ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том А IX № 1
1967

УДК 541.64+678.675

# СИНТЕЗ НОВЫХ N-АЦЕТОАЦЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАМИДОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

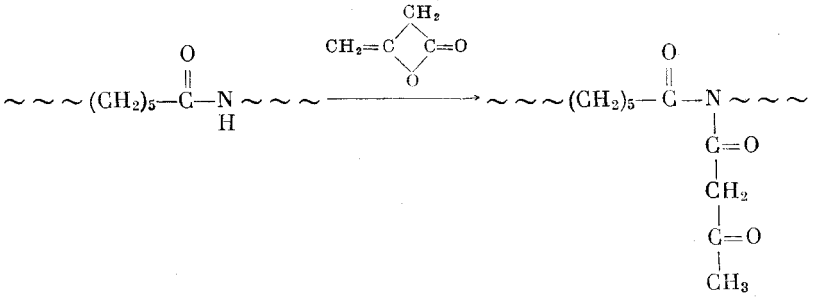
*Л. Г. Смольникова, Г. А. Габриелян, А. А. Конкин*

Введение новых типов реакционноспособных групп в макромолекулы природных и синтетических полимеров путем полимераналогичных реакций, несомненно, представляет определенный теоретический интерес и имеет практическое значение.

Полимеры, содержащие в боковой цепи ацетоацетильные группировки, отличаются высокой реакционной способностью и обладают интересными свойствами. До настоящего времени такие полимеры были получены лишь из целлюлозы или поливинилового спирта и дикетена [1].

В литературе отсутствуют сведения о взаимодействии дикетена с полимерами, содержащими амидные группы. Имеется лишь одно сообщение о взаимодействии дикетена с низкомолекулярными амидами с образованием их ацетоацетильных производных [2].

Нами была применена эта реакция для синтеза ацетоацетильных производных полиамидов и модификации волокон на их основе. В качестве исходного продукта применяли поликапроамид (ПКА) в виде порошка и волокна. Реакцию осуществляли в гетерогенной среде. В результате взаимодействия амидных групп ПКА с дикетеном образуются новые полимераналоги ПКА, содержащие ацетоацетильные группы, по следующей схеме:



Для выяснения строения этих производных полиамидов в них были определены кетогруппы по обычной методике. Присутствие $CH_3-C(=O)-$ групп в модифицированном капроновом волокне было подтверждено качественно реакцией с *о*-нитробензальдегидом [3]. Цвет волокна изменялся от оранжевого до ярко-фиолетового.

Исследовались также ИК-спектры ацетоацетильных производных. На рис. 1 представлены ИК-спектры модифицированного поликапроамида, содержащего 15 мол.% ацетоацетильные группы, и исходного поликапроамида.

Согласно Беллами [4], —C=O-группа в дикетонах типа —C(=O)—CH$_2$—C(=O)— дает широкую полосу поглощения в области 1540—1640 *см*$^{-1}$. В этой области поглощения в спектре немодифицированного ПКА (кривая *1*) наблюдаются две сильные полосы поглощения, обусловленные амидной группой, которая, вероятно, и маскирует поглощение кетонных групп. Однако следует обратить внимание на то, что минимум поглощения между полосами 1550—1645 *см*$^{-1}$ меньше в случае ацетоацетильного производного

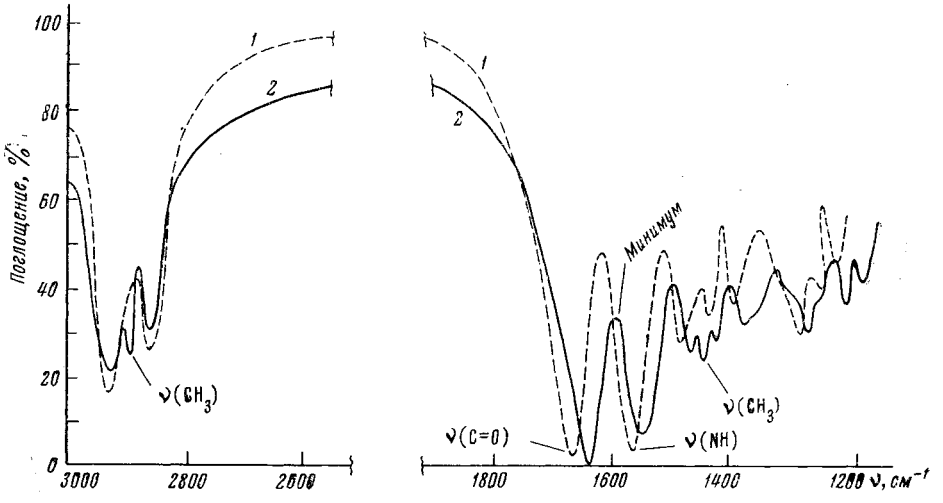



Рис. 1. ИК-спектры исходного и модифицированного (дикетеном) ПКА:
*1* — ПКА, *2* — N-ацетоацетилполикапроамид

