

УДК 547.476.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТОНОВ

Ю. Н. Сазанов

Работа посвящена обзору исследований по полимеризации лактонов. Автор кратко останавливается на истории вопроса, преимуществе синтеза полиэфиров методом полимеризации над поликонденсацией и существующей номенклатуре лактонов. Подробно рассмотрена полимеризация ρ -, γ - и δ -лактонов как незамещенных, так и с различными заместителями в присутствии анионных и катионных катализаторов, а также под действием ионизирующих излучений. Приведены условия и возможные схемы механизма полимеризации этих лактонов, а также влияния заместителей на ход процесса. Отдельно рассмотрены примеры сополимеризации рассматриваемого класса соединений как с винильными, так и циклическими мономерами. Представлены имеющиеся в литературе данные о физико-химических свойствах полиэфиров, синтезированных из лактонов, и их применение в качестве волокно- или пленкообразующих полимеров. Библиография — 80 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1084
II. Полимеризация β -лактонов	1085
III. Полимеризация γ - и δ -лактонов	1091
IV. Сополимеризация лактонов	1092

I. ВВЕДЕНИЕ

Первые сообщения о полимеризации лактонов относятся к 1903 г., когда Фихтер и Байсвенгер¹, а позднее Холо² получили из жидкого мономерного δ -валеролактона воскообразную кристаллическую массу с т. пл. 47—48°. Карозерс с сотр.³ показали, что при этом образуется смесь олигомеров с $M=3000$ —4000.

В настоящее время полимеризации кислородсодержащих циклических эфиров, в частности лактонов, уделяется большое внимание. Образование полиэфиров в этом случае имеет значительное преимущество по сравнению с методом поликонденсации. Во-первых, процесс можно проводить в более мягких условиях, при отрицательных или близких к комнатной температурах, во-вторых, отпадает необходимость удаления побочных продуктов реакции, как это имеет место при поликонденсации. Эти преимущества дают возможность получать полиэфиры с большим молекулярным весом, которые обладают рядом ценных физико-химических свойств и пригодны для изготовления высококачественных волокон и пленок.

Лактоны полимеризуются в присутствии катализаторов кислого и основного характера, комплексных катализаторов и под действием ионизирующих излучений. По радикальному механизму они не полимеризуются.

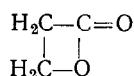
В литературе существует некоторый разнобой в терминологии лактонов. Обычно название лактона происходит от названия кислоты, на основании которой он построен, но некоторые авторы при определении названия лактона исходят из общего числа углеродных атомов, входя-

щих в лактон, а другие — из количества углеродных атомов, образующих кольцо лактона. Мы считаем, что второй принцип классификации более строг, и в дальнейшем будем придерживаться следующей номенклатуры: четырехчленный лактон — β -пропиолактон, пятичленный — γ -бутиrolактон, шестичленный — δ -валеролактон, семичленный — ε -капролактон. Начало отсчета положения заместителей у углеродных атомов лактонного кольца будет производиться начиная от карбонильного углерода.

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β -ЛАКТОНОВ

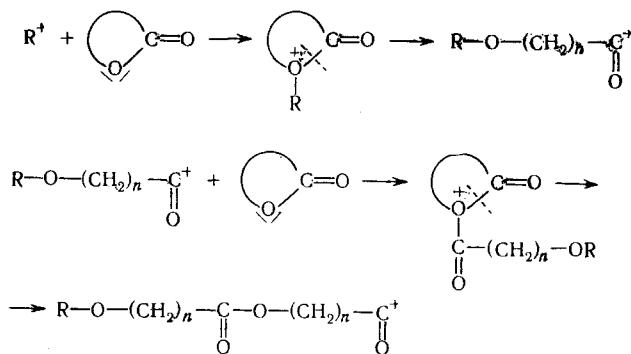
1. Незамещенные β -лактоны

Одним из наиболее изученных представителей класса лактонов является β -пропиолактон:

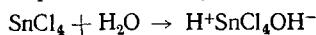


Реакции β -пропиолактона с различными органическими и неорганическими соединениями были детально исследованы Грэшемом с сотр.⁴⁻¹⁵

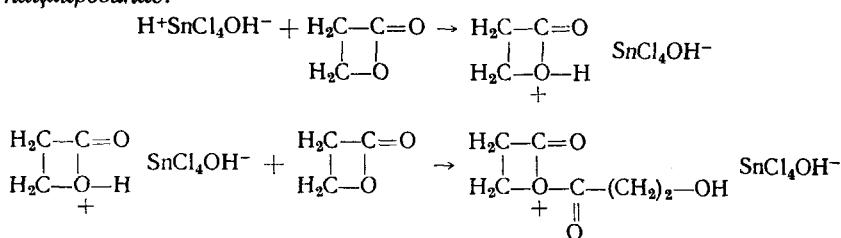
Катионная полимеризация. В 1948 г. Грэшем с сотр.⁶ впервые описали образование полимера с $M=800-1000$ при взаимодействии β -пропиолактона с конц. H_2SO_4 или FeCl_3 . В 1962 г. Хердрон, Озе и Корте¹⁷ исследовали полимеризацию β -пропиолактона в присутствии AlCl_3 и ацетилперхлората. Исходный β -пропиолактон перегоняли в тщательно высушенной аппаратуре под вакуумом в присутствии 2%-ной добавки толуилендиизоцианата. Чистоту продукта проверяли на газовом хроматографе и по стабильности мономера при хранении (при температуре не выше 60°). Полимеризацию проводили при 20° в блоке в атмосфере азота в присутствии вышеуказанных катализаторов, количество которых составляло $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Полученные полимеры имели строение полиэфира и $M \approx 100\,000$. Был предложен следующий механизм катионной полимеризации лактонов:



