

УДК 542.952 + 547-314

## Новые биоразлагаемые полимеры на основе $\alpha$ -ангеликалактона

В. Е. ТАРАБАНЬКО, К. Л. КАЙГОРОДОВ

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

E-mail: [veta@icct.ru](mailto:veta@icct.ru)

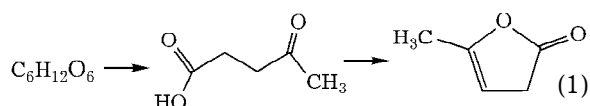
### Аннотация

Показана возможность полимеризации  $\alpha$ -ангеликалактона (5-метилфуран-2(3H)-он) по двум основным маршрутам – раскрытием олефиновой и/или раскрытием лактонной связи. Полиэфиры  $\alpha$ -ангеликалактона получены на основных катализаторах. Синтезированы жидкие и твердые полимеры с молекулярными массами (ММ) от 840 до 100 000. Методом ПМР показано, что доля полиэфирных межмономерных связей в них составляет 60–68 %. Получены сополимеры  $\alpha$ -ангеликалактона с добавками стирола с ММ порядка 200 000–500 000. Показано, что полученные полимеры поддаются биодegradации различными микроорганизмами в период от месяца до полугода.

**Ключевые слова:** ангеликалактон, биоразлагаемые полимеры, стирол, сополимеры, полиэфиры, каталитическая полимеризация

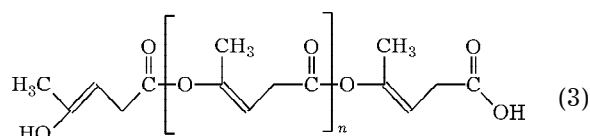
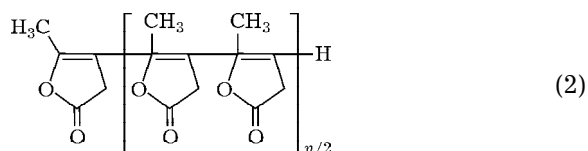
### ВВЕДЕНИЕ

$\alpha$ -Ангеликалактон (5-метил-2(3H)-фуранон, АЛ), продукт дегидратации левоулиновой кислоты, может быть получен из гексозных углеводов – возобновляемого природного сырья:



гексозы левоулиновая кислота  $\alpha$ -ангеликалактон

В структуре АЛ молекула имеет две функциональные группы, способные участвовать в реакциях полимеризации, – сложноэфирную и сопряженную с ней двойную связь. Соответственно, существует два возможных маршрута полимеризации – раскрытие двойной связи с образованием полифуранона (2) и раскрытие лактонного цикла с образованием полиэфира (3):



В случае полимеризации по двойной связи АЛ можно рассматривать как двухзамещенный винилацетат. Такие соединения, в которых заместители находятся на концах винильной группы, в основном не полимеризуются, но наличие лактонного кольца в некоторой степени делает протоны в положениях 2 и 3 подвижными [1]. Это приводит к возможности миграции двойной связи в молекуле при изменении физических условий [2] и раскрытию  $\pi$ -связи в присутствии сильных кислот Льюиса и под действием ионизирующего излучения [3]. В результате получают олигомерные продукты со степенью полимеризации  $n = 5-8$ . Анионная димеризация по маршруту (2) происходит лишь при интенсивной механоактивации [4]. Известны продукты полимеризации по маршруту (3), получающиеся при действии на АЛ основных катализаторов [5]. Возможно также примене-

ние АЛ в качестве олефинового компонента в реакциях сополимеризации с метиладамантил-метакрилатом, малеиновым ангидридом, норборненом [6], полигидроксистириолом [7]. Во всех случаях доля АЛ в сополимере не превышает 30 %.

Наибольший интерес представляют реакции полимеризации АЛ с раскрытием лактонного цикла. Продукты таких реакций могут обладать способностью к биодegradации [8–10]. Литературных данных о полимеризации таких замещенных  $\gamma$ -лактонов нами не найдено, что также отмечено авторами [11, 12]. Катализаторами полиперезтирификации АЛ могут служить неорганические и органические основания [13], металлоорганические соединения [14].

Цель настоящей работы – исследование полимеризации и сополимеризации АЛ и способности полученных полимеров к биодegradации.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали леулиновую кислоту от Acros Organics и синтезированную согласно [15].  $\alpha$ -Ангеликалактон получали из леулиновой кислоты в режиме вакуумной дистилляции (25 торр, 340–345 К) и очищали дробной кристаллизацией из расплава. Общее содержание примесей оценивалось с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии и составляло  $(0.10 \pm 0.06)$  мол. %. Примеси не идентифицированы. При хранении (9 мес. и более) и в процессе исследований образцы не проявляли заметной склонности к самопроизвольной полимеризации.

