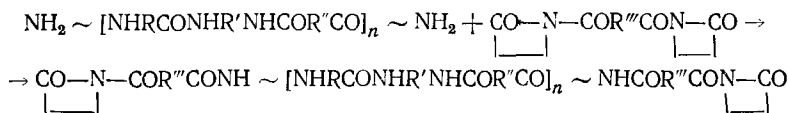


Полученное соединение используют в качестве макромолекулярного активатора анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама. Образующийся блоксополимер обладает улучшенными по сравнению с поликапроамидом антистатическими свойствами.

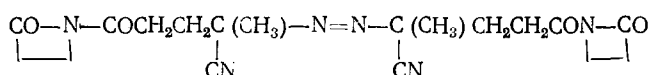
Ямашита с сотр.<sup>194</sup> использовали в качестве полимерного активатора анионной полимеризации  $\alpha$ -пирролидона и  $\epsilon$ -капролактама политетраметилэтиленгликоль с концевыми хлороформидными группами, полученными обработкой концевых гидроксильных групп фосгеном. По мере протекания полимеризации в присутствии указанного полимерного активатора авторы наблюдали увеличение степени превращения лактама и рост приведенной вязкости образующегося блоксополимера. Обнаружена линейная зависимость логарифма приведенной вязкости от логарифма степени превращения лактама, что свидетельствует, по мнению авторов<sup>194</sup>, об отсутствии реакций обрыва цепи. Сравнительно невысо-

кая концентрация полимерного активатора (2—4%) указывает на достаточно высокую эффективность *бис*-хлорформата политетраметилэгликоля в качестве активатора полимеризации лактамов.

Для получения полимерного активатора при синтезе блоксополиамида Линкольн<sup>204</sup> использовал реакцию концевых аминных групп смешанного полиамида 6/66 с *N,N'*-ацил-*бис*-лактамом:

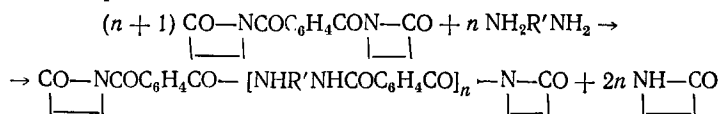


Эффективным активатором полимеризации  $\alpha$ -пирролидона оказался полистирол с концевыми *N*-ацилпирролидоновыми группами<sup>201</sup>, который синтезировали путем радикальной полимеризации стирола с использованием в качестве инициатора 4,4-азо-*бис*-пирролидоно-4-цианвалерата:



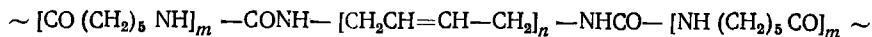
Линейное возрастание молекулярной массы с увеличением глубины полимеризации  $\alpha$ -пирролидона, так же как и увеличение степени конверсии и приведенной вязкости со временем, подтверждают, по мнению авторов<sup>201</sup>, ступенчатый рост цепей и отсутствие обрыва при полимеризации. Сведений об активировании анионной полимеризации лактама за счет внутрицепных  $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп макромолекулярного активатора авторы не приводят.

Коршак с сотр.<sup>205, 206</sup> описали процесс получения блоксополимеров, заключающийся во взаимодействии *N,N'*-ацил-*бис*-лактама с диамином в расплаве  $\epsilon$ -капролактама



с последующей катализируемой натрием полимеризацией  $\epsilon$ -капролактама по концевым ациллактамным группам образовавшегося полимерного активатора. Установлено, что с увеличением содержания полимерного активатора в реакционной смеси возрастает конверсия  $\epsilon$ -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<sup>197-199</sup>. Наличие в бутадиеновом сегменте непердельных двойных связей