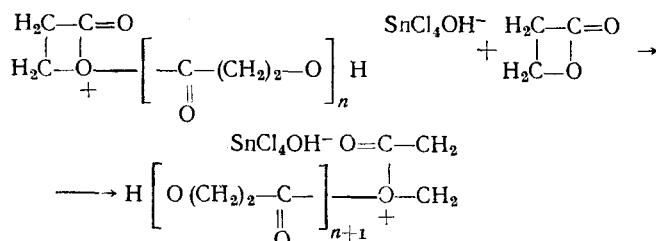
Ямасита с сотр.¹⁸ проводили полимеризацию β -пропиолактона в присутствии конц. H_2SO_4 , а также кислот Льюиса (FeCl_3 , SnCl_4 , AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 · эфират) при 0 и 20° в течение длительного времени (от 24 час. до 5 месяцев). Были получены низкомолекулярные полимеры ($\eta_{\text{уд}}/c = 0,05$) с т. пл. 76—80°. В присутствии ZnCl_2 и HgCl_2 полимеры не образуются. На основании ИК спектров и концевых групп полимера предложен следующий механизм полимеризации в присутствии системы $\text{SnCl}_4-\text{H}_2\text{O}$:



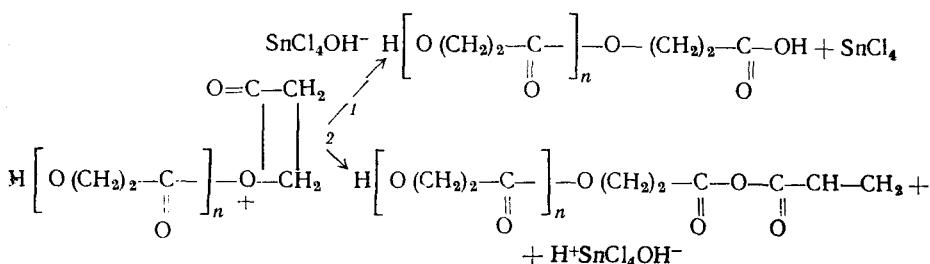
Иницирование:



Рост цен:



Обрыв цепи:



В основном превалирует первый механизм обрыва, однако при повышенной температуре возможна и вторая реакция. В другой работе¹⁹ Ямасита указывает, что основной причиной обрыва цепи является присутствие в реакционной системе неучтенных количеств воды. В последнее время появились патенты^{20, 21} и сообщение²² о полимеризации β -пропиолактона в присутствии фосфатов Ti, Zr и V. Полученные полимеры имели $[n]$ от 1 до 5.

Анионная полимеризация. Анионной полимеризации β -пропиолактона посвящено больше работ, чем катионной полимеризации. Это обусловлено принципиальной возможностью проведения процесса в присутствии ряда катализитических систем без обрыва цепи, что, в свою очередь, приводит к синтезу полимеров с большим молекулярным весом.

Грэшем с сотр.¹⁶ впервые нашли, что при действии на β -пропиолактон NaOH образуется низкомолекулярный продукт. Продолжая работы по полимеризации циклических эфиров, Фурукава с сотр.^{23, 24} испытали ряд металлоорганических соединений в качестве катализаторов полимеризации β -пропиолактона. Эти соединения применяли как в чистом виде, так и с сокатализаторами. Были синтезированы низкомолекулярные полимеры с $[\eta] < 0,2$.

В противоположность японским исследователям Хердрон, Озе и Корте²⁵ нашли, что тщательно очищенный β-пропиолактон дает в присутствии анионных катализаторов высокомолекулярные полимеры даже при комнатной температуре. При действии натрийнафталина в растворе диоксана при 100° образуется полимер с $[\eta] \sim 3$, а при полимеризации в

ТАБЛИЦА 1

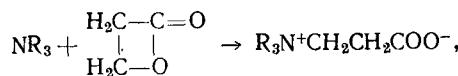
Полимеризация β -пропиолактона в присутствии различных анионных катализаторов

Катализатор, класс соединений и пример	Условия реакции			Выход, %	[η]	Ссылки на литературу
	Температура, °C	Время, час	Концентрац. катализ., моль/моль мономера			
Гидраты окисей металлов (кальция, калия, бария)	0—80	1—360	10^{-2}	70—90	0,4—0,5	22,26,28
Соли (углекислый калий или натрий, рубидий и т. д.)	30	72—600	$0,5—2 \cdot 10^{-2}$	20—70	0,4	22,26,28
Алкоголяты (этилат натрия, изопропилат магния)	15	1000	$0,3—3 \cdot 10^{-3}$	50—70	0,4—0,6	19
Органические основания (триэтиламин, бетаин, пиридин, алкалоиды)	0—25	200—800	$4 \cdot 10^{-3}$	70—90	0,5—1	19,22,27

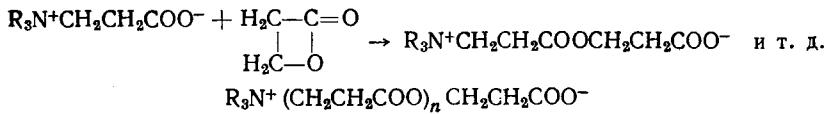
присутствии алюминийалкилов получены продукты с $M = 70\,000—100\,000$ даже без сокатализатора. Использование в качестве сокатализатора воды приводит к значительному повышению молекулярного веса полиэфира в зависимости от соотношения алкилалюминий (или галоид-алкилалюминий) — вода. При обсуждении механизма анионной полимеризации авторы считают, что так же, как и в катионном процессе разрыв лактонного кольца происходит по ацильной связи, при этом отрицательный заряд переходит от инициатора к кислородному атому кольца, который затем взаимодействует с новой молекулой мономера.

