

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

74. JAHRGANG
NR. 15 · SEITE 523–598
7. AUGUST 1962

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIET DER FASER- UND FILMBILDENDEN
MAKROMOLEKULAREN / VORTRAGSTAGUNG DER GDCH-FACHGRUPPE
KUNSTSTOFFE UND KAUTSCHUK. BAD NAUHEIM, 8.–11. APRIL 1962 (TEIL I)

β -Lactame, Polymerisation und Verwendung als Faserrohstoffe [*]

von DR. R. GRAF, DR. G. LOHAUS, DR. K. BÖRNER, DR. ERWIN SCHMIDT UND DR. H. BESTIAN
FARBWERKE HOECHST AG., FRANKFURT (MAIN)

β -Lactame sind außer durch Cyclisierung von β -Aminosäureestern neuerdings aus Olefinen durch Anlagerung von N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid sowie durch Reaktion von Aldehyden mit N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid und Keten zugänglich geworden. Durch kondensierende oder anionische Polymerisation erhält man aus diesen Lactamen Polyamide, welche Amidgruppen in wesentlich dichterer Folge enthalten als Produkte vom Nylon-6-Typ. Die neuen Polymeren stehen damit der Naturseide näher. Sie können aus Lösung zu Fasern und Folien verarbeitet werden.

Einleitung

Nach der Auffindung der Lactampolymerisation durch P. Schlack [1] im Jahre 1938 standen zunächst die Lactame mit mehr als sechs Ringgliedern – allen voran das ϵ -Caprolactam – im Mittelpunkt der wissenschaftlichen und technischen Bearbeitung. Bemühungen, das Polycaprolactam (Nylon 6) durch Verlängerung der Kohlenstoffkette im Monomeren abzuwandeln, sind erst in den letzten Jahren durch Entwicklung neuer Synthesen für die Lactame mit 8 und 12 C-Atomen im Ring erfolgreich gewesen (Nylon 8, Nylon 12).

Die Lactampolymerisation erhielt neue Impulse, als es mit den für die Polymerisation von Caprolactam schon lange bekannten, praktisch aber kaum benutzten alkalischen Katalysatoren gelang, auch α -Pyrrolidon – also ein Lactam mit fünfgliedrigem Ring – in hochmolekulare Polyamide mit faserbildenden Eigenschaften überzuführen (Nylon 4) [2, 3].

Die Entwicklung neuer Synthesen für β -Lactame in unserem Laboratorium ermöglichte es, die Polymerisation

dieser Lactame mit nur vier Ringgliedern in Angriff zu nehmen und die so erhältlichen Polyamide des Nylon-3-Typs zu untersuchen. Mit der Synthese derartiger Polyamidfasern ist man in der Nylonreihe dem Vorbild der Naturseide durch die gegenüber Nylon 6 beinahe doppelte Zahl der Amidgruppen nähergerückt.

1. Herstellung der β -Lactame

β -Lactame (Azetidin-2-one), von H. Staudinger [4] entdeckt, sind trotz der Impulse durch die Penicillinforschung schwer zugänglich geblieben [5]. Besonders fehlte es an einfachen Verfahren für die Herstellung der am Stickstoff nicht substituierten Verbindungen. Diese Lücke wurde von R. Graf [6, 7] geschlossen.

[4] H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. 356, 51 (1907); Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1145 (1907).

[5] Zusammenfassende Darstellungen: J. C. Sheehan u. E. J. Corey, Org. Reactions 9, 388 (1957); Th. Wieland in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, G. Thieme, Stuttgart 1958, Bd. 11/2, S. 518; G. Ehrhart, Arzneimittel-Forsch. 7, 397 (1957).

[6] DBP. 941847 (18. 12. 1953), Farbwerke Hoechst AG.; Chem. Zbl. 1297 (1957).

[7] DBP. 1086234 (22. 3. 1958), Farbwerke Hoechst AG.; DBP. 1116228 (12. 8. 1959), Farbwerke Hoechst AG.

[*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 9. April 1962 in Bad Nauheim.

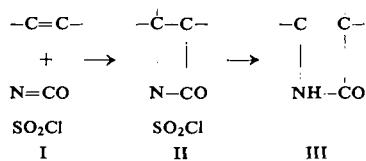
[1] DRP. 748253 (11. 6. 1938), IG.-Farbenindustrie AG.

[2] US.-Pat. 2638463 (7. 12. 1951), Arnold, Hoffmann & Co.

[3] US.-Pat. 2809958 v. 24. 2. 1953, General Anilin & Film Corp.

1.1. Aus Olefinen und N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid

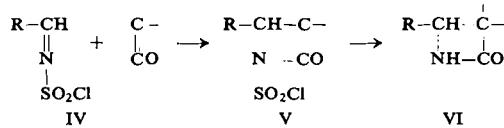
Das aus Chlorcyan und Schwefeltrioxyd leicht erhältliche N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (I) [8] addiert sich schon unter milden Bedingungen an Olefine. Dabei entstehen β -Lactam-N-sulfochloride (II), die sich in schwach saurem Bereich zu den freien β -Lactamen (III) verseifen lassen.



Die Methode ist besonders leicht anwendbar auf Olefine vom Typ des Isobutylens $\text{RR}^1\text{C}=\text{CH}_2$, des Trimethyläthylens $\text{RR}^1\text{C}=\text{CHR}^2$ und des Tetramethyläthylens $\text{RR}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{R}^3$, ferner auf Styrol.

1.2. Aus Aldehyden, N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid und Keten

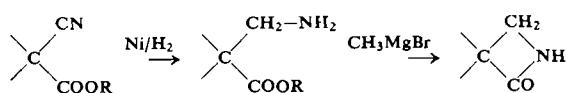
Aldehyde reagieren mit N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (I) zu Azomethin-N-sulfochloriden (IV) [9], aus denen mit Keten oder Dimethylketen β -Lactam-N-sulfochloride (V) entstehen. Diese werden durch Abspaltung der Sulfochloridgruppe in Lactame des Typs VI übergeführt.