открывает дальнейшие возможности модификации полученных продуктов. Авторы<sup>197</sup> отмечают исключительно высокую эластичность бутадиеновых блоксополимеров даже при содержании звеньев  $\epsilon$ -капролактама до 70—80%. Показано, что пластичность этого полимера зависит от молекулярной массы сегментов поликапроамида. Высокая степень конверсии (по  $\epsilon$ -капролактаму  $\approx 98\%$ ) дает основание рассматривать

бутадиеновый макромолекулярный активатор как весьма эффективный. Ударопрочность, определенная для отвержденных блоксополимеров приведенного строения увеличивается с ростом содержания лактамовых звеньев и резко возрастает при содержании последних более 50%, что авторы<sup>198</sup> связывают с более высокой ударопрочностью поликапроамида по сравнению с отвержденным полибутадиеном. В то же время прочность при изгибе с увеличением доли поликапроамида в блоксополимере меняется незначительно.

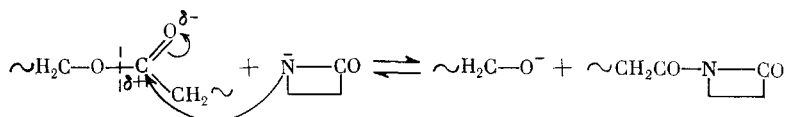
Таким образом, на основании рассмотренного материала по использованию макромолекулярных активаторов для анионной полимеризации лактамов можно сделать следующие выводы.

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<sup>207, 208</sup> о возможности использования простых и сложных полиэфиров в качестве активаторов анионной полимеризации лактамов. В результате нуклеофильной атаки анионом сложнотетраэфирной группировки происходит разрыв гетеросвязи с передачей цепи на лактамную молекулу



Этот случай является примером широко распространенных в полимеризации гетероцепных мономеров реакций передачи цепи с разрывом<sup>209</sup>. По мере протекания реакций межцепного обмена образующийся в начале процесса блоксополимер способен превращаться в статистический. Так, например, Коршаком с сотр.<sup>210</sup> 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, характеризующееся наиболее вероятным распределением мономерных звеньев в сополимере.

В работе<sup>208</sup> отмечено, что при проведении анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии полигексаметиленизофталамида с концевыми N-ациллактamными группами при 140 и 180°С образуются блоксополимеры, приведенная вязкость которых заметно отличается ( $\eta_{\text{пр}}(140^\circ) > \eta_{\text{пр}}(180^\circ)$ ). Различие вязкостных характеристик авторы<sup>208</sup> 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. Н. В. Михайлов, М. В. Шаблыгин, Д. Н. Шигорин, ДАН СССР, 170, 1364 (1966).
5. R. C. P. Cubbon, Makromol. Chem., 80, 44 (1964).
6. Х. Сэкигути, 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 Kagaku, 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. Kraliček, 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. Kraliček, Междунар. симп. по макромолекулярной 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. Stehliček, 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, 11С251.
24. Пат. СССР 113917 (1965); РЖХим., 1966, 24С314.
25. Пат. ГДР 31761 (1964); РЖХим., 1965, 12С219.
26. Японск. пат. 8760 (1973); РЖХим., 1974, 5С338.
27. Австрал. пат. 259535 (1965); РЖХим., 1967, 14С185.
28. Пат. ФРГ 1175434 (1965); РЖХим., 1966, 20С296.
29. Японск. пат. 8516 (1969); РЖХим., 1970, 12С598.
30. Англ. пат. 1136392 (1968); РЖХим., 1969, 20С232.
31. Англ. пат. 903261 (1962); С. А., 57, 16890 (1962).
32. Англ. пат. 1063292 (1967); РЖХим., 1968, 3С214.
33. Авт. свид. СССР № 160312 (1964); РЖХим., 1966, 16С285; 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. СССР 142159 (1971); РЖХим., 1972, 20С352.
37. Пат. США 3138576 (1964); РЖХим., 1965, 22С202.
38. Пат. США 2326817 (1966); РЖХим., 1967, 11С257.
39. Пат. ФРГ 1163541 (1965); РЖХим., 1966, 21С299.
40. Пат. США 3671500 (1972); РЖХим., 1973, 7С362.
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, 12С594.
44. Японск. пат. 20525 (1964); РЖХим., 1967, 9С267.
45. Пат. США 3427289 (1969); РЖХим., 1970, 11С620.