Японские исследователи^{18, 19, 22, 26—28} испытывали в качестве катализаторов полимеризации β -пропиолактона большое количество неорганических и органических соединений основного характера. Обобщенные данные представлены в табл. 1. Из указанных соединений наиболее эффективными катализаторами являются бетаин, пиридин и его производные. Полимеризацию β -пропиолактона в присутствии пиридина изучали Кагия, Сано и Фукуи^{27, 29}, они попытались установить некоторые закономерности процесса, определяя скорости реакций, молекулярные веса и выход полимеров в зависимости от концентрации мономера и катализатора, температуры и времени полимеризации. В случае блочной полимеризации молекулярный вес возрастает с увеличением выхода полимера и времени полимеризации. Скорость процесса в зависимости от соотношения мономера и катализатора выражена кривой с максимумом. При проведении реакции в растворителе, активность катализатора возрастает с увеличением диэлектрической постоянной среды и концентрации мономера. Схема процесса аналогична схеме анионной полимеризации, предложенной ранее²⁵, с добавлением возможных вариантов обрыва и переноса цепи.

В 1963 г. Этьен и Соль³⁰ сообщили, что β -пропиолактон образует в присутствии бетаина полимеры с высоким молекулярным весом. Ранее было отмечено^{31—33}, что при действии третичных аминов на β -пропиолактон образуется бетаин или бетаиноподобные комплексы:



которые в дальнейшем при соответствующих условиях приводят к полимеризации β -пропиолактона по следующей схеме:



Авторы приведенной схемы считают, что наилучшим катализатором данного типа является соединение, полученное при взаимодействии лактона и третичного амина, однако обычный бетаин, внутренняя соль оксикарбоксиметилтритметиламмония, триметилбетаин глицина и бензилдиметилбетаин глицина лишь незначительно уступают ему. В присутствии этих катализаторов в количестве 0,1 мол. % за 8—10 часов при 15—20° были получены полимеры β-пропиолактона с $[\eta]=1,5$. Имеется также ряд патентных данных о полимеризации β-пропиолактона под влиянием органических соединений металлов I и III группы периодической системы^{34, 35}, щелочей на хлопке³⁶ и шерсти³⁷, солей металлов I группы и слабых неорганических кислот³⁸.

Полимеризация под действием ионизирующих излучений. Окамура с сотр. исследовали полимеризацию β-пропиолактона под действием γ-лучей в твердом состоянии^{39, 40, 41} и в растворе⁴² при —78 и —196°. Облучению (мощность дозы 10^3 — 10^6 рентген/час) подвергались крупные и мелкие кристаллы β-пропиолактона. Наиболее высокомолекулярные продукты образуются из крупных кристаллов, вследствие того, что рост полимерной цепи происходит в направлении, перпендикулярном большой оси кристалла мономера и, таким образом, с увеличением размера кристалла возрастает молекулярный вес полимера. При температуре —78° образуется кристаллический полимер даже при облучении мелких кристаллов, а при —196° получается аморфный полимер. На основании рентгенографических исследований³⁹ и электронной микроскопии⁴⁰ предполагают, что акт инициирования происходит на стыке кристаллов и особенно в местах дефекта кристаллической решетки. Выход поли-β-пропиолактама не превышает 15—20%, $[\eta]=0,15$ —0,2, т. пл. 110—120°. В указанных работах отмечен эффект постполимеризации после прекращения облучения образца. Выход и вязкость полимера возрастают с увеличением мощности дозы⁴³. Предложен анионный механизм полимеризации β-пропиолактона под действием γ-лучей.

Кроме γ-излучения для инициирования полимеризации β-пропиолактона использовали видимый свет в присутствии уранилнитрата в качестве активатора реакции⁴⁴, УФ облучение⁴⁵ и поток электронов с мощностью дозы $1,6 \cdot 10^{-4}$ — 20 Мрад/мин⁴⁶, однако лишь в последнем случае удалось выделить полимер с $[\eta]=1,4$ —2,56, но с очень низким выходом. В остальных случаях были получены низкомолекулярные продукты с малым выходом.

Строение и свойства поли-β-пропиолактона. Элементарный анализ синтезированных полимеров и продуктов их кислотного и щелочного гидролиза^{18, 26}, химический анализ концевых групп^{17, 18, 25, 47}, ИК спектры^{18, 22, 26, 27, 47, 48} и результаты дифференциального термического анализа²² показывают, что поли-β-пропиолактон имеет строение сложного полиэфира, однако в связи с отсутствием общего мнения о месте разрыва кольца лактона при полимеризации, пока не сделано однозначного заключения о регулярности чередования звеньев в цепи макромолекулы. Установлено, однако, что структура полиэфира полученного из лактона, отличается от структуры полиэфира полученного при поликонденсации диолов и дикарбоновых кислот²⁵.

При изучении ИК спектров пленок полимеров были обнаружены структуры двух типов, образование которых зависит от условий полиме-

ризации в частности от характера катализатора²⁸. Однако по химическим свойствам полимеры с разной структурой не отличались друг от друга, не было различия и в ИК спектрах растворов этих полимеров. Было высказано предположение⁴⁷ о возможности полиморфизма указанных полимеров. Существование различных кристаллических структур поли- β -пропиолактона было подтверждено исследованиями Фурукавы, а также Кагия, Сано и Фукуи²². Был получен кристаллический поли- β -пропиолактон, который содержал α и β -формы с температурами кристаллизации 65 и 20° соответственно, отличающиеся по рентгенограммам и ИК спектрам. Было найдено, что α -форма, с периодом идентичности 7,02 Å, имеет строение 2₁-спиралей, а β -форма, с периодом идентичности 4,28—строение плоского зигзага. β -форма может переходить в α -форму при медленном нагревании пленки полимера до 65°. β -форма образуется при получении пленки из раствора путем медленного испарения хлороформа при быстром испарении преобладает α -форма.