ПКА. Возможно, что это явление обусловлено поглощением кетонных групп. Кроме того, в спектре N-ацетоацетилполикапроамида (кривая *2*) наблюдаются дополнительные полосы поглощения при 1445 и 2900 *см*$^{-1}$, которые, возможно, обусловлены валентными колебаниями $CH_3$-группы.

Было исследовано влияние времени, температуры, концентрации дикетена и катализатора на степень превращения амидных групп макромолекулы ПКА в N-ацетоацетильные группы. Количество присоединенного дикетена определяли по привесу, а также по содержанию кетогрупп в этих препаратах. При увеличении продолжительности реакции количество амидных групп, вступивших в реакцию с дикетеном, заметно возрастает. Однако увеличение продолжительности реакции более 12 час. привело лишь к незначительному повышению степени превращения амидных групп. В табл. 1 приведены результаты, полученные при взаимодействии 20%-ного ксилольного раствора дикетена с ПКА при 80° в отсутствие катализатора.

Как видно из табл. 1, степень превращения, рассчитанная по привесу и по содержанию кетогрупп, довольно хорошо совпадает.

Значительное влияние на скорость превращения оказывает температура реакции и концентрация дикетена в реакционной смеси. Данные, характеризующие влияние температуры реакции и концентрации дикетена в ксилоле на степень превращения амидных групп в N-ацетоацетильные, приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что при повышении температуры реакции от 80 до 100° при 20%-ной концентрации дикетена в ксилоле увеличивается скорость взаимодействия амидных групп с дикетеном, что выражается в увеличении веса волокна (кривые *1* и *3*). Аналогичная зависимость наблюдается также и при повышении концентрации дикетена в ксилоле от 50 до 100% (кривые *5* и *6*).

Было установлено, что присутствие небольшого количества (2—3 капли) пиридина значительно ускоряет реакцию дикетена с амидными группами макромолекулы ПКА. Применение пиридина в качестве катализатора позволяет в более мягких условиях получить модифицированный ПКА и капроновое волокно, содержащие относительно большое число элементарных звеньев, которые имеют ацетоацетильные группы.

Таким образом, изменением условий проведения реакции (продолжительности, температуры, концентрации реагента и катализатора) можно в известных пределах регулировать количество дикетена, вступившего в реакцию с ПКА и, следовательно, ввести в макромолекулу ПКА различное количество ацетоацетильных остатков.

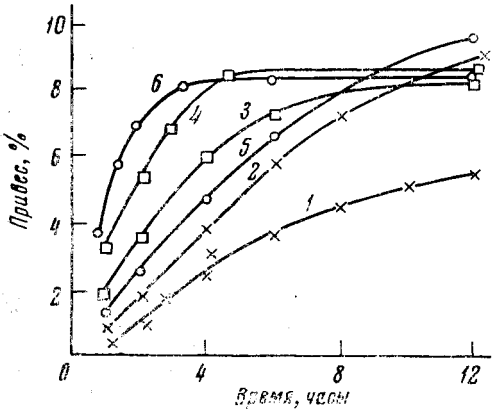



Рис. 2. Влияние условий реакции на количество дикетена, вступившего в реакцию с ПКА:

*1* — при 80°, *2* — при 100°, *3* — при 80° в присутствии пиридина, *4* — при 100° в присутствии пиридина, *5* — в 50%-ном растворе дикетена при 90°, *6* — в 100%-ном дикетене при 90°; *1—4* — реакцию проводили в 20%-ном растворе дикетена в ксилоле

Следует отметить, что максимальная степень превращения амидных групп ПКА или макромолекулы капронового волокна не превышает 20—22%, несмотря на широкое варьирование условий реакции. Это объясняется тем, что реакция происходит в гетерогенной среде. Присутствие в макромолекуле полиамида и капронового волокна реакционноспособных ацетоацетильных групп позволило осуществить на модифицированных препаратах ряд химических превращений, известных для этой группы. Кроме того, наличие кетогруппы дает возможность провести на полиамиде реакции, характерные для кетонов, и получить модифицированные полиамиды, обладающие новыми свойствами. Ниже рассматриваются лишь некоторые химические превращения, проведенные на модифицированных капроновых волокнах, содержащих небольшое число (10—15 мол.%) звеньев с N-ацетоацетильными функциональными группами. Синтезированные ацетоацетильные производные ПКА растворяются во всех характерных для полиамидов растворителях.

