

## ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

## XX. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАМИДОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СУБОКИСИ УГЛЕРОДА С ДИАМИНАМИ

*B. B. Коршак, C. B. Рогожин, B. И. Волков*

В сообщении о взаимодействии субокиси углерода с *o*-, *m*- и *n*-фенилендиаминаами Ван-Альфен [1] на основании состава и нерастворимости полученных продуктов приписал им циклическое строение. Внимательное рассмотрение результатов этого единственного сообщения о взаимодействии субокиси углерода с бифункциональными соединениями указывает на ошибочность сделанных выводов. В поисках новых путей синтеза линейных полимеров мы изучили взаимодействие субокиси углерода с гликолями, дифенолами и различными диаминами. Во всех случаях наблюдается образование не циклических продуктов, а высокомолекулярных соединений линейного строения. Нами ранее было показано [2], что в случае алифатических гликолов и дифенолов в очень мягких условиях образуются линейные полиэфиры малоновой кислоты, молекулярный вес которых (~40 000 в случае эйкозандиола) трудно достижим в условиях обычной реакции поликонденсации. В настоящем сообщении изложены результаты дальнейшего исследования реакции взаимодействия субокиси углерода с гексаметилендиамином, декаметилендиамином, *n*-ксилилендиамином и другими диаминами. Образование полiamидов при взаимодействии субокиси углерода с диаминами, вероятно, происходит по схеме:



В случае алифатических диаминов образование полiamидов при взаимодействии субокиси углерода с диаминами наблюдается в различных средах при температурах ниже нуля. Величина их молекулярного веса зависит от соотношения реагирующих веществ и условий проведения реакции полимеризации. Энергичное течение реакции при низких температурах сильно затрудняет ее осуществление, так как образующийся на границе раздела фаз полимер, вследствие его плохой растворимости при низких температурах, выделяется в виде сплошной массы, которая мешает дальнейшему течению реакции. Это явление делает вообще невозможным осуществление реакции субокиси углерода с диаминами без растворителя. При подборе среды оказалось, что некоторые из растворителей способствуют полимеризации субокиси углерода (пиридин, диметилформамид, ацетонитрил). Наилучшие результаты дало проведение реакции в *m*-крезоле и толуоле, в которых получение полiamидов проходит без образования полимера субокиси углерода в заметной степени; выделенные образцы полiamидов представляют собой совершенно белые порошки, полимер же субокиси углерода — ярко-красного цвета [3] (табл. 1).

Приведенные в табл. 1 результаты указывают, что реакция между субокисью углерода и диаминами подчиняется общим закономерностям процесса поликонденсации. В частности, как и в случае поликонденсации

Таблица 1

## Взаимодействие субокиси углерода с гексаметилендиамином

Молярное соотношение		Удельная вязкость 0,5%-ного р-ра в <i>m</i> -крезоле	Молекулярный вес, $M_w$	T-ра пл., °С	Выход полиамида, % от теории
$C_3O_2$	ГМД				
В <i>m</i> -крезоле					
0,53	1,0	0,0725	4500	233—235	50,0 <sup>1</sup>
0,71	1,0	0,110	6800	233—235	61,5
0,95	1,0	0,180	12000	235—238	70,0
0,98	1,0	0,280	17400	235—238	77,4
1,0	1,0	0,392	24300	243—245	84,6
1,05	1,0	0,270	16700	235—238	64,3 <sup>2</sup>
1,15	1,0	0,200	12500	235—238	71,0
1,30	1,0	0,114	7000	233—235	54,6
2,0	1,0	0,0725	4500	233—235	53,8
В толуоле					
0,90	1,0	0,332	20900	245—248	50,0 <sup>1</sup>
0,95	1,0	0,470	29400	248—250	67,5
0,98	1,0	0,573	35500	250—252	75,8
1,0	1,0	0,720	44800	280° разл.	69,0
1,02	1,0	0,482	30200	248—250	61,0 <sup>3</sup>
1,05	1,0	0,470	29400	248—250	54,0

<sup>1</sup> На количество загруженной субокиси углерода.<sup>2</sup> На количество загруженного гексаметилендиамина.