Подобные исследования были проведены Джанальвизе⁴⁹, который на основании рентгенограмм порошков и волокон поли- β -пропиолактона, определил период идентичности (6,02 Å), а также параметры элементарной ячейки и предложил наиболее вероятное строение спирали макромолекулы и ее упаковку.

Поли- β -пропиолактон представляет собой по большей части кристаллический продукт с. т. разм. 80—122° и плотностью от 1,2 до 1,4 (в зависимости от молекулярного веса). Он растворим в ряде органических растворителей. По данным дифференциального термического анализа²², температура разложения полимера находится в пределах 230—250°, причем эти значения могут повышаться с увеличением молекулярного веса полимера. Вследствие низкой температуры размягчения поли- β -пропиолактон применяют в качестве модификатора натуральных волокон^{36, 37} или в смеси с другими более термостойкими полимерами.

2. Алкилзамещенные β -лактоны

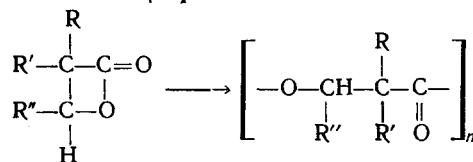
В 1960 г. появился патент⁵⁰, а в 1962 г. статья тех же авторов⁵¹, которые описали получение полимеров ряда замещенных β -пропиолактонов в присутствии триэтиламина или триэтилендиамина в блоке и в растворе при 80—100°. Некоторые из полученных полимеров имели высокую температуру плавления (табл. 2), причем лактоны, обладающие более симметричной структурой давали более высокомолекулярные и высококристаллические полимеры.

Большинство синтезированных полимеров растворимы в хлорсодержащих растворителях и образуют гибкие прозрачные пленки, которые по сравнению с полизэфирными, полученными поликонденсацией, обладают повышенной гидролитической устойчивостью, устойчивы к действию НВг, разбавленных щелочей и раствора гидразина.

Полимеризация α, α, β -тризамещенных лактонов в присутствии бетамина³⁰ аналогична полимеризации незамещенного лактона³⁰, причем наличие алкильных заместителей в α -положении облегчает атаку карбонильного углерода кольца со стороны COO⁻ аниона и ускоряет процесс полимеризации.

Ямасита с сотр.^{18, 26} проводили полимеризацию α -метил-, β -метил-, β , β -диметил и β -изопропил- β -пропиолактонов в присутствии анионных и катионных катализаторов. Все синтезированные полимеры имели низкий молекулярный вес ($[\eta]=0,03—0,1$). На основании величины молекулярного веса и времени полимеризации составлены следующие ряды

ТАБЛИЦА 2

Температура плавления полимеров алкилзамещенных
β-пропиолактонов

Заместители			Температура плавления, °С
R	R'	R''	
CH ₃	CH ₃	H	240
CH ₃	C ₂ H ₅	H	125
CH ₃	n-C ₃ H ₇	H	80
CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	25
CH ₃	n-C ₄ H ₉	H	жидкость
CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	H	54
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	226—245
C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	H	200—205
C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	H	179—180
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	257
n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	H	227
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	245
—(CH ₂) ₅ —		H	260—270
CH ₃	CH ₃	CH ₃	185
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	150

активности β-пропиолактонов. При полимеризации в присутствии кислых катализаторов: β,β-диметил > незамещенный > α-метил ≥ β-метил > β-изопропил; для основных катализаторов: незамещенный > α-метил ≥ β-метил > β-изопропил > β, β-диметил.

Более детально исследована полимеризация α,α-диметил-β-пропиолактона¹⁹ и β,β-диметил-β-пропиолактона⁵². При полимеризации первого в присутствии CH₃COOK или KOH при 50° получены высокомолекулярные полимеры ([η]=1,7—2,6) с т. пл. 230—240° и выходом ~100%. Полимеры растворимы в феноле, крезоле и трихлоруксусной кислоте при повышенной температуре. Найдено, что увеличение времени полимеризации, а также соотношения [M]/[C] способствует повышению степени полимеризации. Высказано предположение, что в данных условиях происходит образование «живых полимеров». В случае полимеризации α,α-диметил-β-пропиолактона в присутствии кислых катализаторов при 100° получены лишь низкомолекулярные продукты. В случае полимеризации β,β-диметил-β-пропиолактона в присутствии SbCl₅, SnCl₄ и ZnCl₂ при 0° в течение нескольких дней образуют полимеры с [η]=0,08—0,12 и выходом ~30%. При использовании в тех же условиях в качестве катализаторов Al(C₂H₅)₃ или Al(C₂H₅)₃—H₂O образуются полимеры с более высоким молекулярным весом ([η]=0,2—0,37), однако, по сравнению с незамещенным β-пропиолактоном и α, α-диметил-β-пропиолактоном активность β-замещенного лактона при полимеризации ниже. Понижение активности объясняют⁵², во-первых, нестойкостью самого мономера при повышенной температуре (β,β-диметил-β-пропиолактон легко распадается на изобутилен и C₂O) и, во-вторых, наличием реакции переноса цепи, особенно в присутствии катионных катализаторов.