Таблица 1

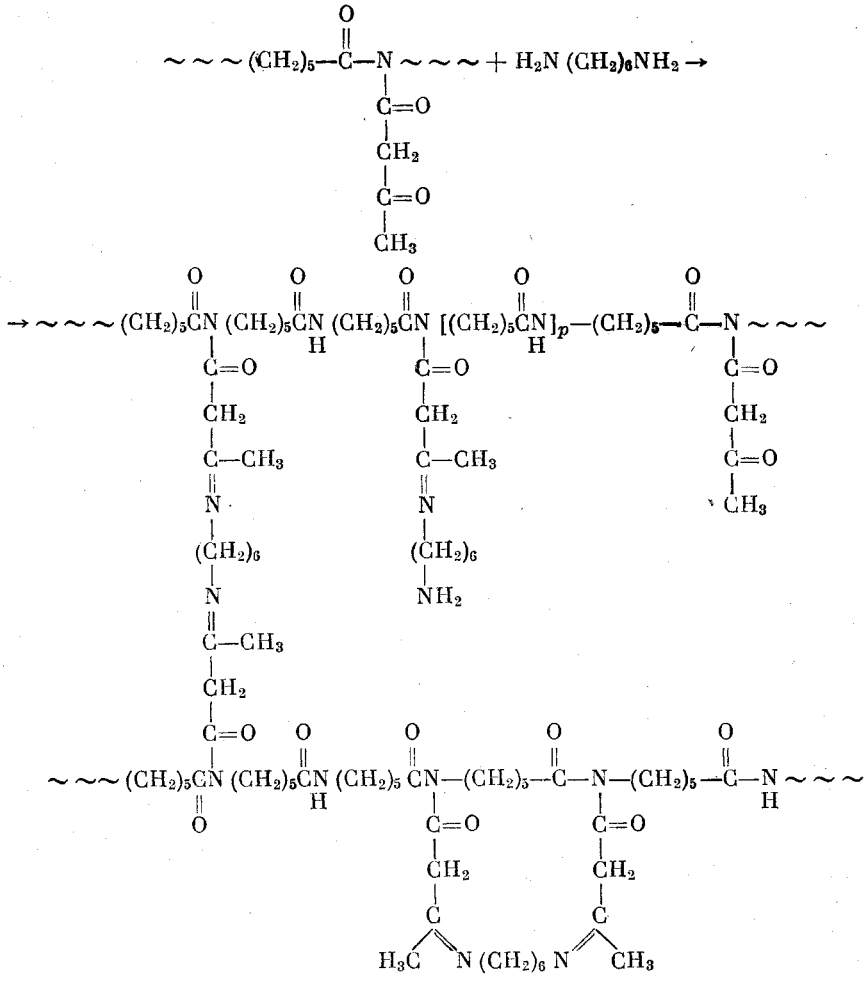
**Влияние продолжительности реакции на содержание кетогрупп и степень превращения амидных групп**

| Продолжительность реакции, часы | Привес, % | Содержание —C=O-групп, % | | Степень превращения, % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | вычислено по привесу | найдено оксимированием | вычислено по привесу | вычислено по содержанию кетогрупп |
| 1 | 0,4 | 0,13 | — | 0,93 | — |
| 2 | 1,0 | 0,33 | 0,4 | 2,32 | 2,8 |
| 4 | 2,6 | 0,85 | 1,0 | 6,05 | 7,1 |
| 6 | 3,5 | 1,15 | 1,2 | 8,15 | 8,5 |
| 8 | 4,3 | 1,41 | 1,42 | 10,0 | 10,5 |
| 10 | 5,0 | 1,64 | 1,6 | 11,6 | 11,3 |
| 12 | 5,4 | 1,78 | 1,8 | 12,5 | 12,8 |

Кетогруппы ацетоацетильных производных ПКА легко вступают в реакцию с аминами. При взаимодействии с гексаметилендиамином происхо-

дит образование межмолекулярных химических связей в результате реакции кетонных групп разных макромолекул с аминными группами гексаметилендиамина. На это указывает то обстоятельство, что модифицированные препараты ПКА после обработки гексаметилендиамином теряли растворимость в муравьиной кислоте. Кроме межмолекулярных, возможно, происходит образование и внутримолекулярных химических связей, так как гексаметилендиамин может взаимодействовать также и с двумя ацетоацетильными группами внутри одной макромолекулы. Вполне вероятно также, что в реакцию с кетонными группами вступает только одна аминная группа гексаметилендиамина, а вторая аминогруппа остается свободной.