дикарбоновых кислот с диаминами, величина молекулярного веса полиамида определяется соотношением реагирующих веществ. Влияние среды (рис. 1) не сказывается на характере зависимости молекулярного веса от

соотношения реагирующих веществ, однако молекулярный вес полиамидов, полученных в *m*-крезоле, ниже, чем полученных в толуоле. Это, вероятно, объясняется тем, что *m*-крезол — не инертный растворитель и может реагировать с кетенными группами растущих цепей полиамида, останавливая дальнейший рост цепи.

При определении влияния продолжительности реакции на величину молекулярного веса (табл. 2) было установлено, что скорость реакции между субокисью углерода и гексаметилендиамином весьма значительна и практически образование полиамида заканчивается в течение первых суток при комнатной температуре. Причины уменьшения молекулярного веса полиамида при увеличении продолжительности реакции в течение первых пяти суток остаются пока невыясненными.

Распространение реакции с субокисью углерода на другие диамины (*декаметилендиамин, n*-*ксилилендиамин, n*-*фенилендиамин, n, n'*-*диамино-дифенилметан и n, n'*-*диаминодифенилэтан*) указывает на возможность получения и в этом случае полиамидов линейного строения, некоторые свойства которых показаны в табл. 3—5. В случае ароматических диаминов (табл. 5) реакция субокиси углерода идет с образованием линейных

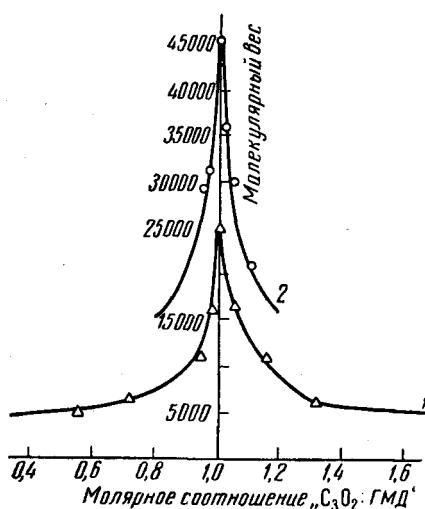


Рис. 1. Влияние соотношения исходных мономеров на величину молекулярного веса полиамидов:

1 — полиамиды, полученные в *m*-крезоле,  
2 — в толуоле

(декаметилендиамин, *n*-ксилилендиамин, *n*-фенилендиамин, *n, n'*-диамино-дифенилметан и *n, n'*-диаминодифенилэтан) указывает на возможность получения и в этом случае полиамидов линейного строения, некоторые свойства которых показаны в табл. 3—5. В случае ароматических диаминов (табл. 5) реакция субокиси углерода идет с образованием линейных

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на молекулярный вес полiamида из субокиси углерода и гексаметилендиамина

Молярное соотношение $C_2O_2$	ГМД	Продолжительность реакции (сутки, при комнатной температуре)	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в <i>m</i> -крезоле	Молекулярный вес, $M_w$
1,05	1,0	3	0,230	14250
1,05	1,0	5	0,190	11750
1,05	1,0	8	0,170	10500
1,05	1,0	13	0,170	10500
1,05	1,0	17	0,170	10500

Таблица 3

Взаимодействие субокиси углерода с декаметилендиамином

Молярное соотношение $C_2O_2$	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в <i>m</i> -крезоле	Молекулярный вес, $M_w$	Т. пл., °С	Выход полiamида (% от теории, считая на субокись углерода)
ДМД				
0,90	0,180	10700	218—219	72,0
1,05	0,324	20700	218—220	83,6

Таблица 4

Взаимодействие субокиси углерода с *n*-ксилилендиамином

Молярное соотношение $C_2O_2$	Условия проведения опыта	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в <i>m</i> -крезоле	Т. пл., °С	Выход полiamида (% от теории, считая на <i>n</i> -ксилилендиамин)
ПКД				
1,05	1,0 8 дней при комнатной температуре в <i>m</i> -крезоле	0,11	255—257	87,0
1,0	1,0 То же	0,10	255—257	84,0
1,0	1,0 »	0,125	258—260	78,0