Интересная работа по определению активности α-замещенных β-пропиолактонов при полимеризации в присутствии основных катализаторов, в частности пиридина, начата группой японских исследователей⁵³, кото-

рые на основании С — С «скелетного метода» вычислили энергию делокализации электронов в кольце лактона, а также фронтальное распределение электронной плотности в зависимости от характера заместителя у углеродных атомов кольца лактона. Исходя из вычисленных значений кулоновских и резонансных интегралов, составлены схемы фронтального распределения электронных плотностей для четырех типов α -замещенных β -пропиолактонов и дан следующий ряд скоростей их полимеризации в порядке убывания (указаны заместители) $\alpha,\alpha\text{-бис-хлорметил} > \alpha\text{-этил-}\alpha\text{-хлорметил} > \alpha\text{-метил-}\alpha\text{-хлорметил} >$ незамещенный $> \alpha, \alpha$ -диметил.

3. Галоидзамещенные β -лактоны

О полимеризации галоидзамещенных β -пропиолактонов опубликовано лишь несколько сообщений, которые касаются только условий полимеризации и некоторых свойств полученных полимеров. Так, при полимеризации $\alpha, \alpha\text{-бис-хлорметил-}\beta\text{-пропиолактона}$ ⁵⁴ в присутствии порошкообразного KOH в течение 6 час. при 40—50° получен полимер с т. разм. $\sim 300^\circ$, из которого можно прядь волокна, обладающие способностью к холодной вытяжке. При нагревании указанного мономера в течение 5 час. при 100—120° был получен полимер⁵⁵ с т. пл. $\sim 300^\circ$, нерастворимый в большинстве органических растворителей и термостабильный при 230—250°. Полимер $\alpha, \alpha\text{-бис-хлорметил-}\beta\text{-пропиолактона}$ был получен в присутствии KOH, триэтиламина и лиридина при 50°⁵⁶. В тех же условиях $\beta,\beta\text{-бис-хлорметил-}\beta\text{-пропиолактон}$ полимеризовался лишь в присутствии кислых катализаторов ($\text{AlCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{BF}_3$ · эфират), а указанные выше основные катализаторы были неэффективны⁵⁶. Температура плавления полимера $\beta,\beta\text{-бис-хлорметил-}\beta\text{-пропиолактона}$ 150—160°. Кроме хлорметильных производных β -пропиолактона есть упоминание о получении полимеров из $\alpha, \alpha\text{-бис-бромметил-}, \alpha, \alpha\text{-бис-фторметил-}$ и α -бромметил- α -этил- β -пропиолактонов в присутствии триэтиламина или триэтилендиамина⁵¹.

III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ γ - И δ -ЛАКТОНОВ

В литературе нет сведений о получении гомополимеров из γ -лактонов, и опубликованы лишь две работы о сополимеризации γ -бутиrolактона, о которых будет сказано ниже.

Шестичленные или δ -валеролактоны легко образуют полимеры в присутствии ионных катализаторов, иногда даже легче^{17, 25}, чем β -лактоны, и впервые полимеры из лактонов были синтезированы на основе δ -валеролактона^{1, 2}. Карозерс с сотр.³ получили поли- δ -валеролактон с $M = \sim 4000$, нагревая мономер при 150° в присутствии K_2CO_3 в течение 5 часов. Полимеры представляли собой воскообразные продукты с т. пл. 53—55°. Хердрон и др.^{17, 25}, наряду с изучением полимеризации β -пропиолактона исследовали полимеризации δ -валеролактона и ϵ -капролактона. Они предложили механизм катионной и анионной полимеризации этих лактонов аналогичный механизму полимеризации β -пропиолактона с разрывом ацильной связи кольца, причем анионный механизм отличался от предложенного ранее Станнетом и Шварцем⁵⁷. На основании сравнения скоростей полимеризации и молекулярных весов полимеров установлен следующий ряд активности для трех лактонов: ϵ -капролактон $>$ δ -валеролактон \geqslant β -пропиолактон, причем из ϵ -капро- и δ -валеролактонов были получены полимеры с $M \sim 100\ 000$.

Сатомэ и Кадира⁵⁸ проводили полимеризацию δ -валеролактона в присутствии этиленгликоля и этаноламина в течение 10 часов при 100—180°. Поскольку молекулярный вес полученных полимеров не превышал 2000 и температура плавления их была ниже 50°, то за ходом процесса следили по изменению показателя преломления n_D^{50} реакционной смеси. Молекулярный вес образующегося полимера линейно возрастал с увеличением отношения $[M]/[C]$; вода в системе при концентрации менее 0,01% не оказывала существенного влияния на скорость процесса, а каталитические добавки H_2SO_4 , $AlCl_3$ или Na ускоряли реакцию, причем активность их убывала в такой последовательности: $H_2SO_4 > AlCl_3 > Na$. Энергия активации процесса составляла 6,4 ккал/моль. Предложенный механизм инициирования и роста полимерной цепи аналогичен выдвинутому ранее¹⁷. При этерификации синтезированного полимера по концевым OH-группам получен полиэфир, термостабильный при 200° (не терял в весе при нагревании в течение 6 часов при 200°).