Nach dieser Methode sind 4-substituierte Azetidin-2-one zugänglich, die zusätzlich 2 Methylgruppen in 3-Stellung enthalten können.

1.3. Cyclisierung von β -Aminosäureestern

Eine weitere Methode zur Herstellung von β -Lactamen, die am Stickstoffatom noch ein Wasserstoffatom tragen, ist die Cyclisierung von β -Aminosäureestern mit Grignard-Reagentien [10, 11]. Wir haben dieses Verfahren verwendet, um 3,3-Dimethyl-azetidin-2-on aus Dimethyl-cyanessigester herzustellen.



[8] R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

[9] DBP. 1109667 (22. 1. 1960), Farbwerke Hoechst AG.

[10] W. Bestian, Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1944.

[11] R. W. Holley u. A. D. Holley, J. Amer. chem. Soc. 71, 2129 (1949).

Neuerdings haben Testa et al. [12] auf diesem Wege 3-substituierte Azetidin-2-one synthetisiert. Der Anwendungsbereich des Verfahrens ist dadurch begrenzt, daß sich nur die 3-substituierten Verbindungen mit guter Ausbeute bilden. Außerdem sind die Ausgangsstoffe nicht leicht zugänglich, und es müssen Grignard-Reagentien benutzt werden.

Der Grundkörper der β -Lactamreihe, das Azetidin-2-on ist auch so nur schwer darzustellen: die Cyclisierung von β -Alanester mit Grignard-Reagens verläuft mit sehr geringer Ausbeute. Selbst bei Anwendung des Verdünnungsprinzips beträgt die Ausbeute nur 0,76 % [11].

2. Polymerisation der β -Lactame

Überraschenderweise können alle bisher dargestellten substituierten β -Lactame polymerisiert werden, soweit sie am Stickstoff ein Wasserstoffatom tragen. Allerdings bestehen erhebliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit. Im Gegensatz zu den β -Lactamen lassen sich die Substitutionsprodukte des α -Pyrrolidons (z. B. 3-, 4- oder 5-Methyl-pyrrolidon) nicht polymerisieren [13].

2.1. Kondensierende Polymerisation

Bekanntlich lassen sich Lactame mit sieben und mehr Ringgliedern im Schmelzfluß bei 230–280 °C mit hydrolytisch wirkenden Katalysatoren in die fadenziehenden Polymeren überführen. Die Anwendung dieses Verfahrens auf die β -Lactame zeigte an einigen Beispielen, daß die Polymerisation schon bei 150–200 °C stattfindet. Sehr unterschiedliche Polymerisationsgrade liefern die 3,3-Dimethyl- und die 4,4-Dimethyl-azetidinone (Tabelle 1).

Tabelle 1. Kondensierende Polymerisation von ϵ -Caprolactam und β -Lactamen (Katalysator: Hexamethylendiaminsalz der Adipinsäure)

Monomeres	Temp. [°C]	Reaktionszeit [Std.]	spez. Viscosität 1-proz. Lsg. in H_2SO_4 , 20 °C)
ϵ -Caprolactam	250	6	1,5
3,3-Dimethyl-azetidinon	200	6	1,06
4,4-Dimethyl-azetidinon	200	6	0,40

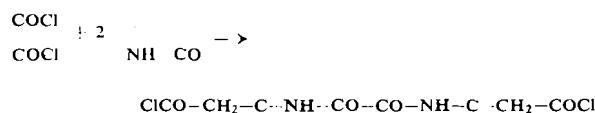
3,3-Dimethyl-azetidinon konnte bei 200 °C in ein Polyamid übergeführt werden, das in der Viscosität dem aus Caprolactam bei 250 °C erhaltenem Polyamid nahekommt. Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus 4,4-Dimethyl-azetidinon Produkte, die noch keine fadenbildenden Eigenschaften besitzen. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Dimethyl-azetidinone ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Polyamide der 4,4-Dimethylverbindung schon bei niedrigerem Polymerisationsgrad ausfallen. Die Anwendung höherer Temperaturen ist nicht möglich, da sich sowohl das Monomere als auch das Polyamid infolge der Labilität der β -ständigen Aminogruppe zersetzen.

Eine interessante Variante, die nur für die Polymerisation der β -Lactame geeignet ist, besteht in der Anwendung von Säurechloriden als Katalysatoren. So kann man 4,4-Dimethyl-azetidinon mit Oxalylchlorid bereits ab ca. 60 °C polymerisieren. Die Startreaktion ist dabei

[12] E. Testa et al., Liebigs Ann. Chem. 614, 158, 167 (1958); 625, 95 (1959); 647, 93 (1961).

[13] H. K. Hall, J. Amer. chem. Soc. 80, 6404 (1958).

die Anlagerung des Säurechlorids an das β -Lactam unter Ringöffnung und Bildung einer neuen COCl -Gruppe am Kettenende.



ϵ -Caprolactam und α -Pyrrolidon bilden mit Säurechloriden lediglich die recht stabilen N-Acyl-lactame.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die kondensierende Polymerisation in der β -Lactamreihe nur für die Polymerisation des schwer zugänglichen 3,3-Dimethyl-azetidinons brauchbar erscheint. Zur Herstellung von hochmolekularen, faserbildenden Polyamiden aus β -Lactamen auf Olefinbasis ist die Polymerisation mit alkalischen Katalysatoren besser geeignet.

2.2. Anionische Polymerisation

Die durch Ringspannung hervorgerufene Tendenz der β -Lactame zur Polymerisation zeigt sich besonders deutlich bei der unter milden Bedingungen verlaufenden alkalischen Schnellpolymerisation. Während ϵ -Caprolactam und α -Pyrrolidon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen im allgemeinen nur unverdünnt polymerisiert werden können, lassen sich zahlreiche β -Lactame bereits bei -15 bis $+20^\circ\text{C}$ gut in Lösung polymerisieren [14].