Диоксан, этилацетат, диэтиловый эфир, дихлорэтан, бутанол-1, пропанол-1, пропанол-2, бензофенон (квалификации “х.ч.”) были дополнительно очищены фракционной перегонкой в вакууме.

В качестве оксидных катализаторов использовали пероксид бензоила (“х.ч.”) и пероксид ацетона, полученный согласно [13].

В качестве основных катализаторов использовали NaOH (“ч.д.а.”), бутилат натрия, синтезированный согласно [16]. Для проведения экспериментов в безводных средах алкоголяты синтезировали по схеме

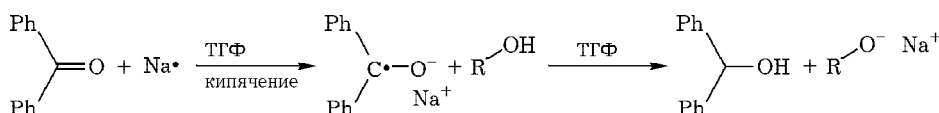
В коническую колбу вместимостью 0.25 л с обратным холодильником помещали тщательно осушенный тетрагидрофуран (ТГФ), бензофенон, натрий металлический (мелкие чешуйки) в расчете на концентрацию образующегося кетила, равную  $((0.3 - 0.8) + 1.5X)$  М, где X – требующаяся начальная концентрация алкоголята. Избыток кетила расходуется на устранение остаточной воды (до  $10^{-12}$  М воды) и растворенных кислорода и оксидов углерода. После образования кетила в колбу при подаче потока аргона загружались соответствующие компоненты для синтеза инициатора *in situ* по литературной методике [17] в расчете на получение необходимой концентрации и затем –  $\alpha$ -ангеликалактон.

В качестве кислотного катализатора использовали эфират трифторида бора (“ч.”).

Чистоту веществ оценивали методами ГЖХ и  $^1\text{H}$  ЯМР. Спектроскопия ЯМР была также привлечена и для исследования структуры полимерных продуктов. Спектры ЯМР веществ записаны на спектрометре Bruker DPX-200W (200 МГц) Центра коллективного пользования КНЦ СО РАН с привязкой к дейтериевому сигналу растворителя.

Молекулярные массы и индексы полидисперсности  $n = M_w/M_n$  полученных продуктов полимеризации оценивали вискозиметрически (вискозиметры Освальда, диаметр капилляра 0.12 и 0.56 мм, бензофенон) и криоскопически (в бензофеноне) [18].

Способность полученных полимеров к биодegradации оценивали по приросту биомассы культур микроорганизмов *Saccharomyces cerevisiae*, *Candida parapsilosis*, *Streptomyces chrysomallus*, *Streptomyces lividans* и визуально наблюдаемому растворению полимера. К навеске взвеси микробиологической культуры (0.5 г,  $\sim 10^7$ – $10^8$  КОЕ) добавляли навеску полимера (3 г) и 2 мл водного раствора, содержащего 1.45 М NaCl, 1.19 М  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 0.48 М  $\text{MgSO}_4$ . Для оценки биодegradации полимера в неминерализованном субстрате готовили аналогичный образец из 0.5 г взвеси микробиологической культуры, 3 г полимера



и 2 мл дистиллированной воды. Приготовленные образцы выдерживали при  $(308 \pm 1)$  К в течение 5–30 сут. Полноту деградации полимера наблюдали визуально и оценивали время его полного растворения по исчезновению образцов смолы. Прирост микроорганизмов оценивали по увеличению сухой массы взвешенных веществ и оптической плотности культуральной жидкости ( $\lambda = 540$  нм, толщина кюветы 1 см, нефелометрический метод), разбавленной до необходимого уровня.

Для оценки способности полученных полимеров к биодegradации в почве проводились модельные эксперименты в образцах серой лесной почвы. Ком почвы разделялся на девять-десять равных частей (по массе), каждую часть помещали в отдельный сосуд. С помощью трубчатого аппликатора в массу образцов почвы помещали образцы полимера массой от 6 до 8 % от массы почвы (в среднем 3–5 г). Температура сосудов принималась равной температуре окружающего воздуха и составила за весь период наблюдений 286–298 К. Влажность почвы поддерживалась периодическим поверхностным поливом. Для предотвращения влияния ризодеградации проводилась регулярная тщательная прополка образцов почвы [19].

