

УДК 541.64:547.553

**СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ РЕАКЦИЕЙ N,N'-АЦИЛ-БИС-ЛАКТАМОВ
С ДИАМИНАМИ**

**B. B. Коршак, T. M. Фрунзе, B. B. Курашев,
L. B. Данилевская, T. B. Волкова**

Приведены результаты исследований, подтверждающие протекание реакции между N,N'-ацил-бис-лактамами и диаминами по поликонденсационному механизму с отщеплением лактама и с раскрытием лактамного кольца по типу реакции полиприсоединения. Исследовано влияние способа проведения, продолжительности и температуры реакции, характера перемешивания, растворителя и природы диамина на направление процесса и строение образующихся полимеров. С целью количественной оценки соотношения структур, образующихся в ходе изучаемой реакции, проведено взаимодействие между S-содержащим диамином и N,N'-изофталоилбислактамом и между S-содержащим N,N'-ацил-бис-лактамом и гексаметилендиамином.

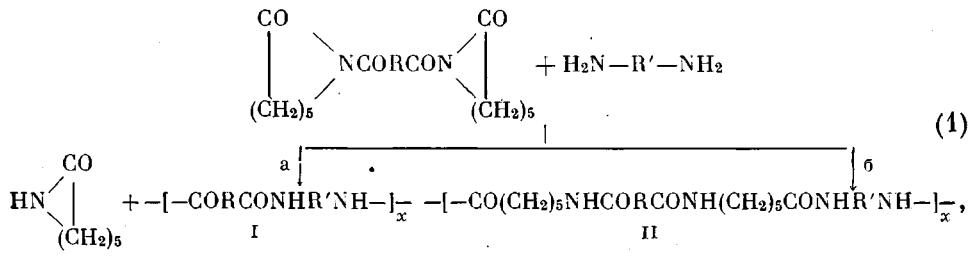
Известно, что реакция симметричных бициклических имидов типа N,N'-бис-сукцинида или N,N'-бис-фталимида с диаминами может быть использована для синтеза полiamидов [1, 2]. В настоящей работе исследован процесс образования полiamидов при взаимодействии диаминов с несимметричными бициклическими имидами — N,N'-ацил-бис-лактамами, которые отличаются от симметричных бициклических имидов тем, что содержат одну карбонильную группу в лактамном цикле, а другую — в открытой цепи. Вероятно, такое различие в строении бициклических имидов должно сказываться на особенностях процесса образования полимеров и их свойствах.

В случае симметричных имидов оба углеродных атома имидной группы равнозначны, и при реакции их с нуклеофильными реагентами, например с аминами, образуется один и тот же конечный продукт [3]. В случае несимметричных имидов вследствие несимметричного расположения карбонильных групп можно ожидать, что реакция с нуклеофильными реагентами будет протекать по двум направлениям: как реакция замещения с отщеплением лактамного цикла от исходного имида или как реакция присоединения, сопровождаемая раскрытием лактамного цикла.

Расчет молекулярных диаграмм по методу Хюккеля, проведенный для сопряженных систем молекул N,N'-изофталоил-бис-ε-капролактама и N-метакрилоил-ε-капролактама, показал, что π-электронный заряд на углероде карбонильной группы цепи больше, чем на углероде карбонильной группы цикла (0,766–0,773 для углерода карбонила цепи и 0,740 для углерода карбонила цикла). Такое различие в зарядах углеродных атомов не исключает, по-видимому, атаки нуклеофильным реагентом обеих карбонильных групп, но указывает на преимущественное направление атаки по карбонильной группе цепи.