Таблица 5

Взаимодействие субокиси углерода с ароматическими диаминами  
(молярное соотношение 1:1)

Исходные диамины	Т. пл., °С	Растворимость полiamидов в			Выход полiamида (% от теории)
		<i>m</i> -крезоле	муравьиной кислоте	диметилформамиде	
<i>n</i> -Фенилендиамин	320 (разл.)	—	+ <sup>1</sup>	—	72,0
<i>n,n'</i> -Диаминодифенилметан	305—308	—	+ <sup>1</sup>	—	83,3
<i>n,n'</i> -Диаминодифенилэтан	301—303	—	+ <sup>1</sup>	—	63,0

<sup>1</sup> Частично растворяется при нагревании.

полiamидов, высокая температура плавления и плохая растворимость которых, особенно при увеличении молекулярного веса, обуславливается, вероятно, большой жесткостью цепей и их сильным взаимодействием. Эти данные хорошо соответствуют литературным данным [4, 5] о плохой растворимости полiamидов, полученных из дикарбоновых кислот и таких ароматических диаминов, как бензидин и *n*, *n'*-диаминодифенилэтан.

Полученные результаты показывают, что во всех случаях при взаимодействии субокиси углерода с алифатическими (гексаметилендиамин и декаметилендиамин) и ароматическими диаминами образуются полiamиды линейного строения, аналогичные по строению полiamидам, получающимся при поликонденсации дикарбоновых кислот с диаминами.

Идентичность инфракрасных спектров поглощения образцов полиамида из субокиси углерода и гексаметилендиамина и полиамида из диэтилмалоната и гексаметилендиамина (рис. 2) служит этому подтверждением. Величины молекулярных весов, определяющиеся соотношением реагирующих веществ, достигают в наиболее благоприятных случаях 40 000—45 000.

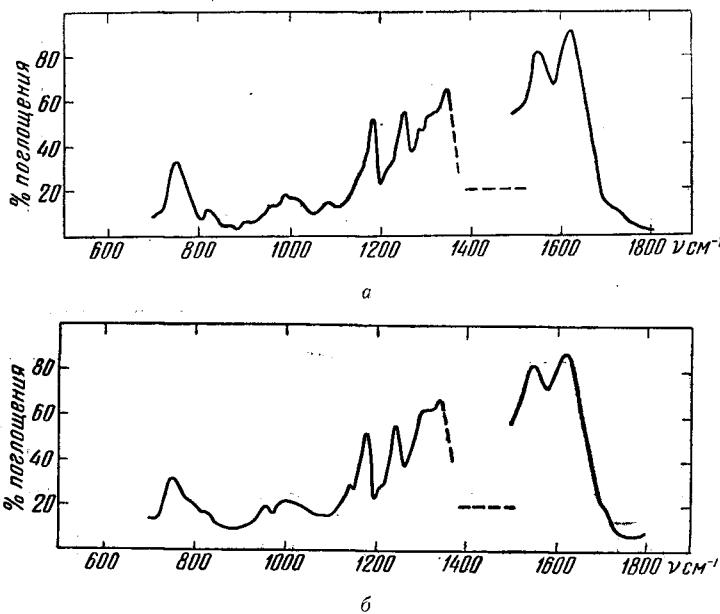


Рис. 2. ИК-спектр полиамида, полученного взаимодействием:  
а — субокиси углерода и гексаметилендиамина (мол. вес 5500);  
б — диэтилмалоната и гексаметилендиамина (мол. вес 5000)

Прекращение дальнейшего увеличения молекулярного веса, вероятно, связано, как и в случае гликолов, с тем, что наряду с реакцией образования полиамида имеет все же место полимеризация субокиси углерода, связанная с нарушением соотношения реагирующих веществ. При применении растворителей с активными функциональными группами остановка роста цепи полиамида может быть связана тоже с взаимодействием цепей полимера с растворителем.