Статистическая оценка токсичности водных вытяжек из почвенных образцов деградации ПАЛ и ПАЛ-стирол проводилась на многокюветном культиваторе КВМ-05 на культуре рачков дафний согласно ПНД Ф Т 14.1:2.3:4.10-04 16.1:2.3:3.7-04.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние пероксидных инициаторов

Использованные органические пероксиды (бензоила и ацетона) неэффективны в качестве инициаторов полимеризации АЛ. При многочасовой выдержке реакционной массы в диапазоне “рабочей” температуры (385–388 К для пероксида бензоила и 393–400 К для пероксида ацетона) [13] заметного расходования мономера в его смеси с инициаторами, по данным ПМР, не происходило.

### Катионная полимеризация $\alpha$ -ангеликалактона

В качестве кислоты Льюиса использовали комплекс трифторида бора с диэтиловым эфиром для получения соединения с установленной структурой [1]. В 25 мл сероуглерода растворили 10 г АЛ, затем добавили 0.25 мл эфирата трифторида бора. Смесь в течение 5 ч выдержали при температуре  $(323 \pm 5)$  К. После выделения из реакционной массы, промывки диэтиловым эфиром и вакуумной отгонки летучих веществ получили 8.8 г высоковязкой смолы темно-красного цвета, растворимой в ацетоне, диоксане и спиртах, слаборастворимой в водном растворе NaOH, нерастворимой в воде, диэтиловом эфире, бензоле и парафинах. Молекулярная масса  $M_n = 810$ ,  $M_w = 862$ .

На рис. 1 приведен ПМР-спектр продуктов взаимодействия  $\alpha$ -ангеликалактона с

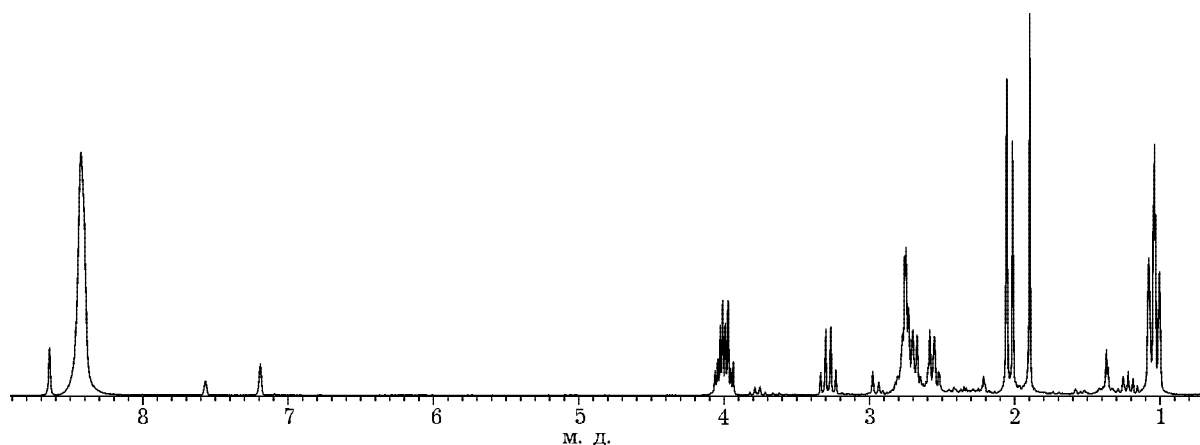


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр продуктов полимеризации АЛ в присутствии трифторида бора (3 мас. %,  $T = 393\text{--}400$  К, 5 ч; пиридин- $D_6$ ).

трифторидом бора в пиридине-D6 в присутствии этилацетата. Идентифицированные сигналы: пиридин-D6 ( $\delta$  8.6–8.7, 7.5–7.6, 7.1–7.2 м.д.), вода ( $\delta$  8.2–8.6 м.д.), этилацетат ( $\delta$  3.9–4.1, 1.8–1.9, 0.9–1.1 м.д.). Сигналы различных групп полимера находятся в области от 0.8 до 4 м.д. В области 4–7 м.д., где обычно располагаются пики олефиновых протонов, никаких сигналов не наблюдается, т. е. полимеризация под действием трифторида бора протекает путем раскрытия двойных связей (маршрут (2)) практически полностью.