2.2.1 Einfluß von Substituenten auf die Polymerisierbarkeit

Die Lactame VII bis XX (Tabelle 2) wurden mit alkalischen Katalysatoren zu linearen Polyamiden polymerisiert. Ausführlich wurde das am leichtesten zugängliche 4,4-Dimethyl-azetidinon (XIII) untersucht. Wie die Tabelle zeigt, nimmt die Polymerisationsfreudigkeit mit zunehmender Substitution des Lactamringes ab. Auch die Stellung der Substituenten am β -Lactamring beeinflußt die Polymerisationsneigung der Monomeren. Von den beiden Dimethyl- β -lactamen XII und XIII ist das 3,3-Dimethyl-azetidinon die polymerisationsfreudigere Verbindung.

Für den Polymerisationsgrad ist nicht nur die Polymerisationstendenz der Monomeren, sondern auch die Löslichkeit oder Quellbarkeit des Polymeren sowie die Reinheit des Monomeren maßgebend. Die Abstufung der Polymerisationsfähigkeit in Tabelle 2 kann daher nur als grobe Abschätzung angesehen werden.

2.2.2 Mischpolymerisation

Wie man nach den qualitativen Angaben der Tabelle 2 über die Polymerisierbarkeit erwarten kann, lassen sich nicht alle β -Lactame unbegrenzt miteinander copolymerisieren. Man ist vielmehr auf Komponenten mit vergleichbarer Polymerisationsgeschwindigkeit angewiesen.

[14] P. Schlaak u. G. Lohaus, unveröffentlicht.

Tabelle 2. Einfluß von Substituenten auf die Polymerisation von β -Lactamen

R	R ¹	R ²	R ³	Polymerisierbarkeit[*]	R ¹	R ²
					R ¹	R ²
VII	C ₆ H ₅ -	H	H	1	100	
VIII	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	H	H	1	10	
IX	p-Cl-C ₆ H ₄ -	H	H	1	—	
X	CH ₃ H ₃ C CH	H	H	1	9,5	
XI		H	H	2	3,5	
XII	H	H	CH ₃ -	2	4,0	
XIII	CH ₃ -	CH ₃ -	H	3	21,0	
XIV	n-C ₃ H ₇ -	CH ₃ -	H	3	6,0	
XV	CH ₃ -	H	CH ₃ -	4	1,3	
XVI	C ₆ H ₅ -	H	CH ₃ -	4	2,3	
XVII	CH ₃ -	CH ₃ -	H	4	1,7	
XVIII		H	CH ₃ -	5	1,5	
XIX	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	5	1,5	
XX		-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	6	—	

[*] Die Polymerisierbarkeit wurde durch die Zahlen 1 bis 6 gekennzeichnet.
1: sehr leicht zu polymerisieren, 6: sehr schwer zu polymerisieren

Besonders glatt und offenbar in jedem Verhältnis copolymerisieren z.B. 4,4-Dimethyl-azetidin-2-on (XIII) und 4-Methyl-4-propyl-azetidin-2-on (XIV). 3,3-Dimethyl-azetidinon (XII) läßt sich sowohl mit 4,4-Dimethyl-azetidinon (XIII) als auch mit 4-Phenyl-azetidinon (VII) in größerem Ausmaß mischpolymerisieren, während das 4,4-Dimethyl-azetidinon (XIII) nur zu wenigen Prozenten in das Polymere des 4-Phenyl-azetidinons (VII) eingebaut wird. Hier kann man jedoch zu wesentlich besseren Ergebnissen gelangen, wenn man das träger reagierende Dimethyl-lactam vorlegt und während der Polymerisation das Phenyl-lactam, z.B. in Dimethylsulfoxid gelöst, langsam zutropft, so daß es jederzeit in vergleichsweise geringer Konzentration vorliegt. Auch die Herstellung von Mischpolymeraten aus drei oder mehr Komponenten ist möglich.

Einige in der Tabelle genannte β -Lactame lassen sich glatt mit α -Pyrrolidon copolymerisieren, wenn man auf die Verwendung eines Lösungsmittels verzichtet. Die wachsenden β -Lactam-Ketten beschleunigen gleichzeitig die Polymerisation des Pyrrolidons.

2.2.3 Beeinflussung des Polymerisationsverlaufes

Für systematische Untersuchungen über die Beeinflussung des Polymerisationsverlaufes wurde vor allem das leicht zugängliche 4,4-Dimethyl-azetidin-2-on, sowie in geringerem Maße auch die leicht und in hoher Reinheit erhältlichen Lactame 4-Methyl-4-propyl-azetidin-2-on und 4-Phenyl-azetidin-2-on verwendet.

Hohe Reinheit der Monomeren und der Lösungsmittel sowie der Ausschluß von Wasser und anderen Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen sind Voraussetzung für den reproduzierbaren und optimalen Verlauf der Polymerisation.

2.231 Reaktionstemperatur

Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Polymerisation, verringert jedoch auch das mittlere Molekulargewicht des Polyamids.