46. Пат. США 3451963 (1969); РЖХим., 1970, 14С405.
47. Пат. СССР 139640 (1971); РЖХим., 1972, 18С344.
48. Авт. свид. СССР № 367119 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 8, 67.
49. Пат. США 3763077 (1973); РЖХим., 1974, 15С386.
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, 7С365.
53. Японск. пат. 28315 (1969); РЖХим., 1970, 18С323.
54. Пат. США 3060153 (1962); РЖХим., 1964, 12С173.
55. Пат. США 3138574 (1964); РЖХим., 1965, 22С200.
56. Австрал. пат. 286173 (1968); РЖХим., 1970, 1С319.
57. Пат. США 3455885 (1969); РЖХим., 1970, 15С502.
58. Голланд. пат. 130324 (1970); РЖХим., 1971, 18С390.
59. Пат. США 3154525 (1964); РЖХим., 1966, 4С244.
60. Пат. СССР 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, 12С328.
64. Швейц. пат. 38095 (1964); РЖХим., 1966, 10С267.
65. Пат. США 3037003 (1962); С. А., 58, 14147 (1963).
66. Пат. США 3216977 (1965); РЖХим., 1967, 8С270.
67. Швейц. пат. 411349 (1966); РЖХим., 1967, 15С260.
68. Японск. пат. 29836 (1970); РЖХим., 1971, 17С469.
69. Швейц. пат. 417959 (1967); РЖХим., 1967, 23С290.
70. Японск. пат. 3994 (1971); РЖХим., 1972, 1С246.
71. Японск. пат. 27830 (1968); РЖХим., 1970, 18С320.
72. Японск. пат. 26676 (1972); РЖХим., 1974, 13С376.
73. Англ. пат. 931013 (1963); РЖХим., 1964, 16С276.
74. Японск. пат. 29835 (1970); РЖХим., 1971, 17С468.
75. Японск. пат. 20991 (1963); РЖХим., 1965, 22С1211.
76. Франц. пат. 1326246 (1963); РЖХим., 1964, 20С222.
77. Англ. пат. 923450 (1963); РЖХим., 1964, 14С254.
78. Англ. пат. 931394 (1963); РЖХим., 1965, 23С197.
79. Франц. пат. 1448966; (1966); РЖХим., 1967, 20С265.
80. Пат. США 3069392 (1962); РЖХим., 1965, 23С238.
81. Пат. США 3592873 (1971); РЖХим., 1972, 14С520.
82. Пат. США 3214415 (1965); РЖХим., 1967, 2С285.
83. Японск. пат. 34156 (1970); РЖХим., 1971, 16С380.
84. Пат. США 3597401 (1971); РЖХим., 1972, 10С329.
85. Англ. пат. 1098093 (1968); РЖХим., 1969, 3С378.
86. Японск. пат. 30510 (1969); РЖХим., 1970, 20С474.
87. Японск. пат. 16716 (1970); С. А., 73, 67307 (1970).
88. Пат. США 3631223 (1971); РЖХим., 1972, 19С327.
89. Бельг. пат. 635215 (1964); С. А., 61, 121112 (1964).
90. Пат. ФРГ 1239474 (1970); РЖХим., 1970, 19С284.
91. Пат. США 3036046 (1962); РЖХим., 1964, 5С151.
92. Пат. СССР 131648 (1969); РЖХим., 1970, 23С275.
93. Пат. ФРГ 2230732 (1974); РЖХим., 1975, 24С273.
94. Пат. США 3755266 (1973); РЖХим., 1974, 12С286.
95. Японск. пат. 29833 (1970); РЖХим., 1971, 17С466.
96. Пат. США 3575938 (1971); РЖХим., 1972, 3С370.
97. Пат. СССР 140534 (1971); РЖХим., 1973, 8С422.
98. Пат. США 3755267 (1973); РЖХим., 1974, 13С375.
99. Пат. США 3759876 (1973); РЖХим., 1975, 16С346.
100. Пат. США 3138574 (1964); РЖХим., 1965, 22С200.
101. Пат. США 3148174 (1964); РЖХим., 1966, 21С303.
102. Пат. США 3086962 (1963); РЖХим., 1965, 3С204.
103. Франц. пат. 2119199 (1972); РЖХим., 1973, 19С319.
104. Японск. пат. 16966 (1970); РЖХим., 1971, 15С376.
105. Франц. пат. 1379540 (1964); С. А., 63, 1895 (1965).
106. Пат. СССР 171754 (1969); РЖХим., 1970, 22С444.
107. Японск. пат. 32787 (1973); РЖХим., 1974, 15С389.
108. Пат. СССР 142084 (1971); РЖХим., 1973, 23С391.
109. Японск. пат. 42759 (1972); РЖХим., 1973, 17С345.
110. Пат. США 3403135 (1968); РЖХим., 1969, 19С303.
111. Пат. США 3207729 (1965); РЖХим., 1966, 25С307.
112. Пат. США 3216977 (1965); РЖХим., 1967, 8С270.
113. Пат. СССР 93016 (1957); С. А., 55, 17084 (1961).
114. Пат. ФРГ 1203465 (1966); РЖХим., 1967, 12С241.