Таким образом, можно представить следующую схему взаимодействия гексаметилендиамина с ацетоацетильными производными ПКА:



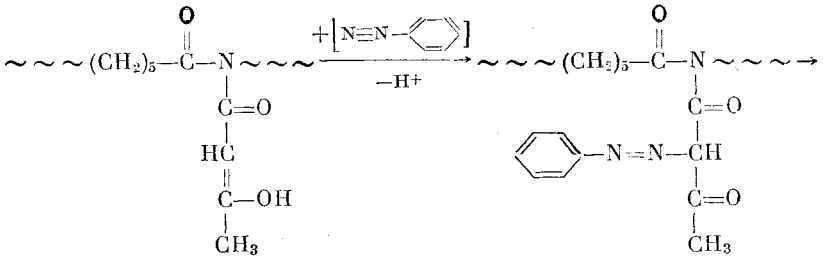
Реакцию проводили в гетерогенной среде действием 50%-ного метанольного раствора гексаметилендиамина в присутствии пиридина (1% от веса волокна) в течение 2—6 час.

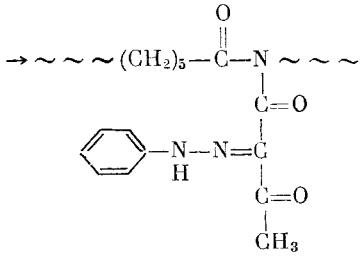
Образование межмолекулярных химических связей наблюдается также при нагревании модифицированных полимеров и волокон на воздухе. Было установлено, что в реакциях, обусловливающих образование межмолекулярных химических связей, существенную роль играет кислород воздуха. Об этом свидетельствует тот факт, что модифицированные препараты при термообработке на воздухе в течение 2 час. при 180° или 4 час. при 160° теряют растворимость в муравьиной кислоте; в то же время пре-

параты, подвергнутые обработке в атмосфере аргона, как и не обработанные, легко растворяются в муравьиной кислоте. Как будет подробно рассмотрено в следующем сообщении, ацетоацетильные группы играют роль ингибитора в процессе окислительной деструкции модифицированных полиамидов, что представляет известный теоретический интерес и имеет практическое значение, так как дает возможность повысить термостойкость полиамидов.

Интересной реакцией ацетоацетильных производных ПКА является сочетание с ароматическими диазосоединениями в слабощелочной среде. При взаимодействии с диазоаминобензолом (50%-ный водный раствор) в присутствии 0,01 н. NaOH при 50° в течение 30 мин. ацетоацетильные производные окрашиваются в красно-коричневый цвет. Как показали результаты опытов, ПКА не взаимодействует с диазоаминобензолом. Доказательством этого является тот факт, что препараты ПКА, обработанные в указанных условиях, практически не окрашиваются.

Аналогично реакции эфиров β-кетокислот с солями диазосоединений [5], при взаимодействии N-ацетоацетильных полимераналогов с диазобензолом, очевидно, происходит азосочетание с последующим таутомерным превращением в гидразоны:





Эта реакция по существу является качественным доказательством наличия в макромолекулах модифицированного ПКА β-кетонных групп. Более того, она может быть использована для химического крашения диазосоединениями капронового волокна, обработанного дикетеном.

Следующей реакцией, которая заслуживает внимания, является взаимодействие N-ацетоацетильных групп макромолекулы этих производных с катионами металлов переменной валентности.

Как известно, β-дикетоны и их производные с $Me^{2+}$ и $Me^{3+}$ образуют хелатные соединения. Эта особенность β-дикетонов в последнее время использовалась Коршаком с сотр. [6] для синтеза хелатных полимеров на основе *бис*-β-дикетонов.