Abb. 1 zeigt dies am Beispiel der Polymerisation von 4,4-Dimethyl-azetidin-2-on. Dem Ansatz wurde etwas 4-Methyl-4-propyl-azetidin-2-on zugesetzt, das mit etwa gleicher Geschwindigkeit polymerisiert, um die Löslichkeit des Polyamids zu verbessern und damit über die

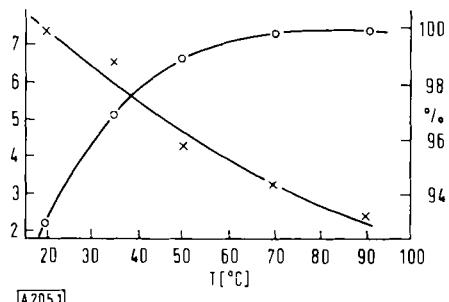


Abb. 1. Einfluß der Polymerisationstemperatur auf (x-x-x) Viscosität und (o-o-o) Ausbeute. Lactamkonzentration: 31 % (w/w). Katalysator: $3,7 \cdot 10^{-3}$ Mol Pyrrolidon-Na/Mol Lactam. Ausgangsmaterial: 4,4-Dimethyl-azetidin-2-on + 4-Methyl-4-propyl-azetidin-2-on = 9:1 (w/w). Reaktionszeit: 25 Std. Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid.
Ordinate: links: relative Viscosität
rechts: Umsatz [%]
Abszisse: Temperatur [°C]

ganze Zeit einen homogenen Ablauf der Reaktion zu gewährleisten. Man beobachtet bereits bei Raumtemperatur erhebliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Unter gleichen Bedingungen wird 4-Phenyl-azetidinon schon bei 20 °C in wenigen Minuten quantitativ polymerisiert.

Da die Polymerisation der β -Lactame stark exotherm verläuft, ist es wichtig, für gute Wärmeabfuhr zu sorgen, wenn Wert auf hohe Polymerisationsgrade gelegt wird. Die Ableitung der Reaktionswärme kann schwierig werden, wenn größere Ansätze ohne Lösungsmittel polymerisiert werden sollen.

2.232 Reaktionszeit

Reaktionszeit und -temperatur können an sich nur gekoppelt betrachtet werden. Ist man jedoch, wegen der erwünschten Eigenschaften der Polymerivate, auf be-

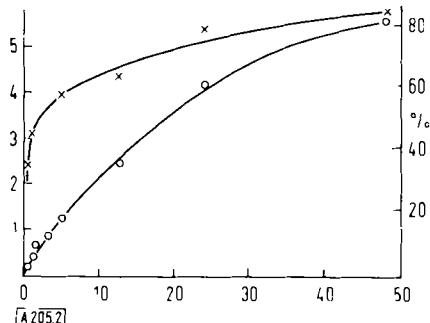


Abb. 2. Polymerisation von 4,4-Dimethyl-azetidinon (30,8 % w/w) in Dimethylsulfoxid bei 20 °C. Katalysator: $3,7 \cdot 10^{-3}$ Mol Pyrrolidon-Na/Mol Lactam.

(x-x-x) und linke Ordinate: relative Viscosität.
(o-o-o) und rechte Ordinate: Umsatz [%]
Abszisse: Zeit [Std.]

stimmte Temperaturbereiche festgelegt, so gewinnt die Reaktionszeit als isolierter Parameter Bedeutung (Abb. 2).

Der Kurvenverlauf läßt erkennen, daß eine merkliche Induktionsperiode nicht vorhanden ist, obwohl kein Cokatalysator verwendet wurde. Die stetige Zunahme der Viscosität auch im Bereich hoher Umsätze, wo das Polymere in Dimethylsulfoxid unlöslich wird und sich in gequollenem Zustand ausscheidet, könnte mit der Annahme gedeutet werden, daß die ausgefallenen Polymermoleküle keineswegs tot sind, sondern durch Anlagerung von Monomeren weiterwachsen.

2.233 Lösungsmittel

Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf der Reaktion ist erheblich. Grundsätzlich ist jedes Lösungsmittel brauchbar, das keine aktiven Wasserstoffatome enthält.

Verfahrenstechnisch vorteilhaft sind Lösungsmittel, die unter Normaldruck zwischen 130 und 200 °C sieden. Destilliert man nämlich unter verminderter Druck einen Teil des Lösungsmittels ab, so entfernt man gleichzeitig noch vorhandenes Wasser, das die Polymerisation stören würde, während das schwerer flüchtige Lactam unter diesen Bedingungen nur spurenweise destilliert.

Für die Qualität der Polymerivate sind Lösungsmittel besonders günstig, in denen sich das Polymere löst oder mindestens quillt (Dimethylsulfoxid, Hexamethyl-phosphorsäure-triamid). Aus Dimethylsulfoxid z.B. fällt das Polymere des 4,4-Dimethyl-azetidin-2-ons erst in einem ziemlich fortgeschrittenen Stadium der Reaktion aus. Kinetische Untersuchungen lassen darauf schließen, daß auch danach die Polymerisation noch homogen verläuft, offenbar weil das Produkt noch stark gequollen ist. In der Verwendung dieser stark quellenden Lösungsmittel unterscheidet sich unser Polymerisationsverfahren wesentlich von der Polymerisation des α -Pyrrolidons und des ϵ -Caprolactams. Sie ermöglichen unter milden Bedingungen die Polymerisation bis zu praktisch quantitativen Umsätzen.

Man kann auch in einem zweiphasigen System polymerisieren, indem man das Lactam allein oder zusammen mit einem Quellmittel für das Polymere in einem nichtlösenden Verdünnungsmittel dispergiert.

2.234 Konzentration des Monomeren

Bei der Polymerisation von 4,4-Dimethyl-azetidin-2-on in Dimethylsulfoxid erhält man die besten Resultate, wenn die Konzentration 2 bis 4 Gewichtsteile Lösungsmittel je Gewichtsteil Monomeres beträgt. Natürlich sind bei höherer Konzentration die Raumzeitausbeuten besser, doch bezahlt man diesen Gewinn mit einer Verringerung des Polymerisationsgrades. Ein Grund dafür mag die bei höherer Konzentration schlechtere Wärmeabfuhr sein, doch ist das sicher nicht der einzige Grund. Bei stärkerer Verdünnung des Ansatzes geht neben dem Umsatz auch die Viscosität wieder zurück. Vermutlich ist hierfür das relativ größere Angebot kettenabbrechend wirkender Verunreinigungen verantwortlich.

