

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 7

541.64+678.675

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТАМОВ

P. С. Муромова, А. А. Стрепихеев, З. А. Роговин

Реакция полимеризации гетероциклических соединений привлекает внимание исследователей как удобный метод получения полимеров, нашедший в настоящее время широкое промышленное применение. На многочисленных примерах показано, что склонность к полимеризации гетероциклов, так же как и свойства получаемых из них полимеров, в значительной степени зависят от наличия заместителей в кольце, их структуры и положения относительно гетеросвязи. Особенно подробно влияние заместителей изучено на примерах полимеризации различных производных ϵ -капролактама. Наличие заместителей у углеродных атомов кольца ϵ -капролактама не только замедляет процесс полимеризации, но и влияет на равновесие мономер \rightleftharpoons полимер, уменьшая выход полимера.

Полиамиды, полученные путем полимеризации С-замещенных производных [1] ϵ -капролактама, обладают повышенной растворимостью и пониженней температурой плавления по сравнению с поли- ϵ -капроамидом. Влияние, оказываемое присутствием заместителей, тем значительнее, чем больше объем замещающих групп. Так, из С-алкилзамещенных ϵ -капролактамов С-метил и С-этил- ϵ -капролактамы [1, 2] так же, как незамещенный ϵ -капролактам, полимеризуются* при нагревании в присутствии воды, хотя скорость полимеризации и выход полимера в состоянии равновесия значительно меньше, чем в случае ϵ -капролактама. 5-н-Пропил-[3] и изопропил-[4], 5-трет.бутил- и 5-циклогексил- ϵ -капролактамы [4], до недавнего времени считавшиеся не полимеризуемыми, удалось превратить в соответствующие полиамиды с выходом 26–60% в присутствии 20% соли АГ [5]. Диалкилзамещенные производные ϵ -капролактама, такие как 4,6-диметил-[2, 6] и 4-метил-7-изопропил-[7], а также 5-фенил- ϵ -капролактам [7], не полимеризуются. Способность к полимеризации N-замещенных производных ϵ -капролактама исследовалась многими авторами. Прохазка [3], впервые показавший невозможность полимеризации N-алкил- и N-ацилпроизводных ϵ -капролактама, высказал предположение, что необходимым условием полимеризуемости лактамов является присутствие атома водорода в амидной группе. Отсутствие способности к полимеризации N-метил- ϵ -капролактама констатировалось и другими исследователями [6, 7]. Вполне естественно, что не полимеризуемыми оказались также N-метилпроизводные таких мало напряженных циклов, как α -пирролидон и α -пиперидон.

* Имеется в виду гидролитическая полимеризация при 180–300°. Вопрос о полимеризуемости лактамов при низких температурах в присутствии ацильных производных и щелочных металлов в данной статье не рассматривается.

Огата [8], основываясь на данных измерения ИК-спектров 5-, 6- и 7-членных N-метиллактамов и продуктов присоединения к ним хлористого водорода, пришел к выводу, что отсутствие способности к полимеризации является общим свойством для всех лактамов, содержащих заместили у азота амидной группы. По мнению Огата причина невозможности полимеризации N-замещенных лактамов — высокая устойчивость этих циклов, обусловленная увеличением резонансного эффекта в амидной группе в результате N-замещения, а не отсутствием атома водорода у азота.

Однако имеется сообщение и о возможности полимеризации N-метил- ϵ -капролактама. Так, Шпитальный, Меос и Серков [9] указывают, что им удалось осуществить полимеризацию N-метил- ϵ -капролактама нагреванием его при 150° в присутствии воды; свойства полученного полиамида, степень достижения равновесного состояния и выход полимера не исследовались. Однако исследование этого авторами разложение N-метил- ϵ -капролактама в процессе нагревания при температуре выше 200° заставляет предполагать, что применявшийся ими для полимеризации N-метил- ϵ -капролактам был недостаточно чистым, так как по сообщениям других авторов, а также согласно результатам наших исследований, N-метил- ϵ -капролактам вполне стабилен при температурах до 260° в присутствии различных активаторов.