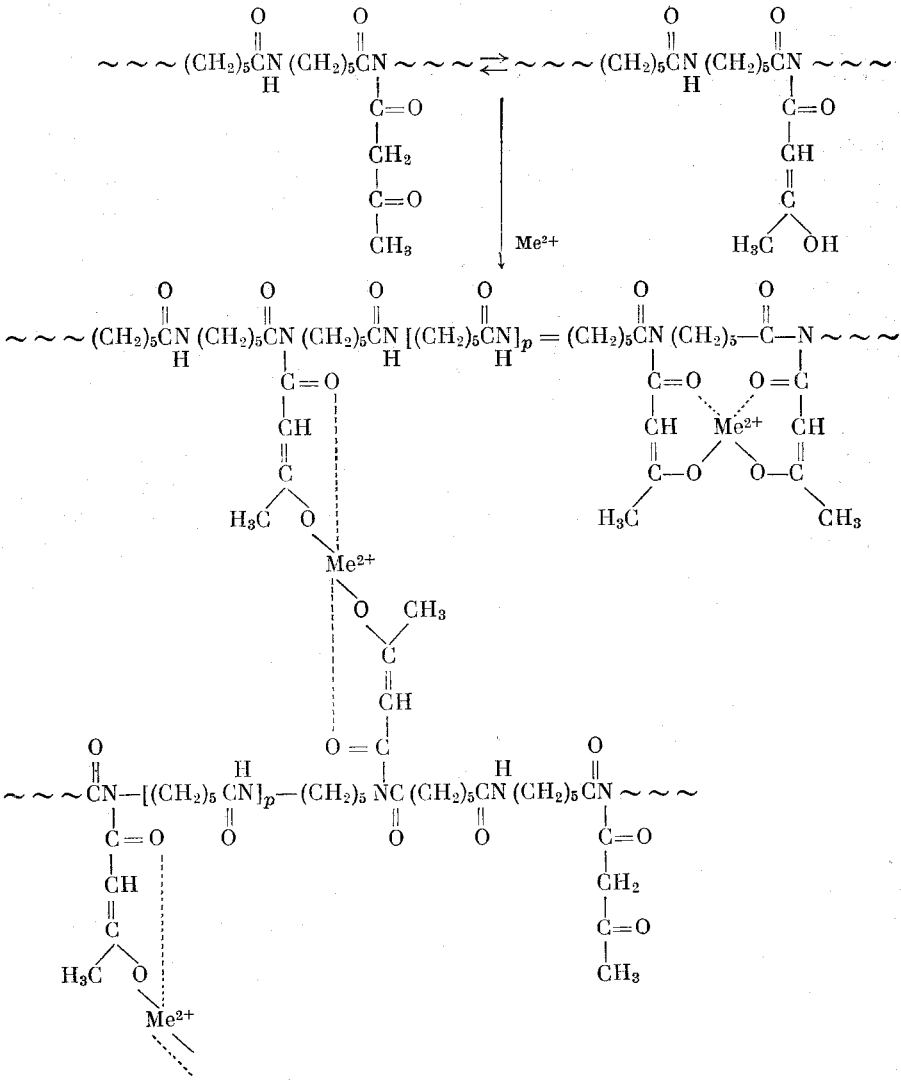
В то время как в области синтеза хелатных полимеров на основе *бис*-β-дикетонов были достигнуты значительные успехи, исследования по синтезу полихелатов на основе полимеров, в том числе и полиамидов, содержащих боковые β-кетонные группы, насколько нам известно, не проводились.

Хелатные соединения на основе ацетоацетильных производных ПКА и катионов таких металлов, как $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Cr^{3+}$ были получены при обработке препаратов, содержащих 2,6—3,0% кетогрупп

(12—15 мол.% N-ацетоацетильных звеньев), воднометанольными (1 : 4) растворами ацетатов соответствующих металлов. Во всех случаях были использованы насыщенные растворы указанных солей. Образцы подвергали обработке в растворах солей при комнатной температуре 10—12 час. и затем 30 мин. при кипячении. Содержание металла в хелатированных препаратах определяли по методу [7]. Оказалось, что эта реакция в значительной степени зависит от pH среды. Были найдены оптимальные значения величины pH, обеспечивающие наиболее полное протекание реакции хелатирования. Эти значения pH для каждого исследуемого металла приведены в табл. 2.

Нет сомнения в том, что реакция между солями двух- и трехвалентных металлов и ацетоацетильных производных протекает по двум направлениям: межмолекулярно и внутримолекулярно. Следует учитывать также присутствие в хелатированном ПКА непрореагировавших N-ацетоацетильных групп, так как не все ацетоацетильные группы могут участвовать в образовании хелатных узлов вследствие стерических препятствий.