Опубликовано также несколько патентов, касающихся полимеризации ϵ -капролактонов в присутствии хелатов металлов IV группы периодической системы и ацетатов жирных кислот⁵⁹, ряда алкоксисоединений Sn , Pb и Mn ⁶⁰, минеральных кислот и кислот Льюиса⁶¹, спиртов, аминов и аминоспиртов⁶², алкоголятов Na , K , Li ; $LiAlH_4$, $NaHB_4$ ⁶³, металлоорганических соединений I, II и III группы периодической системы^{64, 65}, боратов и окисей Zn и Pb и титанорганических соединений⁶⁶. Молекулярные веса полимеров, описанных в перечисленных патентах изменились в широком интервале от 900 до 250 000. Эти полимеры рекомендуют использовать для получения наполнителей, покрытий, лаков, пленок и волокон, а в смеси с другими полимерами^{67, 68} для изготовления различных пластмасс.

IV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТОНОВ

С целью повышения термостабильности с одновременным сохранением ценных качеств лактонных полимеров проводились работы по сополимеризации ряда лактонов с винильными или другими циклическими мономерами. Наибольшее количество работ посвящено сополимеризации β -пропиолактона, причем в качестве второго компонента чаще использовались циклические эфиры. Описана сополимеризация β -пропиолактона с 3,3-бис-хлорметилоксациклобутаном (БХЦБ)^{69–71} в присутствии эфирата BF_3 и системы $Al(C_2H_5)_3$ — H_2O при —50 и 0°. На основании данных элементарного анализа и ИК спектров установлено, что в реакцию вступают оба компонента и образуют сополимер, который состоит из растворимой и нерастворимой в хлороформе фракций с. т. пл. ~125° и ~160°, соответственно. БХЦБ является более активным мономером как при катионной, так и при анионной сополимеризации. Щелочной гидролиз указывает на блочное строение этого сополимера. Фурукава с сотр.⁷² проводили сополимеризацию β -пропиолактона с тетрагидрофураном, эпихлоргидрином и окисью этилена в присутствии тех же катализаторов при 0°. Тетрагидрофуран и особенно эпихлоргидрин образуют с β -пропиолактоном в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ — H_2O почти чередующиеся сополимеры. В случае эфирата BF_3 получены сополимеры только с тетрагидрофураном ($r_1=2,9$; $r_2=0,4$). Окись пропилена не вступала в сополимеризацию с β -пропиолактоном.

Интересная попытка получить сополимер β -пропиолактона с γ -бутиrolактоном была предпринята Фурукава с сотр.⁷³, которые проводили сополимеризацию указанных мономеров в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ — H_2O , $Zn(C_2H_5)_2$ — H_2O , $Al(\text{изо-}C_3H_7O)_3$, KOH и K_2CO_3 при 0 и 25° в блоке и

в растворе (толуол, метиленхлорид). Сополимер β -пропиолактона с γ -бутиrolактоном образуется лишь в присутствии каталитической системы $Al(C_2H_5)_3 - H_2O$. Исходя из констант активности мономеров ($r_1 = 18 \pm 2$; $r_2 = 0,36 \pm 0,1$) сделано предположение, что γ -бутиrolактон входит в состав сополимера в незначительном количестве в виде блоков, содержащих не более 2—3 звеньев γ -бутиrolактона.

Была изучена также возможность сополимеризации β -пропиолактона с винильными соединениями. При взаимодействии⁷⁴ акрилонитрила с β -пропиолактоном в присутствии таких металлорганических соединений, как $SrZn(C_2H_5)_4$, $Al(C_2H_5)_3$, нафтенат натрия и систем C_4H_9Li с $Al(C_2H_5)_3$, $B(C_4H_9)_3$, $Cd(C_2H_5)_2$ при комнатной температуре образовалась смесь растворимых и нерастворимых в хлороформе продуктов. Растворимая фракция состояла из гомополимера β -пропиолактона, а нерастворимая содержала гомополимер акрилонитрила и сополимер его с β -пропиолактоном. Однако выход сополимера был незначителен и скорость реакции мала.

Описана прививка β -пропиолактона к сополимеру акрилонитрила и дикетена⁷⁵. Присоединение β -пропиолактона в этом случае происходило за счет раскрытия кольца дикетена в сополимере, т. е. дикетен служил переходным звеном между винильным и циклическим соединением, объединяя два вида полимеризации. Поэтому наблюдалась прямая зависимость между содержанием дикетена в сополимере его с акрилонитрилом и количеством привитого β -пропиолактона.

При радикальной сополимеризации⁷⁶ стирола с β -пропиолактоном в соотношении 85 : 15, соответственно образуется блок-сополимер с концевыми OH- и COOH-группами. Блок-сополимеры стирола и β -пропиолактона получены и при катионной сополимеризации ($SnCl_4$, 0°, в тулоле)⁷⁷.

При попытке получить сополимеры β -пропиолактона с пропиленсульфидом в присутствии $(C_2H_5)_3N$, а также с N-карбоксиангидридом DL-валина в присутствии пиридина, оказалось, что в первом случае сополимеризация не идет, а во втором образуется сополимер $M \sim 1200$, причем константы сополимеризации указывают на низкую активность β -пропиолактона⁷⁸.

Исследована сополимеризация β -пропиолактона γ -бутиrolактона и ε -капролактона с этиленимином⁷⁹. Сополимеризацию проводили в присутствии $SnCl_4$, эфирата $BF_3(C_2H_5)_3N$, $NaCN$, $HgCl_2$ в среде различных растворителей с диэлектрической постоянной от 2,38 до 37,6 при температурах —35—0°, 35—100° и 100°, в случае β -, γ - и ε -лактона, соответственно. Были получены низкомолекулярные продукты. Выход сополимеров увеличивался с повышением диэлектрической постоянной растворителя. На основании сравнения ИК спектров синтезированных продуктов и соединений, моделирующих строение элементарного звена полимера, предложено пять различных структур в зависимости от места разрыва кольца лактона. Две структуры образуются за счет разрыва в β -пропиолактоне связи $Alk-O$ в среде растворителей с высоким значением диэлектрической постоянной. В среде с низким значением диэлектрической постоянной у всех перечисленных лактонов, независимо от среды, разрыв кольца происходит по ацильной связи.