Биодеградации такими микроорганизмами, как *Saccharomyces cerevisiae*, *Streptomyces chrysomallus* и *Streptomyces lividans*, полученный олигомер не поддается.

#### Анионная полимеризация АЛ в присутствии гидроксида натрия и бутилата натрия

Типичная методика эксперимента: в стеклянную ампулу с навеской АЛ 3 г добавляли бутилат натрия либо пылевидный порошок NaOH. Затем ампулу термостатировали на время до двух (для ButONa) или трех недель (для NaOH).

В присутствии кристаллического NaOH наблюдается образование из АЛ прозрачной высоковязкой жидкости или смолы желто-оранжевого цвета с характерным карамельным запахом. Смола растворима в полярных растворителях, нерастворима в воде, набухает в углеводородах.

В присутствии бутилата натрия наблюдается образование оранжевой вязкой жидкос-

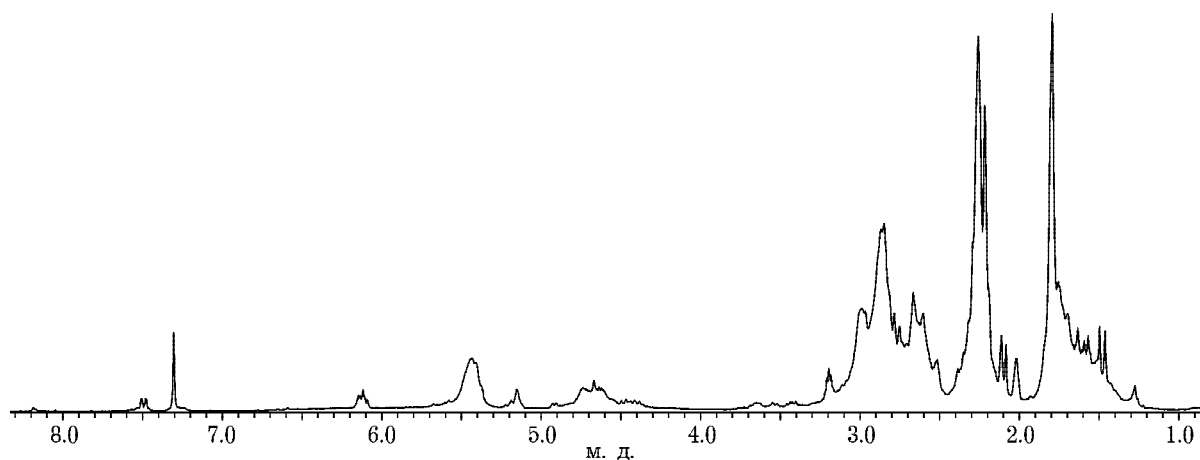


Рис. 2. ПМР-спектр продуктов полимеризации  $\alpha$ -ангеликалактона в присутствии NaOH при  $(295 \pm 4)$  К (210 ч).

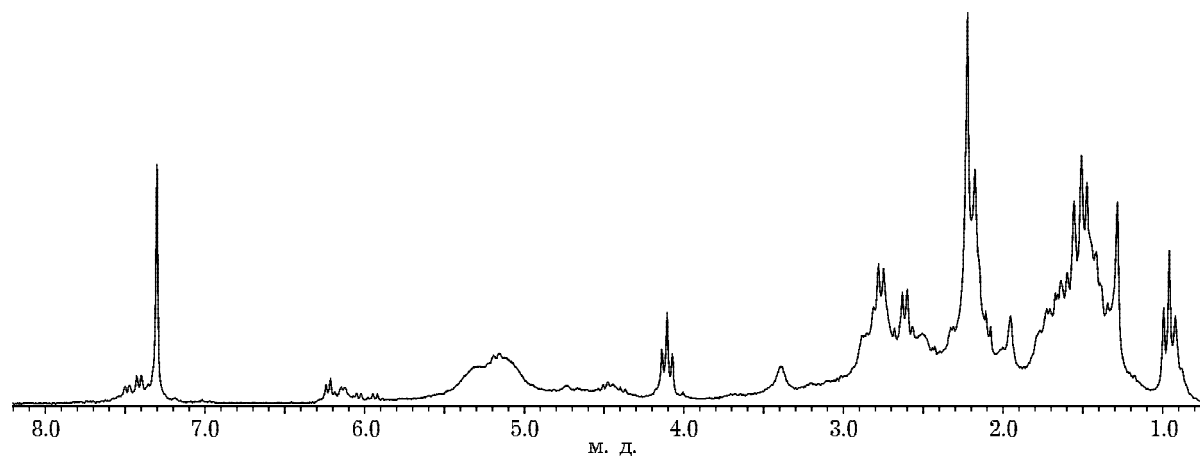


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр продукта полимеризации АЛ в присутствии бутилата натрия (5 мол. %) при  $T = (395 \pm 4)$  К (238 ч).