Ниже приводится схема этой реакции на примере взаимодействия полимераналогов N-ацетоацетилполикапроамида с катионами двухвалентных металлов:



К сожалению, пока еще не существует метода, позволяющего количественно оценить соотношение внутри- и межмолекулярных связей при сшивке полимеров, а следовательно, и хелатных узлов при модификации ацетоацетильных производных ПКА.

Хелатные производные ПКА, несмотря на бесспорное наличие межмолекулярных связей, растворяются в муравьиной кислоте, феноле, сер-

Таблица 2

**Результаты хелатирования ПКА и его N-ацетоацетильных производных**

| Катион металла | pH среды | Цвет хелатного соединения | Содержание металла, % | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | ПКА | ПКА-М15 * | ПКА-М20 * |
| $Cu^{2+}$ | 5,2 | Зелено-коричневый | 0,6 | 1,8 | 2,35 |
| $Co^{2+}$ | 6,5 | Красно-оранжевый | 0,4 | 1,74 | 2,12 |
| $Mn^{2+}$ | 5,5 | Коричневый | 0,7 | 2,09 | 2,3 |
| $Ni^{2+}$ | 7,2 | Оранжевый | 0,3 | 1,75 | 1,8 |
| $Cr^{3+}$ | 4,8 | Коричневый | 0,8 | 1,83 | 2,2 |
| $Fe^{3+}$ | 4,0 | Темно-коричневый | 0,9 | 1,95 | 2,4 |

* ПКА-М — поликапроамид, модифицированный дикетоном. Цифры здесь и далее указывают мольное содержание звеньев с ацетоацетильными остатками.

ной кислоте. Хотя и имеются основания предполагать, что это обусловлено неустойчивостью хелатных связей к действию этих растворителей, однако для однозначного доказательства этого факта требуется дополнительное исследование.

Вместе с тем хелатные производные после термообработки при 180 и 160° в течение 2 и 4 час. соответственно теряют растворимость в указанных растворителях. Очевидно, что не вступившие в реакцию при хелатировании свободные ацетоацетильные группы при термоокислении образуют межмолекулярные химические связи, устойчивые к действию этих растворителей.

Таким образом, можно высказать предположение о том, что понижение растворимости может служить надежным доказательством образования пространственной сшивки в ПКА в том случае, если возникает ковалентная связь, стойкая к действию таких растворителей, как муравьиная, серная кислота и др.

Результаты исследования свойств модифицированных капроновых волокон будут сообщены дополнительно.

## Выводы

1. Осуществлен синтез N-ацетоацетильных производных поликапроамида действием дикетена на поликапроамид.

2. Исследовано влияние различных факторов на степень превращения амидных групп в N-ацетоацетильные. Получены полимераналоги поликапроамида, содержащие до 20 мол.% звеньев с ацетоацетильными группами.

3. Исследованы некоторые свойства модифицированных препаратов. Показано, что ацетоацетильные производные способны вступать в реакции, характерные для кетонов и эфиров β-кетокислот.

4. Получены новые хелатные соединения на основе ацетоацетилполикапроамида и катионов Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Fe.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
29 XI 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Кириллова, Л. Б. Иванникова, Г. О. Радченко, Ж. прикл. химии, 37, 2701, 1964.
2. В. В. Перкалин, О. М. Лернер, Ж. общ. химии, 20, 195, 1950; 24, 2164, 1954.
3. Губен-Вейль, Методы органической химии, Методы анализа, т. 2. Госхимиздат, 1963.
4. Л. Белламы, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 33, 201.
5. Н. Нениценеску, Органическая химия, т. 2, 1965, стр. 77.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 138, 1353, 1961; В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, П. Н. Грибкова, В. А. Васнев, Высокомолек. соед., 3, 1203, 1961.
7. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госнаучтехиздат, 1963, стр. 211.


---

## SYNTHESIS OF NOVEL N-ACETOACETYL DERIVATIVES OF POLYAMIDES AND STUDY OF THEIR PROPERTIES


*L. G. Smolnikova, G. A. Gabrielyan, A. A. Konkin*



Summary

N-acetoacetyl derivatives of polycaproamide are synthesized at diketene action on polycaproamide. Polymeranalogs of N-acetoacetylpolycaproamide participate the reaction typical to ketones and esters of β-ketoacids. On the basis of the products obtained new chelates with Cu, Co, Ni, Mn, Cr, Fe have been prepared.