Ямасита с сотр. описали сополимеризацию β,β -диметил- β -пропиолактона с 3,3-бис-хлорметил-оксациклобутаном⁵² и со стиролом⁷⁷. Кроме того ими исследована сополимеризация 3,3-бис-хлорметил-оксациклобутана с незамещенным β -пропиолактоном, α -метил, β -метил, α,α -диметил-, β,β -диметил- и β -изопропил- β -пропиолактоном, которая проводилась в присутствии эфирата BF_3 при 0°. Наибольшей активностью в катионной

сополимеризации обладает β , β -диметил- β -пропиолактон. Считают, что механизм раскрытия кольца этого мономера отличается от остальных вследствие того, что две метильные группы у β -углеродного атома, из-за перераспределения электронной плотности кольца, облегчают разрыв связи $\text{Alk}-\text{O}$ с образованием третичного карбониевого иона. У остальных исследованных лактонов в выбранных условиях раскрытие кольца происходит по связи ацил — O . Получен следующий ряд активности указанных лактонов при катионной сополимеризации с 3,3-бис-хлорметилоксациклобутаном: β , β -диметил $>$ незамещенного $>$ \geqslant α -метил $>$ α , α -диметил. Активность лактонов в сополимеризации возрастает с увеличением числа алкильных заместителей у β -углеродного атома вследствие повышения нуклеофильности эфирного кислорода кольца лактона. Однако эта величина у β -лактонов низка по сравнению с простыми циклическими эфирами, что, в частности, видно при сравнении величин констант сополимеризации. Так, для наиболее активного β , β -диметил- β -пропиолактона $r = 1,42 \pm 0,1$, а для 3,3-бис-хлорметилоксациклобутана $r = 7,24 \pm 0,32$. Причиной сравнительно низкой активности β -лактонов считают понижение нуклеофильности эфирного кислорода вследствие оттягивания электронов смежной карбонильной группой. Была отмечена общая тенденция уменьшения активности β -лактонов при введении алкильных заместителей в α -положение в случае анионной полимеризации и повышение активности при введении алкильных заместителей в β -положение в случае катионной полимеризации, что соответственно отражается и на свойствах полимеров.

Высшие лактоны, например, γ -бутиrolактон и ϵ -капролактон дают сополимеры с этиленимином⁷⁹, о чем упоминалось выше, а также с 3,3-бис-хлорметил-оксациклобутаном и β -пропиолактоном⁸⁰. В последнем случае сополимеризацию проводили в присутствии эфирата BF_3 при комнатной температуре или при 0° . Указанные лактоны образуют сополимеры с 3,3-бис-хлорметилоксациклобутаном, причем по активности в сополимеризации лактоны располагаются в следующий ряд: ϵ -капролактон $>$ γ -бутиrolактон $>$ β -пропиолактон. На основании констант сополимеризации найдено, что активность ϵ -капролактона выше активности 3,3-бис-хлорметил-оксациклобутана, а γ -бутиrolактона несколько ниже. При сополимеризации β -пропиолактоном получены сравнительно низкомолекулярные продукты ($[\eta] = 0,06 - 0,25$).

На основании рассмотренных работ можно сделать вывод, что лактоны представляют интерес как для изучения процессов полимеризации, связанных с раскрытием циклов, так и в качестве перспективного сырья для получения полиэфиров, обладающих рядом ценных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Fichter, A. Beisswenger, Ber., 36, 1200 (1903).
2. E. Hollo, Ber., 61, 895 (1928).
3. F. I. van Natta, I. W. Hill, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 54, 761 (1932).
4. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, I. T. Gregory, Там же, 70, 999 (1948).
5. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, I. T. Gregory, Там же, 70, 1001 (1948).
6. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, I. T. Gregory, Там же, 70, 1003 (1948).
7. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, I. T. Gregory, Там же, 70, 1005 (1948).
8. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, R. A. Bannkert, W. L. Baageet, M. G. Brandergard, Там же, 71, 661 (1949).
9. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, R. A. Bannkert, Там же, 71, 2807 (1949).

10. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, Там же, **72**, 72 (1950).
11. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, M. R. Friderick, W. L. Baeret, Там же, **73**, 2345 (1951).
12. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, F. T. Fiedorek, Там же, **74**, 1323 (1952).
13. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. X. Werber, Там же, **76**, 609 (1954).
14. Англ. пат. 662526 (1951); C. A., **47**, 3872f (1953).
15. S. C. Westfahl, T. L. Gresham, J. Org. Chem., **21**, 1145 (1956).
16. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, J. Am. Chem. Soc., **70**, 998 (1948).
17. H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, Makromol. Chem., **56**, 179 (1962).
18. M. Okada, Y. Yamashita, Y. Ichikawa, T. Tsuda, S. Miure, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 104 (1963).
19. Y. Yamashita, Y. Ishikawa, T. Tsuda, Там же, **67**, 252 (1964).
20. Японск. пат. 15244 (1961); РЖХим., **1965**, С267.
21. Японск. пат. 15245 (1961); РЖХим., **1965**, С268.
22. T. Kagiya, T. Sano, K. Fukui, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 951 (1964).
23. S. Inoue, I. Tomoi, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromol. Chem., **48**, 229 (1961).
24. J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujii, A. Kawasaki, T. Tatanou, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., **65**, 254 (1962).
25. H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, Makromol. Chem., **56**, 187 (1962).
26. Y. Yamashita, T. Tsuda, Y. Ishikawa, S. Miure, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 109 (1963).
27. T. Kagiya, T. Sano, K. Fukui, Там же, **68**, 1144 (1965).
28. S. Okamura, T. Hagishimura, A. Tanako, Там же, **65**, 707 (1962).
29. T. Kagiya, T. Sano, K. Fukui, Там же, **68**, 1141 (1965).
30. Y. Etienne, R. Souas, J. Polymer Sci., **C4**, 1061 (1963).
31. R. Suzuki, K. Ichikawa, M. Kase, J. Org. Chem., **26**, 1808 (1961).
32. Ам. пат. 2719156 (1955); C. A., **50**, 13100a (1956).
33. Ам. пат. 2744130 (1956); C. A., **50**, 17531 (1956).
34. Японск. пат. 6394 (1963); РЖХим., **1965**, С178.
35. Японск. пат. 6394 (1963); РЖХим., **1965**, С179.
36. G. C. Daul, R. M. Reinhart, I. D. Reid, Text. Res., J., **25**, 330 (1955).
37. W. C. Rose, H. P. Lundgren, Там же, **23**, 930 (1953).
38. Японск. пат. 6391 (1961); РЖХим., **1966**, С288.
39. S. Okamura, K. Hayashi, J. Chim. Phys., **59**, 429 (1962).
40. S. Okamura, K. Hagishimura, Y. Kianishi, J. Polymer Sci., **58**, 925 (1962).
41. K. Hayashi, S. Mori, I. Nakai, S. O. Okamura, Makromol. Chem., **68**, 194 (1963).
42. Японск. пат. 13895 (1962); РЖХим., **1965**, С193.
43. C. David, I. Parren, F. Van der Provoost, A. Ligotti, Polymer, **3**, 341 (1963).
44. M. Sakamoto, K. Hayashi, S. Okamura, J. Polymer Sci., **B3**, 205 (1965).
45. Японск. пат. 6392 (1961); РЖХим., **1966**, С289.
46. Ам. пат. 3111469 (1963); РЖХим., **1965**, 196.
47. S. Okamura, T. Hagishimura, A. Tanako, R. Kato, Y. Hikuoshi, Makromol. Chem., **54**, 226 (1962).
48. G. Wasai, T. Saegusa, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, 601 (1964).
49. D. Gianalvise, Chim. e Ind., **46**, 525 (1964).
50. Франц. пат. 1231163 (1960); C. A., **55**, 19330f (1961).
51. R. Thiebout, N. Fischer, Y. Etienne, I. Coste, Ind. Plast. Modern., **2**, 1 (1962).
52. Y. Yamashita, T. Tsuda, Y. Ishikawa, T. Shimizu, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 1493 (1963).
53. K. Fukui, H. Kato, T. Ionezawa, S. Okamura, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 904 (1964).
54. Канад. пат. 549347 (1957); Цит. по У. Сёресон, Т. Кемпбел, Препартивные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 298.
55. Т. Д. Дьяченко, Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов в сб. Высокомол. соед., Гетероцепные высокомолек. соединения, Изд. АН СССР, М., 1964, стр. 236.
56. Ю. Н. Сазанов, М. М. Котон, Н. А. Глухов, Т. Д. Дьяченко, Доклад на XV Всес. конф. по высокомолек. соединениям. М., 1965.
57. V. Stannett, M. Szwarc, J. Polymer Sci., **10**, 587 (1954).
58. K. Satome, Y. Hadaga, Makromol. Chem., **82**, 41 (1965).

59. Ам. пат. 2878236 (1959); С. А., 53, 12744а (1959).
 60. Ам. пат. 2890208 (1959); С. А., 53, 18546h (1959).
 61. Ам. пат. 2914556 (1959); С. А., 54, 8586d (1960).
 62. Англ. пат. 859645 (1961); С. А., 56, 20505g (1961).
 63. Англ. пат. 981199 (1965); РЖХим., 1966, С217.
 64. Англ. пат. 859642 (1961); С. А., 56, 25355g (1961).
 65. Англ. пат. 1000401 (1965); РЖХим., 1966, С280.
 66. Ам. пат. 3164945 (1965); РЖХим., 1966, С285.
 67. Ам. пат. 2933477 (1960); С. А., 54, 21830c (1960).
 68. Ам. пат. 2933478 (1960); С. А., 54, 21830e (1960).
 69. K. Tada, T. Saegusa, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 66, 996 (1963).
 70. K. Tada, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., 71, 71 (1964).
 71. T. Shimizu, T. Tsuda, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 67, 1661 (1964).
 72. K. Tada, T. Saegusa, J. Furukawa, Там же, 66, 1501 (1963).
 73. K. Tada, Y. Numata, T. Saegusa, J. Furukawa, Makromol. Chem., 77, 220 (1964).
 74. Y. Shimosaka, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 66, 1498 (1963).
 75. T. Shiota, Y. Hiraki, Y. Goto, K. Hayashi, S. Okamura, J. High. Polymer [Tokio], 22, 252 (1965).
 76. Ам. пат. 2895658 (1958); С. А., 53, 15642f (1959).
 77. T. Tsuda, T. Shimizu, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 67, 2145 (1964).
 78. D. C. Dermel, W. A. Ames, J. Polymer Sci., A-2, 9, 4151 (1964).
 79. T. Kagija, S. Narisawa, K. Manabe, K. Fukui, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 68, 1741 (1965).
 80. T. Tsuda, T. Shimizu, Y. Yamashita, Там же, 67, 2150 (1964).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР, Ленинград