Так как сведений о полимеризуемости N-производных лактамов с числом звеньев в цикле больше 7 не имеется, а по вопросу о причинах невозможности полимеризации N-замещенных лактамов существуют противоречивые данные, мы считали целесообразным изучение в сравнимых условиях полимеризации N-замещенных ϵ -капролактама и ζ -энантолактама. В связи с этим были синтезированы N-метил- ϵ -капролактам, N-метил- ϵ -аминокапроновая кислота и N-метил- ζ -энантолактам и проведены опыты их полимеризации в интервале температур 180—260°.

N-Метил- ϵ -капролактам был получен по известной методике [10] путем метилирования ϵ -капролактама диметилсульфатом с последующей термической перегруппировкой образующегося при метилировании O-метил- ϵ -капролактама в N-метил- ϵ -капролактам. Очистку O- и N-метилпроизводных осуществляли многократной фракционной перегонкой в вакууме в среде азота; константы их соответствовали литературным данным [10, 11]. N-Метил- ϵ -аминокапроновая кислота, полученная нами гидролизом N-метил- ϵ -капролактама концентрированной соляной кислотой, после двукратной перекристаллизации из абсолютного этилового спирта имела т. пл. 131°, в соответствии с указанием в литературе [11].

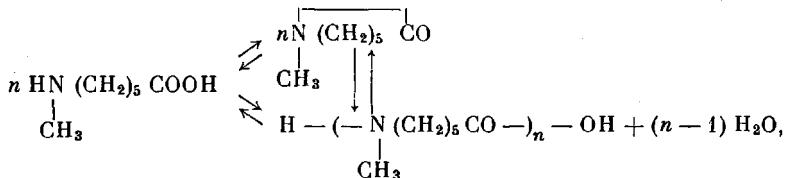
N-Метил- ζ -энантолактам, ранее не описанный, синтезирован аналогично N-метил- ϵ -капролактаму [10] метилированием ζ -энантолактама, полученного из суберона по обычной схеме. Суберон синтезировали из пробковой кислоты. O-Метил- ζ -энантолактам и N-метил- ζ -энантолактам по внешнему виду и физико-химическим свойствам близки к соответствующим производным ϵ -капролактама. Выходы на стадиях получения O- и N-метилпроизводных равны соответственно 60 и 90%. Температура кипения при 12 мм и показатель преломления для O- и N-метилпроизводных ζ -энантолактама 85 и 139° и n_d^{18} 1,4742 и 1,4940 соответственно.

Опыты полимеризации N-метил- ϵ -капролактама проводили в стеклянных запаянных ампулах в атмосфере азота при 180 и 260° в присутствии 0,5—3% таких активаторов, как вода или фосфорная кислота, а также при одновременном их присутствии. Даже после нагревания в течение 40, 60 и 100 час. N-метил- ϵ -капролактам не претерпевал никаких изменений. Содержимое ампул после нагревания нацело отгонялось в вакууме*, причем дистиллят представлял собой чистый N-метил- ϵ -капролак-

* В опытах с применением фосфорной кислоты в ампулах оставался неперегоняющийся остаток, приблизительно соответствующий количеству фосфорной кислоты, применявшейся в качестве активатора.

там. Опыты полимеризации N-метил- ϵ -капролактама в присутствии металлического натрия также не привели к получению полимерных продуктов. Оказалась безуспешной и попытка получения сополиамидов N-метил- ϵ -капролактама с ϵ -капролактамом.

Содержимое ампул после нагревания смесей с различным соотношением N-метил- ϵ -капролактама и ϵ -капролактама в присутствии воды, фосфорной кислоты или металлического натрия представляло собой поликапроламид, растворенный в непрореагировавшем N-метил- ϵ -капролактаме. Таким образом, проведенные нами опыты еще раз подтвердили невозможность полимеризации N-замещенных производных ϵ -капролактама в условиях гидролитической полимеризации в интервале температур 180—260°. N-Метил- ϵ -аминокапроновая кислота, как любое бифункциональное соединение, в условиях поликонденсации может превращаться в линейный полиамид или циклический мономер



причем соотношение полимера и мономера в состоянии равновесия будет определяться относительной устойчивостью цикла и полимера в данных условиях. При нагревании N-метил- ϵ -аминокапроновой кислоты в токе азота при 220° она полностью превращалась в N-метил- ϵ -капролактам. Образование полиамида не наблюдалось даже после 48-часового нагревания. О превращении N-метил- ϵ -аминокапроновой кислоты в условиях поликонденсации в N-метил- ϵ -капролактам сообщалось также Юмото [6]. Следует отметить, что N-метил-11-аминоундекановая кислота в этих же условиях полностью превращается в N-метилзамещенный полиундеканамид [12].