Литературные данные подтверждают возможность протекания указанной реакции по обоим направлениям. Так, результаты исследования взаимодействия различных N-ациллактамов с различными аминами [4, 5] свидетельствуют о возможности протекания реакции замещения, а резуль-

таты исследования взаимодействия N-бензоил- α -пирролидона с пирролидином и пиперидином [6] и различных N-бензоиллактамов со щелочами [5] о возможности протекания реакции присоединения. В связи с изложенным можно ожидать, что при использовании в качестве исходных мономеров диаминов и N,N'-ацил-бис-лактамов будет происходить образование полимеров, которое может протекать по двум направлениям



т. е. как реакция поликонденсации, протекающая с выделением капролактама, и как реакция присоединения, сопровождаемая размыканием лактамного цикла.

Реакция N,N'-ацил-бис-лактамов с диаминами ранее подробно не исследована. В процессе проведения данной работы появилось сообщение [7] об использовании N,N'-ацил-бис-лактама в качестве мономера для синтеза ароматических полиамидов.

Цель настоящего исследования — выяснение влияния условий проведения реакции на направление реакции и строение образующихся полимеров.

Основные закономерности реакции N,N'-ацил-бис-лактамов с диаминами исследовали на примере взаимодействия N,N'-изофталоил-бис- ϵ -капролактама (ИФКЛ) и гексаметилендиамина (ГМД). Установление структуры образующихся полимеров (направления а или б, схемы реакции (1)) на основании элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии затруднено вследствие практической идентичности их состава и плохой растворимости этих полимеров.

Однако, оценивая выход полимеров, образующихся в этой реакции, можно сделать некоторые заключения о структуре полимеров. Вычисленные значения выходов полимеров резко отличаются: для реакции поликонденсации (схема (1а)) — 52,1% а для реакции (1б) — 100% от суммы исходных реагентов. Таким образом, выход образующихся полимеров, превышающий 52,1%, позволяет сделать вывод об участии в их образовании реакции полиприсоединения. В тех случаях, когда выход полимеров не превышает 52,1%, трудно что-либо утверждать о направлении реакции, так как обе реакции могут вносить свой вклад в образование полимеров. Как видно из табл. 1, с увеличением температуры реакции ИФКЛ с диамином от 100 до 250° выход полимера * увеличивается. При температурах выше 130° образуются полимеры с выходом, превышающим рассчитанный для поликонденсационного направления реакции (схема (1а)). Особенно большое различие между указанными выходами (~12%) наблюдается у полимера, полученного при 250°.

Эти результаты наряду с данными [5, 6] свидетельствуют о том, что при взаимодействии ГМД с ИФКЛ процесс образования полимеров при высоких температурах протекает с участием реакции полиприсоединения. В результате указанных реакций, вероятно, образуется смешанный полимер, включающий в различном сочетании звенья типов I и II.

* При определении выхода концевые группы полимера в расчет не принимали. Ошибка, обусловленная этим допущением, составляет 2% при молекулярном весе полимера 5000 и 1% при ~10 000. Выход полимера определяли переосаждением реакционной массы из концентрированной серной кислоты в воду. При такой обработке концевые ациллактамные группы легко гидролизуются до карбоксильных и потому ошибка уменьшается до 0,4 и 0,2% соответственно.

При этом, чем выше температура реакции, тем больше в сополимере участков цепи, содержащих в составе капронамидные звенья II. Следует отметить, что участок I в сополимере имеет строение полигексаметиленизофталамида, являющегося аморфным полимером [8], а участок цепи II представляет собой смешанный полиамид регулярного строения, так как в последнем четко зафиксировано чередование фрагментов, входящих в

Таблица 1

**Влияние температуры реакции на выход, приведенную вязкость и фазовое состояние полимеров на основе равномольных количеств ИФКЛ ГМД
(Продолжительность реакции 4 часа)**

T, °C	Выход, % от веса исходного вещества	* $\eta_{\text{пр}}$, дл/г	Фазовое состояние **
100	44,7	0,24	Аморфный
130	52,0	0,58	»
160	55,0	0,66	»
190	55,6	1,14	Кристаллический, очень слабо упорядоченный
220	58,3	0,58	То же
250	64,4	0,60	Кристаллический со средней степенью упорядоченности

* Для 0,5%-ного раствора полимера в 95%-ном H₂SO₄ при 20°.