Katalysatoren sind alle Stoffe stark basischen Charakters, die im Gleichgewicht mit dem β -Lactam eine hinreichende Konzentration an Lactamat-Anionen bilden (Alkali- und Erdalkalikalze verschiedener Lactame und offenkettiger Carbonamide, Alkalialkoholate, Alkalihydride, alkalimetallorganische Verbindungen, Grignardverbindungen, in einigen Fällen auch Alkali- und Erdalkalihydroxyde sowie Alkalicarbonate und -cyanide). Ein besonders guter Katalysator ist Pyrrolidon-kalium. Diese Verbindung lässt sich leicht wasserfrei und fein pulverisiert herstellen und somit bequem dosieren. Außerdem löst sie sich im Polymerisationsmedium schon bei tiefer Temperatur sehr rasch auf.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist der Katalysatorkonzentration proportional. Wir verwenden 0,3 bis 3 Mol-% Katalysator bezogen auf das monomere Lactam.

2.236 Cokatalysatoren

Die Polymerisation der β -Lactame beginnt in Gegenwart alkalischer Katalysatoren im allgemeinen spontan. Mit Cokatalysatoren lässt sich die Reaktion ähnlich wie bei der Polymerisation von α -Pyrrolidon und ϵ -Caprolactam noch erheblich beschleunigen. Als Cokatalysatoren kommen acylierende Mittel in Betracht, die im

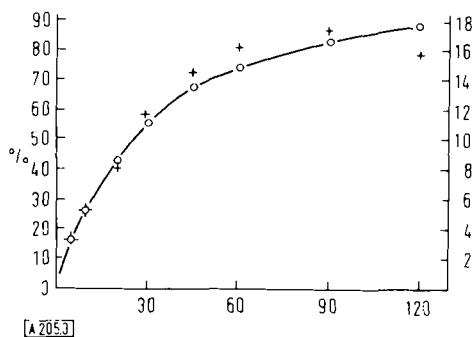
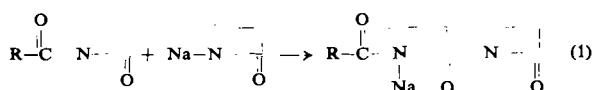


Abb. 3. Polymerisation von 4,4-Dimethyl-azetidinon (16 % w/w) in Dimethylsulfoxid bei 20 °C. Katalysator: $3,25 \cdot 10^{-2}$ Mol Pyrrolidon-K/Mol Lactam. Cokatalysator: $4 \cdot 10^{-5}$ Mol Oxalypyrrolidon/Mol Lactam.

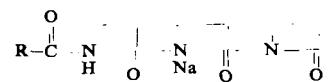
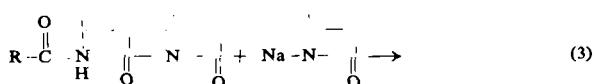
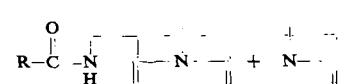
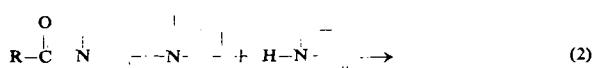
(—x—x—) und rechte Ordinate: reduzierte Viscosität [dl/g]
(o—o—o) und linke Ordinate: Umsatz [%]
Abszisse: Zeit [min]

Polymerisationsansatz N-Acyl- β -lactame bilden. Außer den Acyllactamen selbst sind beispielsweise N-Acyl-N-alkyl-carbonamide, Isocyanate, Carbonsäurechloride und -anhydride als Beschleuniger geeignet. Diese Zusätze dürfen nur in kleinen Mengen, im allgemeinen unter 0,1 Mol-% bezogen auf das Lactam anwesend sein, wenn Wert auf sehr hochmolekulare Produkte gelegt wird. Außer der Abkürzung der Reaktionszeit bringen die Cokatalysatoren noch einen weiteren Vorteil: mit genügend reaktionsfähigen bifunktionellen Aktivatoren gelingt es, die mittlere Molekülgröße der Polymerate erheblich zu steigern (vgl. Abb. 2 mit Abb. 3).

In Anwesenheit von Cokatalysatoren beginnt die Reaktion mit der Anlagerung des Alkalilactamats an das Acyllactam, wobei sich der Ring des Acyllactams öffnet (1).

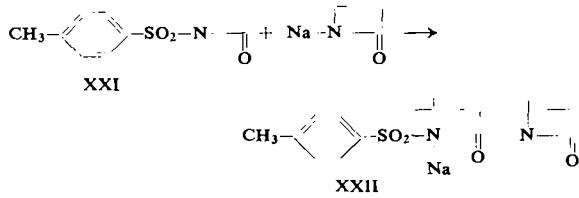


Das Natrium-Ion wird nun auf ein anderes Lactammolekül übertragen (2), das seinerseits in gleicher Weise mit der in Reaktion (1) gebildeten Acyllactamgruppe reagiert (3).



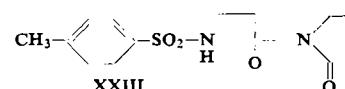
Ähnliche Vorstellungen wurden von anderen Autoren entwickelt [13, 15-17].

Auch Tosyl-lactame (XXI) wirken als Kettenstarter. Hier konnten die Reaktionsstufen gefasst werden: Das Natriumsalz XXII fällt nach wenigen Minuten aus und lässt sich in guter Ausbeute isolieren.



Der Einbau des Tosyl-lactams (XXI) in das Polymerat konnte nachgewiesen werden.

Lässt man Pyrrolidon-kalium auf N-Tosyl-4,4-dimethylazetidinon einwirken, so isoliert man die Verbindung XXIII bzw. deren Kaliumsalz.



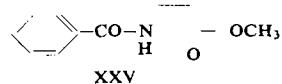
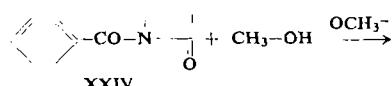
Da Alkohole und Wasser die Reaktionskette abbrechen, untersuchten wir auch das Verhalten von Acyl-lactamen

[15] G. Champetier u. H. Sekiguchi, J. Polymer Sci. 48, 309 (1960).