ти, которая постепенно переходит в светло-желтую смолу. Смола растворима в полярных растворителях, нерастворима в воде, набухает в углеводородах.

На рис. 2 приведен ПМР-спектр образца смолы, полученной при полимеризации АЛ в массе в присутствии кристаллического NaOH при  $(290 \pm 4)$  К на воздухе. Образец ПАЛ имел молекулярную массу 840 и полидисперсность, равную 1.05.

На рис. 3 приведен  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр образца смолы, полученного взаимодействием АЛ с 5 мол. % бутилата натрия при  $T = (395 \pm 4)$  К. Образец ПАЛ имел молекулярную массу 1120 и полидисперсность, равную 1.8.

В спектрах ПМР образцов, полученных полимеризацией в присутствии NaOH и бутилата натрия, наблюдаются интенсивные сигналы в области 4–6 м.д., характерной для сигналов олефиновых и гидроксильных протонов. Это означает, что олефиновые группы сохраняются в молекулах полимера, в отличие от продуктов полимеризации в присутствии трифторида бора (см. рис. 1). Доля интегральной интенсивности сигналов олефиновых протонов области 4.0–5.6 м.д. в спектре в целом составляет 0.113 и 0.134 для спектров на рис. 2 и 3 соответственно.

С учетом стехиометрии молекулы мономера (один олефиновый протон из шести в молекуле) это означает, что в полимере обнаруживается 68 и 80 % олефиновых протонов в расчете на исходное их содержание в мономере. Межмономерные связи образуются по одному из двух маршрутов – (2) или (3); следовательно, можно предположить, что доля сохранившихся в полимере двойных связей равна доле образовавшихся межмономерных полиэфирных связей. Таким образом, межмономерные связи полимера образуются путем раскрытия лактонного цикла (68–80 % связей в полимере) и двойной связи (20–32 % связей в полимере) соответственно.

На рис. 4 представлена зависимость средневесовой молекулярной массы образца ПАЛ при полимеризации в массе от продолжительности процесса в присутствии 5 мас. % NaOH при температурах 295 и 312 К. Полученные данные показывают, что достигаемая в этих условиях степень полимеризации полученного полимера  $n = 9–10$  почти не зависит от

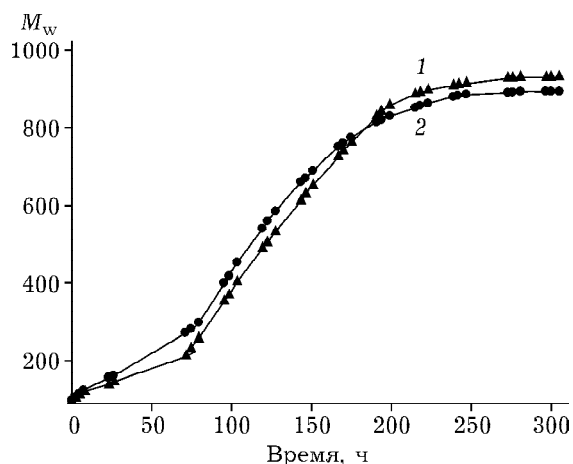


Рис. 4. Зависимость средневесовой молекулярной массы образца ПАЛ от времени при катализе гидроксидом натрия (массовая доля NaOH 5 %).  $T$ , К: 295 $\pm$ 4 (1), 312 $\pm$ 4 (2).  $M_w$  оценена вискозиметрически.

температуры. Такая слабая температурная зависимость может быть обусловлена термодинамическим контролем процесса при малых значениях энтальпии полимеризации.