** По данным рентгеноструктурного анализа.

состав этой структуры. Учитывая, что поликапронамид является кристаллическим полимером, можно ожидать, что смешанный полиамид регулярного строения типа II, содержащий капронамидные звенья, должен также, вероятно, обладать кристаллической структурой. Поэтому увеличение числа участков II в сополимере должно оказывать влияние на фазовое состояние сополимера, т. е. приводить к увеличению степени кристалличности. Из результатов рентгеноструктурного анализа, приведенных в табл. 1, видно, что с увеличением температуры реакции возрастает степень упорядоченности образующихся сополимеров.

Необходимо отметить, что на выход полииамидов, образующихся при реакции N,N'-ацил-бис-лактама с диамином, большое влияние помимо температуры оказывают также другие условия проведения реакции: так перемешивание исходных реагентов способствует увеличению выхода полимеров по сравнению с условиями проведения без перемешивания. Этот факт свидетельствует о протекании реакции ИФКЛ с ГМД в диффузионной области.

Исходные мономеры (ГМД и ИФКЛ) являются весьма реакционноспособными соединениями: реакция между ними осуществляется не только при повышенных температурах, но протекает уже при комнатной температуре. Так, при проведении реакции в твердой фазе в течение 840 час. выход полимера составил 31,7%, а приведенная вязкость полимера в H₂SO₄ – 0,22 дл/г; при низкотемпературной поликонденсации в растворе с ТГФ в течение 72 час. выход оказался равным 49,2%, а $\eta_{\text{пр}}$ – 0,40 дл/г. Поскольку выход полимеров не превышает вычисленного для поликонденсационного направления реакции, и образующиеся полимеры аморфны, можно предположить, что при низких температурах реакция образования полимеров протекает, в основном, за счет поликонденсации. Это предположение подтверждает исследование модельной реакции N-ацетилкапролактама с бутиламином, проведенной при 20–70°. Методом адсорбционной тонкослойной хроматографии в продуктах реакции указанных соединений обнаружены бутилацетамид и ε-капролактам. Продукт, образующийся за

Таблица 2

Влияние природы растворителя на выход и вязкость полiamидов на основе ИФКЛ и ГМД
 (Продолжительность реакции 4 часа; концентрация исходных реагентов в растворе 15 вес. %)

Растворитель	T, °C	Состояние реакционной системы	Выход, % от веса исходных веществ	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г
ϵ -Капролактам	100	Гомогенная	43,8	0,42
	140		48,4	0,40
N-Метилпирролидон	140	»	36,8	0,80
	190		50,6	0,58
Диоксан	100	Гетерогенная	48,4	0,80
	100		49,9	0,64
Изопропилбензол	140	»	54,7	н.р.
	140		55,7	0,46
Мезитилен	140	»		

Таблица 3

Выход и приведенная вязкость полiamидов на основе равномольных количеств ИФКЛ и ароматических диаминов
 (Продолжительность реакции 4 часа)

Диамин	Выход, % по схеме (1а)	Выход полимера, % от веса исходных веществ		$\eta_{\text{пр}}$ (дЛ/г) полимера, полученного при T, °C		pK_{a_1} диамина
		получен при T, °C		160°	250°	
		160°	250°	160	250	
ГМД	52,1	55,0	64,4	0,66	0,60	11,10 [9]
n-Фенилendiамин	51,4	65,1	76,3	0,52	0,65	6,08 [9]
m-Фенилendiамин	51,4	61,0	65,0	0,27	0,37	4,88 [9]
3,3'-Бис-(4-аминофенил)фталид	66,4	68,7	80,3	0,18	0,49	3,38 [10]

Таблица 4

Выход и свойства полiamидов на основе серосодержащих соединений
 (Продолжительность реакции 4 часа)