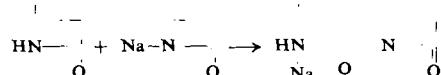
[16] O. Wichterle, J. Šebenda u. J. Králiček, Fortschr. Hochpolymer.-Forsch. 2, 578 (1961).

[17] N. Yoda u. A. Miyake, J. Polymer Sci. 43, 117 (1960).

gegenüber Alkoholen. N-Benzoyl-4,4-dimethyl-azetidinon (XXIV) reagiert mit Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen von Natriummethylat heftig unter Ringöffnung und Bildung von N-Benzoyl- β -valinester (XXV).



Neben der durch Acyllactame gestarteten Polymerisation verläuft eine wesentlich langsamere spontane Startreaktion:



Sie führt zu Polymeren mit Aminoendgruppen, die nach [18] mit 2,4-Dinitrofluorbenzol colorimetrisch bestimmt wurden.

In Abb. 4 ist der Umsatz nach gleichen Reaktionszeiten als Funktion der Cokatalysator-Konzentration dargestellt. Es ergeben sich Geraden, die nicht durch den

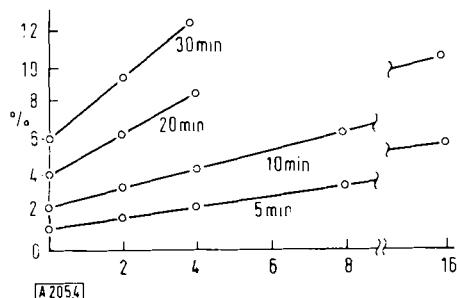


Abb. 4. Polymerisation von 4,4-Dimethyl-azetidin-2-on in Dimethylsulfoxid bei 20 °C. Katalysator: $6,5 \cdot 10^{-3}$ Mol Pyrrolidon-K/Mol Lactam. Cokatalysator: Oxalylpyrrolidon.

Ordinate: Umsatz [%] nach den an den Kurven angegebenen Zeiten.
Abszisse: Konzentration des Cokatalysators [10^{-5} Mol Oxalylpyrrolidon/Mol Lactam]

Null-Punkt führen. Die Ordinatenabschnitte geben den Teil des Umsatzes an, der durch die spontane Startreaktion hervorgerufen wird.

2.25 Viscosität und Molekulargewicht, Verhalten in Lösung

Viscositätsbestimmungen ergaben in konzentrierter Schwefelsäure die höchsten relativen Viscositäten (Tabelle 3). Die niedrigeren Viscositäten in Phosphorsäure-trisdimethylamid, m-Kresol und besonders in $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ /Methanol dürften dadurch bedingt sein, daß sich die Polymeren in diesen schlechten Lösungsmitteln stärker verknäueln. Ein Anstieg der relativen Viscosität mit der Temperatur, wie er in schlechten Lösungsmitteln sonst beobachtet wird, tritt hier allerdings nicht ein. Das mag

[18] H. Zahn u. P. Rathgeber, Melland Textilber. 34, 749 (1953).

Tabelle 3. Abhängigkeit der Viscosität von Poly-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	rel. Viscosität			
	1-proz. Lösung 0 °C	25 °C	50 °C	80 °C
konz. Schwefelsäure	12,0	11,1	--	--
Phosphorsäure-trisdimethylamid	7,32	6,38	--	4,48
m-Kresol	7,0	6,26	--	4,75
$\text{Ca}(\text{CNS})_2$ /Methanol	2,31	2,48	2,46	--

darauf zurückzuführen sein, daß mit steigender Temperatur eine Verringerung der Solvatation der Aufweitung der verknäuelten Moleküle entgegenwirkt.

Für die Verknäuelung der Moleküle in schlechten Lösungsmitteln sprechen auch IR-Aufnahmen des Mischpolymerisats aus 4,4-Dimethyl-azetidinon und 4-Methyl-4-propyl-azetidinon in Chloroform. Das Mischpolymerisat zeigt in diesem Lösungsmittel eine vergleichsweise niedrige Viscosität, und im IR-Spektrum findet sich eine Bande, die auf konzentrationsunabhängige, d.h. intramolekulare, Wasserstoffbrücken schließen läßt.

Zwischen der Viscositätszahl in konz. H_2SO_4 und dem Gewichtsmittel-Molekulargewicht besteht nach Streulichtmessungen [19] an Lösungen von Poly-(4,4-dimethyl-azetidin-2-on) in Trifluoräthanol folgende Beziehung:

$$[\eta] = 4,53 \cdot 10^{-4} \cdot \overline{M}_w^{0,7} \quad (4)$$

Danach haben also Polymere der Viscositätszahl 4,5, wie wir sie für Spinnversuche verwenden, ein Gewichtsmittel-Molekulargewicht von etwa 500000.

Das Zahlenmittel-Molekulargewicht des Poly-(4,4-dimethyl-azetidinons) konnte nicht bestimmt werden, da die meisten Lösungsmittel die Cellulosemembranen der osmotischen Zellen angriffen. Dagegen gelangen osmotische Messungen an methanolischen Lösungen des Mischpolymerisats aus 4,4-Dimethyl-azetidinon (50 %) und 4-Methyl-4-propyl-azetidinon (50 %) [20]. Sie ergeben (Abb. 5):

$$[\eta] = 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot \overline{M}_n^{0,63} \quad (5)$$

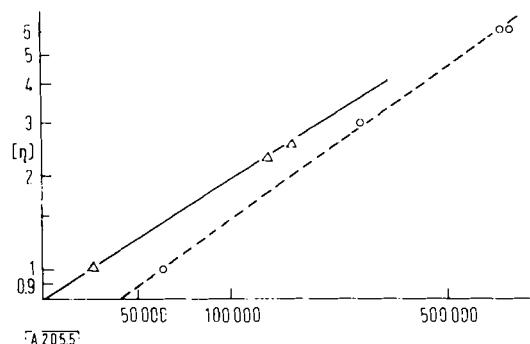


Abb. 5. Beziehung zwischen Viscositätszahl und (o---o) Gewichtsmittel-Molekulargewicht \overline{M}_w aus Streulichtmessungen an Poly-(4,4-dimethyl-azetidinon). Kurve ($\Delta-\Delta-\Delta$): Zahlenmittel-Molekulargewicht \overline{M}_n aus osmotischen Messungen am Mischpolymerisat aus 4,4-Dimethylazetidinon (50 %) und 4-Methyl-4-propyl-azetidinon.