На рис. 5, 6 представлены результаты по влиянию концентрации бутилата натрия на кинетику полимеризации и молекулярно-массовое распределение получаемых полимеров при 291 К. При увеличении концентрации инициатора повышается скорость процесса, но снижаются максимально достижимые степени полимеризации (см. рис. 5). Кроме повышения средней молекулярной массы полимера, при снижении концентрации бутилата натрия зна-

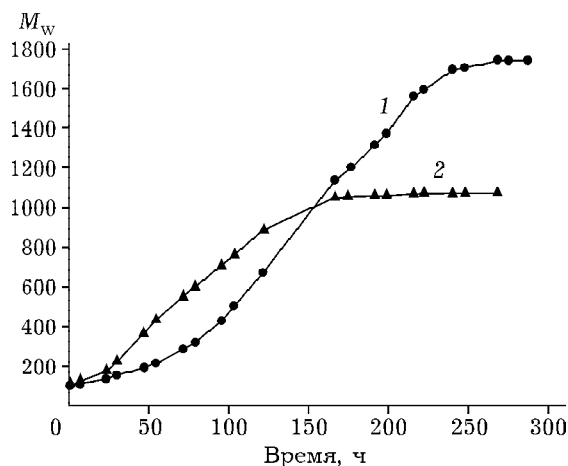


Рис. 5. Зависимость средневесовой молекулярной массы образца ПАЛ от времени при иницировании бутилатом натрия ( $T = (291 \pm 5)$  К). Молярная доля ButONa, %: 3 (1), 5 (2);  $M_w$  оценена вискозиметрически.

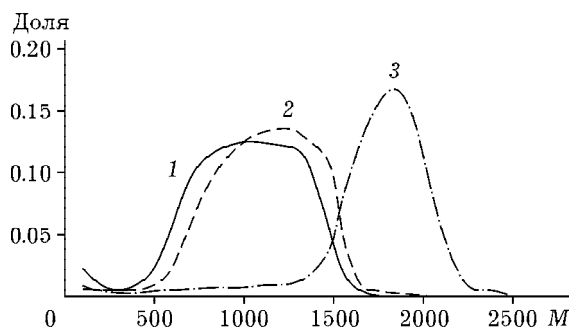


Рис. 6. Влияние концентрации бутилата натрия на молекулярно-массовое распределение ПАЛ. Молярная доля ButONa, %: 5.5 (1), 5 (2), 3 (3);  $M_w$ , Да: 986 (1), 1072 (2), 1742 (3).

чительно сужается молекулярно-массовое распределение получаемого ПАЛ (см. рис. 6). Такие закономерности широко распространены и естественны в процессах полимеризации [20].

Полимеры, полученные полимеризацией АЛ на гидроксиде и бутилате натрия, подвергаются полной или частичной биодegradации в течение 5–30 сут (табл. 1). Скорость биодegradации полимера падает в ряду *Saccharomyces cerevisiae* > *Candida parapsilosis* > *Streptomyces chrysomallus* > *Streptomyces lividans*. В этом же ряду убывает и количество микроорганизмов, определяемое по массе или нефелометрически. Последнее, веро-

ятно, связано со снижением биодоступности полимеров, или, иными словами, концентрации доступных питательных веществ в системе при увеличении продолжительности дegradации. Это и приводит к снижению количества микроорганизмов в соответствии с ограниченным ресурсом питательных веществ.

#### Полимеризация $\alpha$ -ангеликалактона в присутствии алкоголятов натрия в безводных средах

Эксперименты в безводных средах проводили при 333–338 К, продолжительность полимеризации составляла от 40 до 60 мин. Из полученных смол выделяли первую представительную фракцию методом дробного пересаживания из раствора. Далее, методом капиллярной вискозиметрии растворов оценивались молекулярные массы полученных фракций. Применение тщательно осушенных реагентов, инертной атмосферы и иницирование полимеризации ангеликалактона некоторыми алкоголями приводит к росту характеристической вязкости растворов получаемых полиэфирных смол и увеличению их молекулярных масс при равных концентрациях инициатора в полтора–два раза (табл. 2, рис. 5).

ТАБЛИЦА 1

Результаты биодegradации полученных полимеров актиномицетами и дрожжами

Микроорганизмы	Прирост массы или оптической плотности		Время полной дegradации полимера на минерализованном сусле, сут
	Неминерализованный субстрат	Минерализованное сусло	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> ,	24–30 %*	101–184 %*	5–7
набор штаммов (ГОСТ 171–81)	22–25 %**	138–143 %**	
<i>Candida parapsilosis</i> ,	н/о	52–54 %*	9–14
штамм ВСБ-906		69–75 %**	
<i>Streptomyces chrysomallus</i> ,			19–28
штамм ВКМ 1332 Н-2	н/о	50–52 %**	
<i>Streptomyces lividans</i> ,			24–30
штамм ТС-64	н/о	38–41 %**	

Примечание. Здесь и в табл. 2: н/о – не определялось.

\*Гравиметрическое определение прироста сухой массы микроорганизмов по ГОСТ 171–81 на субстрате из образца полимера с  $M_w = 1120$ .