Исходные соединения	Мольное соотношение N,N'-ацил-бис-лактам : диамин	T, °C	Выход, % от веса исходных веществ		Содержание серы, %	Весовое соотношение структур I : II в полимере	$\eta_{\text{пр}}$, дЛ/г	T. пл., °C
			вычеслено по схеме (1а)	найдено				
ИФКЛ + 4,4'-диаминодифенилсульфон	1 : 1	250	73,4	62,6	7,07	67 : 33	0,25 (H ₂ SO ₄)	280—290 (с разл.)
N,N'-Изофталоил-бис-ε-тиокапролактам + ГМД	1 : 1,25	120	80,0*	49,0	9,59	40 : 60	0,11 (в крезоле)	126

* Выход полимера определяли кипячением реакционной массы в бензole в течение 6 час.

счет реакции присоединения N-(N'-ацетил-ε-аминокапроил)бутиламина, обнаружен не был.

Реакцию N,N'-ацил-бис-лактамов с диаминами можно проводить и в растворе с использованием в качестве растворителей соединений, растворяющих образующийся полимер при температурах реакции (ϵ -капролак-

там, N-метилпирролидон), и соединений, из которых полимер выпадает в осадок по мере образования (диоксан, мезитилен, изопропилбензол) (табл. 2). При получении полимеров в растворе с повышением температуры реакции наблюдается уменьшение вязкости и увеличение выхода образующихся полимеров, который превышает вычисленный для поликонденсационного процесса при проведении реакции в углеводородах (мезитилен и изопропиленбензол) при 140°. Таким образом в этом случае, как и при проведении реакции в расплаве исходных реагентов при повышенных температурах, в образовании полимеров участвует и реакция полиприсоединения.

Из результатов, приведенных в табл. 3, можно видеть, что выход полимеров, образующихся при взаимодействии N,N'-ацил-бис-лактамов с ароматическими диаминами, еще в большей степени превышает максимальный выход полимеров, рассчитанный для поликонденсационного направления реакции, чем при проведении реакции с алифатическим ГМД. Этот факт, очевидно, свидетельствует о том, что в этом случае реакция полиприсоединения вносит больший вклад в общий процесс образования полимеров, чем при взаимодействии N,N'-ацил-бис-лактама с алифатическим диамином.

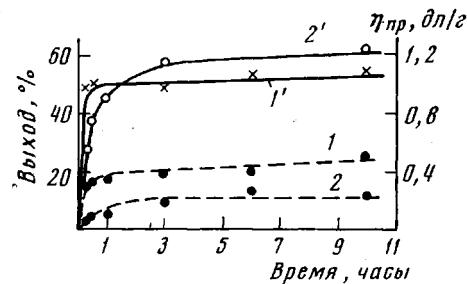
С помощью ИК-спектров в полимерах, полученных при взаимодействии ИФКЛ с ароматическими диаминами, обнаружены метиленовые группы (полосы поглощения при 2870 и 2940 cm^{-1}). Наличие таких групп в макромолекулах подтверждает протекание реакции полиприсоединения, так как реакция поликонденсации должна приводить к образованию в полиамидах только ароматических звеньев.

Следует отметить, что реакция ароматических диаминов с ИФКЛ протекает с меньшей скоростью и приводит к образованию полимеров, обладающих, как правило, более низкой вязкостью, чем в случае ГМД (рисунок). Это обстоятельство можно, вероятно, объяснить низкой основностью ароматических диаминов (табл. 3).

Для количественного определения соотношения в сополимере структур I и II было осуществлено взаимодействие ИФКЛ с диамином, содержащим серу (4,4'-диаминодифенилсульфоном), и взаимодействие ГМД с содержащим серу N,N'-ацил-бис-лактамом (N,N'-изофталоил-бис- ϵ -тиокапролактамом). Из приведенных в табл. 4 результатов видно, что выход полимеров в этих случаях значительно превышает вычисленный для поликонденсационного направления реакции. На основании результатов элементного анализа установлено, что при взаимодействии ИФКЛ с 4,4'-диаминодифенилсульфоном и N,N'-изофталоил-бис-тиокапролактама с ГМД образуются сополимеры с весовым соотношением структур, образующихся за счет реакции поликонденсации и полиприсоединения, 59:41 и 40:60 соответственно.