Ordinate: Viscositätszahl in konz. H_2SO_4 bei 20 °C; [dl/g].
Abszisse: Molekulargewicht.

[19] E. Duch, unveröffentlicht.

[20] W. Schmieder, unveröffentlicht.

Die Gleichungen (4) und (5) gelten für Polymerisate, wie sie in der cokatalysierten alkalischen Schnellpolymerisation anfallen, also für Produkte mit nicht einheitlichem Molekulargewicht. Einen Eindruck von der Uneinheitlichkeit der Polymerisate gibt eine Fraktionierung mit n-Hexan als Fällungsmittel und einem Gemisch aus 38,5 Gew.-% Phenol und 61,5 Gew.-% Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel (Abb. 6) [20].

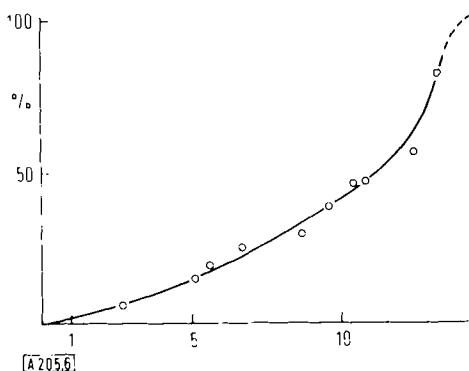


Abb. 6. Fraktionierung von Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone) durch Fällung mit n-Hexan aus Phenol/CCl₄ = 38,5:61,5 (w/w). Reduzierte Viscosität des Ausgangsmaterials: 8,0 dl/g
Ordinate: Summenprozente der Gesamtsubstanz [%]
Abszisse: reduzierte Viscosität einer 1-proz. Lösung in Phenol/CCl₄ = 21,1:78,9 (w/w); [dl/g]

Wir glauben, daß der Wendepunkt in der Verteilungskurve bei etwa 60 % real ist, daß also etwa 40 % des Polymeren ein einheitliches Molekulargewicht hatten. Dabei handelt es sich um die bei Polymerisationsbeginn am Acyllactam gestarteten Ketten. Die niedermolekularen Anteile sind durch Kettenabbrüche und später gestartete Ketten zu erklären.

2.26 Struktur von Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone)

Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone) ist – auch unverstreckt – hochkristallin. So fällt es bei der Polymerisation in Dimethylsulfoxid in gequollenen Sphärolithen an (Abb. 7). Die Sphärolithe verschwinden beim Trocknen, doch geben das Polymerpulver sowie daraus hergestellte, unverstreckte Folien ausgeprägte Röntgeninterferenzen.

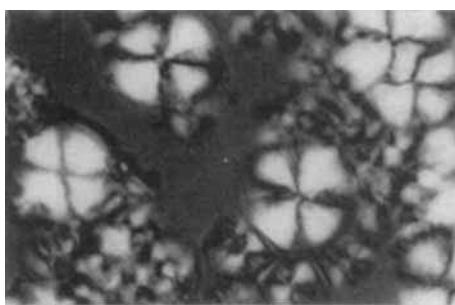


Abb. 7. Sphärolithe von Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone). Polymerisation in Dimethylsulfoxid. Vergrößerung 1:500

Röntgendiagramme verstreckter Fäden zeigen die erwartete hohe Orientierung der Kristallite. Die Identitätsperiode in Faserrichtung ist erheblich größer als bei Nylon 6. Die genaue Kristallstruktur wird zur Zeit untersucht [21].

[21] A. Pebler, unveröffentlicht.

Das IR-Spektrum deutet zwar darauf hin, daß fast alle Amid-Wasserstoffatome Nebenvalenzbindungen mit den Carbonyl-Sauerstoffatomen benachbarter Ketten eingegangen sind. Man sollte also erwarten, daß wie beim Nylon 6 ausreichende Festigkeiten schon bei Molekulargewichten von 10000 bis 20000 erzielt werden. Überraschenderweise beginnen verstreckte Fäden von Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone) aber erst bei Gewichtsmittel-Molekulargewichten über 200000 Festigkeiten aufzuweisen, die den textilen Anforderungen genügen. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß verstreckte Folien von Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone) im Gegensatz zu solchen aus Nylon 6 im polarisierten IR-Licht keinen Dichroismus der CO- und NH-Banden zeigen. Da ein solcher Dichroismus bei anderen Banden auftritt, müssen wir annehmen, daß beim Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone) die CO- und NH-Bindungen nicht wie beim Nylon 6 normal zur Streckrichtung stehen. Auch diese Untersuchungen [22] sind noch nicht abgeschlossen.

3. Herstellung von Fäden

Die Verformung der β -Lactampolymerisate zu Fäden oder Folien ist durch die hohen Schmelzpunkte und die schlechte Löslichkeit erschwert (Tabelle 4). Besonders die Polymerisate der 4-substituierten β -Lactame schmelzen erst um 300 °C und zersetzen sich dabei. Schon längeres Erhitzen auf 200–250 °C setzt die Viscosität der Polymeren herab.

Infolge der geringen Thermostabilität kann eine Verarbeitung der β -Lactam-Polymerisate aus der Schmelze kaum in Betracht gezogen werden. Eine Ausnahme ist das Poly-(3,3-dimethyl-azetidinone), das hinreichend stabil ist und sich durch Schmelzspinnen auf reckbare Fäden guter Qualität verarbeiten läßt.