\*\*Нефелометрическое определение динамики роста микробиологических культур на субстрате из образца полимера с  $M_w = 1120$ .

ТАБЛИЦА 2

Влияние природы и концентрации инициатора на молекулярную массу полученных полиэфиров

Инициатор	Концентрация, мол. %			
	0.5	1.0	3.0	5.0
Бутилат натрия	15 600 ( $\pm 4000$ )	7700 ( $\pm 1700$ )	2600 ( $\pm 200$ )	1860 ( $\pm 200$ )
Пропилат натрия	16 000 ( $\pm 5100$ )	н/о	н/о	н/о
изо-Пропилат натрия	19 500 ( $\pm 1800$ )	н/о	4900 ( $\pm 200$ )	н/о
Три(изо-пропилат) алюминия	15 000 ( $\pm 2000$ )	н/о	н/о	н/о

Следует отметить, что, благодаря тщательному обезвоживанию системы, возможно снижение концентрации инициатора в реакционной массе, а это приводит к резкому увеличению молекулярной массы получаемых полимеров (см. табл. 2). В интервале концентраций бутилата натрия 0.5–3 мол. % средняя молекулярная масса полиэфира обратно пропорциональна концентрации инициатора и достигает значений 15 000–19 000. Наибольшее значение ММ (19 500) получено в присутствии изопропилата натрия.

Полученные образцы подвергаются частичной либо полной деградации в почве в течение 180 сут, стабильность полимеров возрастает с увеличением молекулярной массы образца.

#### Блок-сополимеризация ПАЛ со стиролом

Следующий этап исследований был направлен на улучшение физико-механических свойств ПАЛ путем его сополимеризации со стиролом.

В присутствии стирола (1–5 мол. %) из расплава ПАЛ при обработке эфиром трифторида бора образуются полимеры с молекулярными массами порядка 200 000–500 000 (табл. 3). Полученные полимеры подвергаются полной деградации в окружающей среде (серая лесная почва) в течение 140 сут. Продукты деградации статистически выраженным токсическим действием на микрофлору не обладают (экспериментальные результаты по гибели дафний в водных вытяжках почвы после биодegradации полимеров и в контроле не различались).

Физико-механические свойства ПАЛ и сополимеров со стиролом приведены в табл. 3. По разрушающему напряжению и пределу текучести при растяжении полученные сополимеры значительно превосходят требования ГОСТ к полистиролу общего назначения.

При иницировании азобисизобутиронитрилом водных эмульсий ПАЛ со стиролом (5–40 мас. %) образуются реакционноспособные микрогели, подобные каучуково-стирольной фазе ударопрочного полистирола, обладают

ТАБЛИЦА 3

Некоторые физико-механические свойства ПАЛ и сополимеров со стиролом

Показатель	ПАЛ	ПАЛ-стирол (1–5 %)	Полистирол общего назначения (ГОСТ 20282–86)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.10–1.12	1.15–1.16	1.05–1.07
Коэффициент теплопроводности (20–150 °С), Вт/(м · К)	0.30	0.24	0.082
Температуропроводность (20–150 °С), 10 <sup>7</sup> м/с <sup>2</sup>	1.8	1.2	5.6
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	–	40–65	39.2–53.9
Предел текучести при растяжении, МПа	–	70–80	18–34
Относительное удлинение при разрыве, %	85–90	10–20	1–2
Изгибающее напряжение при величине прогиба, равной 1.5 толщины образца, МПа	–	60–70	87–105
Молекулярная масса полимера	(1–2) · 10 <sup>3</sup>	(2–5) · 10 <sup>5</sup>	–

ТАБЛИЦА 4

Влияние продолжительности эмульсионной сополимеризации ПАЛ со стиролом на полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) и температуру стеклования ( $^{\circ}\text{C}$ , в скобках) микрогелей

ПАЛ/стирол, мас. %	Время реакции, мин			
	5	20	70	150
95/5	4.4	2.3 (108)	1.6	1.2 (136)
90/10	3.9	2.5 (110)	1.6	1.4 (132)
80/20	6.2	4.1 (117)	3.8	3.5 (140)
70/30	6.5	5.8 (133)	4.4	4.1 (152)
60/40	5.8	4.3 (157)	2.6	1.5 (180)

сильной адгезией и хорошей текучестью, что делает их пригодными к реакционному формованию. В табл. 4 приведены данные о полидисперсности микрогелей и температуре их стеклования. Минимальные индексы полидисперсности ( $M_w/M_n = 1.2-1.5$ ) достигаются при максимальной продолжительности полимеризации (150 мин) и крайних значениях концентрации стирола в изученном диапазоне (5 и 40 мас. %). Температура стеклования микрогелей возрастает при увеличении продолжительности полимеризации и содержания стирола в сополимере, достигая 157–180  $^{\circ}\text{C}$ .