#### Экспериментальная часть

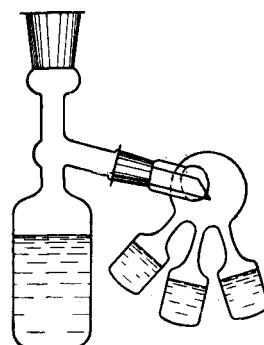
Субокись углерода мы получали по методу, описанному в следующем сообщении [2].

Реакцию полимеризации проводили в запаянных ампулах в растворителе (*m*-крезол и толуол). Растворитель и навеску диамина (0,5—2 г) помещали в ампулу, в которую конденсировали необходимое количество субокиси углерода (0,2—1,5 г) охлаждением ампулы жидким азотом. Метод дозирования субокиси углерода, подробно описанный в следующем сообщении [2], основан на измерении количества субокиси углерода в зависимости от давления ее паров в замкнутой системе — дозиметре, к которому присоединена ампула с навеской диамина. После заполнения ампулу запаивали и помещали в сосуд Дьюара. В первые сутки температуру медленно повышали от  $-50^{\circ}$  до  $+10^{\circ}$  (охлаждение смесью сухого льда и ацетона). После этого ампулу оставляли на 5—10 дней при комнатной температуре и затем вскрывали. Полученные полиамиды высаживали из *m*-крезола избытком этилового спирта в смеси с серным эфиром, отфильтровывали и экстрагировали этиловым спиртом для удаления следов *m*-крезола и диамина. После экстракции полиамиды сушили при темп-

ратуре 70—80° в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. Для каждого образца определяли удельную вязкость 0,5%-ного раствора в *m*-крезоле, на основании которой рассчитывали молекулярный вес по формуле Штаудингера [6], температуру плавления в запаянном капилляре, растворимость в органических растворителях, выход полiamида, а для некоторых образцов были сняты термомеханические кривые и инфракрасные спектры поглощения.

Для выяснения влияния продолжительности реакции на течение процесса полимеризации субокиси углерода с гексаметилендиамином взаимо-

Рис. 3. Схема прибора для исследования влияния продолжительности реакции на величину молекулярного веса полiamида



действие было проведено в приборе, изображенном на рис. 3. Субокись углерода и диамин были помещены в ампулу (рис. 3), где осуществлялась начальная стадия реакции — связывание субокиси углерода с диамином с образованием низкомолекулярного полiamида, растворенного в *m*-крезоле. На следующий день реакционную смесь разливали без вскрытия прибора в три отдельные ампулы, которые затем отпайвали. Выделение и очистку полученных полiamидов проводили в одинаковых условиях согласно методике, описанной выше.

### Выводы

1. Осуществлен синтез и изучены некоторые свойства полiamидов, полученных взаимодействием субокиси углерода с диаминами при низких температурах. 2. Изучено влияние различных факторов (соотношение реагирующих веществ, температура, продолжительность реакции) на образование полiamидов. 3. Дано объяснение вероятных причин, препятствующих образованию в этих случаях полимеров с неограниченно большими молекулярными весами.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28 IV 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. I. van. Alphen. Rec. trav. chim., 43, 823, 1924.
2. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков. Высокомол. соед., 1, 804, 1959.
3. A. Stock, H. Stoltzenberg, Berg., 50, 498, 1917.
4. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Ж. общ. химии, 14, 974, 1944.
5. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 593.
6. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследования высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 388.

### ON HETEROCHAIN POLYAMIDES. XX. PREPARATION OF POLYAMIDES BY REACTION BETWEEN CARBON SUBOXIDE AND DIAMINES

V. V. Korshak, S. V. Rogozhin, V. I. Volkov

#### Summary

A study of the reaction between carbon suboxide and various bifunctional compounds shows that linear polymers are formed both in the case of glycols and biphenols as well as in the case of diamines. The results obtained indicated the fallibility of Van-Alphen's conclusion as to the structure of products of the reaction in the case of aromatic diamines. The molecular weights of the polyamides depend upon the ratio of the reagents and the conditions of the reaction. Infrared spectra of the polyamides obtained by the reaction between carbon suboxide and diamines confirm their identity with polyamides obtained from diamines and diethylmalonate.