Der Verarbeitung aus der Lösung nach dem Trockenspinnverfahren steht die geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln entgegen. Zu den wenigen Solventien, die ein ausreichendes Lösungsvermögen für die Polyamide und eine hinreichende Flüchtigkeit für den Trockenspinnprozeß aufweisen, gehören Trifluoräthan und Trichloräthan. Dimethylsulfoxid löst Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone) erst oberhalb 100 °C. Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone) und Poly-(3,3-dimethyl-azetidinone) lösen sich in Phosphorsäure-trisdimethylamid, das jedoch wegen seiner geringen Flüchtigkeit für das Trockenspinnen nicht in Frage kommt. Natürlich besteht die Möglichkeit, durch Mischpolymerisation die Löslichkeit im günstigen Sinne zu verändern. Doch muß dabei meist eine Einbuße an guten Fasereigenschaften in Kauf genommen werden.

Ein Teil unserer Polyamide löst sich in einer methanolischen Lösung von Calciumrhodanid. Beim Verspinnen der Calciumrhodanid-Lösungen der Polyamide in Wasser erhält man Fäden mit guten textilen Eigenschaften [23]. Das Verfahren wurde eingehend für die Verspinnung des Poly-(4,4-dimethyl-azetidinone) bearbeitet, weil dieses Produkt aus Rohstoffgründen und wegen seiner günstigen Eigenschaften für die Faserherstellung besonders geeignet erschien. Das große Lösevermögen der methanolischen Calciumrhodanid-Lösung für β -

[22] H. H. Suhr, unveröffentlicht.

[23] H. Hoyer, H. Behrenbruch u. K. Börner, unveröffentlicht.

Lactam-Polymerisate schon bei Raumtemperatur war überraschend, da diese Salzlösung für Poly- ϵ -caprolactam als Fällungsmittel wirkt.

können noch keine endgültigen Aussagen gemacht werden, da die Bearbeitung des Spinnverfahrens noch nicht abgeschlossen ist. Erste Daten zeigen, daß berechtigte

Tabelle 4. Schmelzpunkte und Löslichkeiten (20 °C) einiger β -Lactam-Polymerisate
+ löslich, - unlöslich, \pm quillt)

	Polymerisat aus									
	4-Methyl-	4-Isopropyl-	4-Phenyl-	3,3-Dimethyl-	4,4-Dimethyl-	3,3-Dimethyl-	3,3-Dimethyl-	3,3,4,4-Tetramethyl-	4,4-Dimethyl- und 4-Methyl-4-propyl- (1:1)	3,3,4,4-Tetramethyl-
-azetidin-2-on										
Fp (Zers.) [°C]	328	330	330	250	296	360	330	360	330	130 - 160°
Löslich in Methanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Chloroform	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Phosphorsäure- trisdimethylamid	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+
Trifluoräthanol	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Phenol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
konz. H ₂ SO ₄	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ca(CNS) ₂ / Methanol	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+

Die Viscosität der Spinnlösung hängt von der Konzentration an Poly- β -lactam und der Eigenviscosität des Polymeren ab. Lösungen, die sich gut verarbeiten lassen, erhält man von Polymeren mit einer Viscositätszahl zwischen 3 und 6 und bei einer Polymer-Konzentration von 12 bis 15 %.

4. Eigenschaften der Fäden

Über die Eigenschaften von Fasern aus den Poly- β -lactamen, insbesondere dem Poly-(4,4-dimethyl-azetidinon)

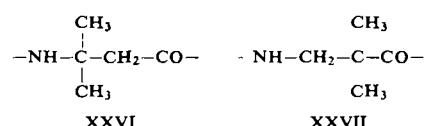
Tabelle 5. Eigenschaften von Fäden aus Poly-(4,4-dimethyl-azetidinon) (Dimethyl-Nylon 3) im Vergleich zu Nylon 6 und Naturseide

Physikal. u. technolog. Eigenschaften	Poly-(4,4-di- methyl- azetidinon) (Dimethyl- Nylon 3)	Nylon 6 (normal) [*]	Natur- seide [*]
Kristallit-Schmelzpunkt [°C]	296	215	-
Spezif. Gewicht	1,11	1,14	1,37
Reißfestigkeit, trocken [g/den]	2-3	4,1-5,8	3,3-5,5
Bruchdehnung, trocken [%]	30-55	26-40	13-25
rel. Naßfestigkeit [%]	70	85-90	80
Knotenfestigkeit [%]	95	ca. 80	80-85
Feuchtigkeitsaufnahme [%] (65 % rel. Feuchtigkeit, 20 °C)	4,5	4-4,5	9

[*] Siehe Fasertafel des Deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie, Reutlingen (Stand Sept. 1960).

Hoffnung besteht, aus dem neuen Material brauchbare Fasern gewinnen zu können (Tabelle 5).

Ein charakteristisches Merkmal der Fäden aus Poly-(4,4-dimethyl-azetidinon) ist die im Vergleich zu bekannten Polyamiden bemerkenswerte Stabilität gegen oxydative Einflüsse, die eine Vergilbung der Faser beim Erhitzen



verhindert. Dies ist offenbar auf die beiden Methylgruppen in der Monomereinheit (XXVI) zurückzuführen, welche die Nachbaratome vor einem oxydativen Angriff schützen. Das Poly- β -lactam mit der isomeren Monomereinheit (XXVII) verfärbt sich in der Hitze wie die normalen Polyamide.

Fäden aus Poly-(4,4-dimethyl-azetidinon) verhalten sich färberisch wie Fäden aus Poly- ϵ -caprolactam, besitzen aber gegenüber den meisten bisher geprüften Farbstoffen eine schwächere Affinität. Die besten Ergebnisse wurden mit Dispersionsfarbstoffen erzielt.

Eingegangen am 27. März 1962 [A 205]