В противоположность N-метил- ϵ -капролактаму и N-метил- ϵ -аминокапроновой кислоте полученный нами N-метил- ζ -энантолактам оказался способным к полимеризации. После 35-часового нагревания N-метил- ζ -энантолактама при 260° в присутствии 0,5% воды в запаянной ампуле в атмосфере азота был получен полиамид с выходом 81%; 19% N-метил- ζ -энантолактама осталось не прореагировавшим. Дальнейшее нагревание в тех же условиях не привело к увеличению выхода полимера, поэтому можно считать, что равновесие мономер \rightleftharpoons полимер для N-метил- ζ -энантолактама при 260° соответствует 81% полимера и 19% мономерного цикла. Выход полимера был определен как путем экстракции мономера петролейным эфиром, так и путем отгонки в вакууме (10 мм, 165°) непрореагировавшего мономера из реакционной смеси после полимеризации до постоянного веса. Полученный полиамид после отделения мономера представлял собой прозрачное желтоватое каучукоподобное вещество, которое при длительном стоянии становилось непрозрачным.

Температура плавления поли-N-метил- ζ -энантоамида 65°. Элементарный состав соответствует структурному звену —CON(CH₃)(CH₂)₆—

Найдено, %: C 67,86; 67,69; H 10,92; 10,63; N 10,13; 10,26.
C₈H₁₅ON. Вычислено, %: C 68,06; H 10,72; N 9,94.

Молекулярный вес полученного в указанных условиях поли-N-метилэнантоамида, определенный титрованием концевых карбоксильных групп раствора полиамида в спирте 1/50 н. спиртовым раствором щелочи, 3740, что соответствует коэффициенту полимеризации 26,5. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора этого полиамида в крезоле равна 0,17.

Как и следовало ожидать, поли-*N*-метил- ζ -энантоамид оказался значительно более легко растворимым, чем поли- ζ -энантоамид; он растворяется не только в обычных для полиамидов растворителях (феноле, крезоле, конц. серной, соляной и муравьиной кислотах), но и в метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, бензоле, хлороформе; в воде, диэтиловом эфире, петролейном эфире поли-*N*-метил- ζ -энантоамид не растворяется. Низкая температура плавления и повышенная растворимость этого полиамида являются результатом полного отсутствия межмолекулярных водородных связей вследствие *N*-замещения.

Таким образом, проведенные нами опыты полимеризации *N*-метил- ζ -энантолактама показали, что он способен при нагревании в присутствии воды превращаться в линейный полиамид, построенный из структурных звеньев — $\text{CON}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_6$ —, несмотря на замещение атома водорода амидной группы метильным радикалом. Следовательно, отсутствие способности к полимеризации 5-, 6- и 7-членных *N*-замещенных лактамов не является общим правилом для гетероциклов этого класса, а характерно лишь для 5-, 6- и 7-членных циклов. Однако присутствие заместителя в амидной группе и для случая 8-членного лактама оказывает существенное влияние на кинетику его полимеризации, соотношение мономер : полимер в состоянии равновесия и свойства образующегося полиамида. ζ -Энантолактам в условиях полимеризации, принятых нами при полимеризации его *N*-метилпроизводного (0,5% воды, 260°), уже после 7 час. нагревания нацело превращается в высокомолекулярный кристаллический полиамид, имеющий т. пл. 220°. Различие в склонности к полимеризации ϵ -капролактама и ζ -энантолактама и их *N*-производных хорошо согласуется с величинами напряженности лактамов, рассчитанными Стрепихеевым и Скуратовым с сотрудниками [13] и Козиной и Скуратовым [14] из полученных ими экспериментальных данных о теплотах горения лактамов и их *N*-замещенных (см. таблицу).