Приведенные выше результаты показывают, что при взаимодействии N,N'-ацил-бис-лактамов с диаминами происходят реакции поликонденсации и полиприсоединения, что приводит к образованию смешанных или «разнозвездных» [11] полиамидов, состав которых определяется соотношением скоростей указанных реакций.

Исходные вещества. Диамины очищали перегонкой в токе аргона при атмосферном давлении; они имели температуры кипения, соответствующие лит. данным для чистых веществ.



Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ (1, 2) и выхода полимеров (1', 2') от продолжительности реакции ИФКЛ с ГМД (1, 1') и *m*-фенилендиамином (2, 2')

3,3-Бис-(4-аминофенил)фталид и 4,4-диаминодифенилсульфон очищали перекристаллизацией из спирта, они имели температуры плавления, соответствующие лит. данным [12, 13].

ИФКЛ получали реакцией ϵ -капролактама с дихлорангидридом изофталевой кислоты по методике [7].

N,N'-Изофталоил-бис- ϵ -тиокапролактам синтезировали по аналогичной методике из ϵ -тиокапролактама, полученного реакцией ϵ -капролактама с сернистым фосфором P₂S₅ по методике [14], и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Выход 62,0%; т. пл. 158–159,5°.

Вычислено, %: C 61,85; H 6,18; N 7,21; S 16,50. Найдено, %: C 62,55; H 6,15; N 7,17; S 16,52.

Получение полимеров в расплаве исходных реагентов осуществляли в пробирках с трехгорлой насадкой в токе аргона без перемешивания. Выход полимеров определяли переосаждением реакционной массы из конц. H₂SO₄ в воду с последующей промывкой полимеров водой, ацетоном и серным эфиром и сушкой в вакууме. Реакцию при 250° осуществляли в запаянных ампулах. Получение полимеров в растворе проводили в трехгорлой колбе с обратным холодильником при перемешивании.

Для хроматографирования приготавливали 50%-ные метанольные растворы компонентов реакционной системы, которые наносили на пластиинки силуфола. Для разделения компонентов реакционной системы применяли систему растворителей пропанол – муравьиная кислота – вода при весовом соотношении 75 : 16 : 9; в качестве проявителя всех компонентов использовали пары иода.

Авторы выражают благодарность И. В. Станкевичу за расчет молекуллярных диаграмм ряда имидных соединений.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Э. А. Краснянская, Высокомолек. соед., 4, 1762, 1962.
2. Т. В. Шереметьева, В. А. Гусинская, Высокомолек. соед., 8, 732, 1966.
3. Т. В. Шереметьева, В. А. Гусинская, В. В. Кудрявцев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1821.
4. J. Šebenda, J. Stehlíček, Collect. Czechosl. Chem. Com., 28, 2731, 1963.
5. H. Tani, N. Oguni, T. Araki, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1245, 1964.
6. K. Gehrke, Faserforsch. und Textiltechn., 13, 556, 1962.
7. Яп. пат. 19741, 1970; РЖХим, 1971, С384П.
8. Т. М. Фрунзе, Диссертация, 1963.
9. D. D. Perrin, Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution, London, 1965, p. 48, 61.
10. Б. А. Королев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Реакцион. способн. органич. соед., 8, 681, 1971.
11. В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A15, 298, 1973.
12. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
13. Словарь органических соединений, под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бэнбери, Изд-во иностр. лит., 1949, т. 2, стр. 644.
14. Methoden der Organischen Chemie, (Houben – Weyl), 1958, Bd. XI/2, s. 575.