115. Пат. США 3228916 (1966); РЖХим., 1967, 12С238.
116. Пат. США 3141006 (1964); РЖХим., 1966, 2С200.
117. Пат. ФРГ 1071946 (1959); С. А., 55, 13912 (1961).
118. Англ. пат. 924453 (1963); РЖХим., 1964, 19С253.
119. Японск. пат. 12829 (1968); РЖХим., 1969, 13С366.
120. Пат. США 3454537 (1969); РЖХим., 1970, 16С355.
121. Японск. пат. 19032 (1968); РЖХим., 1969, 16С315.
122. Японск. пат. 32434 (1970); РЖХим., 1971, 16С370.
123. Японск. пат. 7575 (1974); РЖХим., 1974, 19С496.
124. Пат. США 3444142 (1969); РЖХим., 1970, 12С595.
125. Пат. США 3250750 (1966); РЖХим., 1967, 15С257.
126. Пат. США 3249590 (1966); РЖХим., 1967, 13С276.
127. Пат. США 3485822 (1969); РЖХим., 1971, 4С411.
128. Пат. США 3448085 (1969); РЖХим., 1970, 13С477.
129. Пат. США 3478025 (1969); РЖХим., 1970, 1С281.
130. Пат. США 3488425 (1970); РЖХим., 1971, 3С258.
131. Пат. США 3448086 (1969); РЖХим., 1970, 12С593.
132. Японск. пат. 47—29796 (1972); РЖХим., 1974, 1С499.
133. Японск. пат. 547 (1965); РЖХим., 1967, 1С305.
134. Японск. пат. 1235 (1969); РЖХим., 1970, 6С506.
135. Японск. пат. 11238 (1968); РЖХим., 1969, 16С306.
136. Пат. США 3210324 (1965); РЖХим., 1967, 1С388.
137. Японск. пат. 16957 (1979); РЖХим., 1971, 15С377.
138. Пат. США 3158589 (1964); РЖХим., 1967, 3С260.
139. Пат. США 3135719 (1964); РЖХим., 1966, 1С207.
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, 10С410.
144. Пат. США 3681295 (1972); РЖХим., 1973, 10С400.
145. Пат. ФРГ 1183680; РЖХим., 1966, 20С298.
146. Пат. США 3174951 (1965); РЖХим., 1966, 13С268.
147. Франц. пат. 2036300 (1970); РЖХим., 1971, 24С1503.
148. Пат. США 3683046 (1973); РЖХим., 1973, 10С411.
149. Пат. США 36811294 (1972); РЖХим., 1973, 10С405.
150. S. Bar-Zakay, M. Levy, D. Vofsi, 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. Stehliček, J. Labsky, J. Sebanda, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 545 (1967).
153. М. А. Эль-Азмурли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Э. Ф. Сайкина, Высокомогл. соед., 49, 946 (1967).
154. М. А. Эль-Азмурли, 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. Cefelin, E. Sittler, O. Wichterle, Coll. Czech. Chem. Commun., 24, 3287 (1959).
158. C. Mermoud, Symposium, Internat. de la Chimie Macromoléculaire, 1963, Paris, Phodiaceta, 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. Андрион, 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, Высокомогл. соед., 8, 519 (1966).
162. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Т. М. Бабчиничер, Там же, 12, 416 (1970).
163. Т. М. Frunze, V. V. Kurashev, V. J. Saitzev, Makromol. Chem., 137, 87 (1970).
164. J. Czerny, 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, Высокомогл. соед., 16А, 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, 15А, 2656 (1973).
167. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Депонир. ВИНТИ № 6197 (1973); РЖХим., 1975, 20С189.
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. Sebanda, J. Kouril, Там же, 7, 1637 (1971).
171. C. V. Goebel, P. Cefelin, J. Stehliček, J. Sebanda, J. Polym. Sci., A1, 9, 1411 (1972).

172. Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Р. Б. Шлейфман, В. В. Коршак, *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 1257 (1974).
173. О. Wichterle, *Makromol. Chem.*, **35**, 174 (1960).
174. J. Sebens, Coll. Czech. Chem. Commun., **31**, 1501 (1966).
175. J. Sebens, B. Masar, Z. Bukac, *J. Polym. Sci.*, **C16**, 339 (1967).
176. J. Sebens, J. Kouril, *Europ. Polymer J.*, **7**, 1637 (1971).
177. О. Вухтерле, Я. Шебенда, Я. Краличек, *Химия и технология полимеров*, **7**, 39 (1961).
178. О. Wichterle, P. Sittler, P. Cefelin, *J. Polym. Sci.*, **53**, 249 (1961).
179. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Л. Б. Данилевская, Т. В. Волкова, *Высокомолекулярные соединения*, **17A**, 1409 (1975).
180. Л. Г. Бахтмирова, Л. Д. Романова, Ю. Н. Угольников, *Авт. свид. СССР № 367119* (1973); *РЖХим.*, 1974, 16С344.
181. Пат. США 3022274 (1962); *РЖХим.*, 1963, 15Т381.
182. О. 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. Бабчиницер, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, *Высокомолекулярные соединения*, **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, 9С309.
192. Пат. США 3243477 (1966); *РЖХим.*, 1967, 9С310.
193. Японск. пат. 16027 (1969); *РЖХим.*, 1970, 15С1352.
194. J. Jamashita, H. Moitsui, K. Ito, *J. Polym. Sci.*, **A1**, **10**, 3577 (1972).
195. Пат. США 3758631 (1973); *РЖХим.*, 1974, 15С397.
196. Англ. пат. 1067153 (1967); *РЖХим.*, 1968, 6С317.
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); *С. А.*, **84**, 165392 (1976).
200. Пат. США 3887643 (1975); *С. А.*, **83**, 133043 (1975).
201. J. Jamashita, Y. Muraso, K. Ito, *J. Polymer. Sci.*, **A1**, **11**, 435 (1973).
202. Пат. США 3770849 (1973); *РЖХим.*, 1974, 21С536.
203. Пат. США 3657385 (1972); *РЖХим.*, 1973, 2С312.
204. Англ. пат. 1150725 (1969); *С. А.*, **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, *Высокомолекулярные соединения*, **18A**, 848 (1976).
207. Японск. пат. 12871 (1970); *РЖХим.*, 1972, 13С293.
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. Ениколопан, 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