После отделения растворителя гели были подвергнуты реакционному формованию ( $t \sim 103-115^{\circ}\text{C}$ ,  $P \sim 1-1.2$  МПа). Физико-механические свойства формованных образцов сильно изменяются в зависимости от состава и условий формования. Формованные образцы в течение 60 сут подвергаются частичной деградации почвенными микроорганизмами. Продукты деградации выраженным токсическим действием на микрофлору статистически не обладают (число погибших дафний в водных вытяжках почвы после биodeградации полимеров и в контроле не различалось).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты показывают, что в подходящих условиях АЛ (довольно инертный мономер) полимеризуется как путем раскрытия лактонного цикла, так и по двойной связи [21–23]. Наиболее высокомолекулярные полученные полилактоны (молекулярная масса 15 000–20 000) частично или

полностью деградируют в почве в течение 180 сут. Получаемые полимеры полиолефиновой структуры практически не поддаются биodeградации актиномицетами и дрожжами, а полилактоны аналогичной молекулярной массы (800–1000) полностью деградируют под действием этих микроорганизмов в течение 5–30 сут. Эти результаты показывают, что полученные олигомерные полилактоны можно использовать в качестве блок-сополимеров для придания свойств биodeградируемости полимерам, которые такими свойствами не обладают, – полистиролу, поликапролактату, полиэфирным смолам и др.

Действительно, сополимеризацией полиангеликалактона со стиролом получены сополимеры, поддающиеся биodeградации почвенными микроорганизмами в течение полугода и имеющие физико-механические свойства, близкие к требованиям на полистирол общего назначения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Langlois D. P., Wolff H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. Vol. 70. P. 2624–2626.
- Taskinen E. // *Struct. Chem.* 2001. Vol. 12, No. 5. P. 405–412.
- Marvel C. S., Levesque C. L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1939. Vol. 61. P. 1682–1684.
- Lukes R., Syhora K. // *Chem. Listy.* 1954. Vol. 48, No. 4. P. 560–568.
- Dimers of angelica lactone: пат. 516357 CA; опубл. 06.09.55.
- Resist composition comprising photosensitive polymer having lactone in its backbone: пат. 6537727 US; опубл. 25.03.03.
- Polymers and photoresist compositions comprising same: пат. 6492087 US; опубл. 10.12.02.
- Фомин В. А., Гузев В. В. // *Пласт. массы.* 2001. № 2. С. 42.
- Лошадкин Д. В. // *Там же.* 2002. № 7. С. 41.
- Stein R. S. // *Proc. Nat. Ac. Sci.* 1992. Vol. 89. P. 835.
- Сазанов Ю. И. // *Успехи химии.* 1956. Т. XXXVII, вып. 6. С. 1084.
- Стилл Дж. Мономеры для поликонденсации М., 1976. 253 с.
- Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М., 1973. 386 с.
- Production process for organometallic fine particle and catalyst for polymerization: пат. 6084059 US; опубл. 04.06.00.
- Способ получения левулиновой кислоты: пат. 2174509 РФ; опубл. Бюл. № 28. 2001.
- Дыханов Н. Н., Скрипкина В. Т. // *Методы получения химических реактивов и препаратов.* 1964. Вып. 9. С. 28.
- White J., Kim I. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2003. Vol. 90. P. 3797.
- Рафиков С. Р., Павлов С. А., Твердохлебова И. И. *Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.* М.: Химия, 1963. 357 с.



- 19 Методы почвенной микробиологии и биохимии / МГУ; [под ред. Д. Г. Звягинцева]. М.: Изд-во МГУ, 1991. 304 с.
- 20 Тагер А. А. Физикохимия полимеров: учеб. пособие для вузов. 4-е изд. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
- 21 Тарабанько В. Е., Кайгородов К. Л., Соколенко В. А., Черняк М. Ю. // Химия раст. сырья. 2006. № 2. С. 37.
- 22 Tarabanko V. E., Kaygorodov K. L., Chernyak M. Yu. // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2008. Vol. 1, No. 2. P. 118–123.
- 23 Продукты полимеризации альфа-ангеликалактона: пат. 2309163 РФ; опубл. Бюл. № 30. 2007.