Напряженность и способность к полимеризации* лактамов и их *N*-метил производных

Число членов в цикле	Лактамы		<i>N</i> -CH ₃ -замещенные лактамы	
	напряженность, ккал/моль	способность к полимеризации	напряженность, ккал/моль	способность к полимеризации
5	1,1	Не полимеризуется	0,8	Не полимеризуется
6	2,2	То же	0,5	То же
7	3,8	Полимеризуется	2,3	» »
8	5,3	То же		Полимеризуется

* См. сноску на стр. 1096.

Как видно из таблицы, *N*-метилзамещенные лактамы при том же числе атомов в цикле имеют меньшие значения напряженности по сравнению с незамещенными лактамами. Из исследованных *N*-замещенных лактамов наибольшей напряженностью (3,9 ккал/моль) обладает *N*-метил- ζ -энантолактам; легко видеть, что эта величина почти совпадает со значением напряженности для незамещенного ϵ -капролактама, так же как и напряженность *N*-замещенного ϵ -капролактама приблизительно равна напряженности α -пиперидона, не способного к превращению в полимер* в условиях гидролитической полимеризации при нагревании.

* Полимеризация α -пиперидона может быть осуществлена по ионному механизму в присутствии щелочных металлов и ацильных производных при 40—60° [15].

Выводы

1. Подтверждены указания других авторов о невозможности полимеризации N-метил- ϵ -капролактама и поликонденсации N-метил- ϵ -аминокапроновой кислоты.

2. Впервые синтезированы O-метил- ζ -энантолактим и N-метил- ζ -энантолактам.

3. Показано, что N-метил- ζ -энантолактам способен к полимеризации, несмотря на отсутствие атома водорода в амидной группе.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
10 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, А. А. Стрепихеев, А. С. Прокофьев, Ж. общ. химии, 17, 1321, 1947.
2. A. Schöffer, W. Ziegerbein, Chem. Ber., 88, 1374, 1955.
3. J. Prochaska, Chem. listy, 37, 158, 1943.
4. W. Ziegenbein, A. Schäffer, Chem. Ber., 88, 1956, 1955.
5. L. Wolinski, H. Mighton, J. Polymer Sci., 49, 217, 1960.
6. H. Yumoto, Bull. Chem. Soc., Japan, 31, 249, 1958.
7. H. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6404, 1958.
8. N. Ogata, Bull. Chem. Soc., Japan., 34, 245, 248, 1961.
9. А. С. Шпитальный, Е. А. Мес, А. Т. Серков, Ж. общ. химии, 22, 1266, 1952.
10. R. Benson, T. Cairns, J. Amer. Chem. Soc., 70, 245, 1948.
11. L. Rušicka, Helv. chim. acta, 4, 472, 1921.
12. R. Acilon, Ann. chimie., 3, 5, 1948; R. Acilon, G. Champetier, C. r. Acad. sci., 225, 631, 1947.
13. А. А. Стрепихеев, С. М. Скуратов, О. Н. Калинская, Р. С. Муромова, Е. П. Брыкина, С. М. Штехер, Докл. АН СССР, 102, 105, 1955.
14. М. П. Козина, С. М. Скуратов, Докл. АН СССР, 127, 561, 1959.
15. N. Yoda, A. Miyokawa, J. Polymer Sci., 43, 117, 1960; пат. США 2806841; Chem. Abstrs., 52, 3405, 1958.

POLYMERIZATION OF N-SUBSTITUTED LACTAMS

R. S. Muromova, A. A. Strepikheev, Z. A. Rogovin

Summary

The incapacity of N-methyl- ϵ -caprolactam to polymerize and of N-methyl- ϵ -amino-caproic acid to undergo polycondensation, pointed out by other authors, has been confirmed. The synthesis of O-methyl- ζ -enantholactam and N-methyl- ζ -enantholactam has been achieved for the first time. It has been shown that N-methyl- ζ -enantholactam can undergo polymerization despite the absence of a hydrogen atom in the amide group.