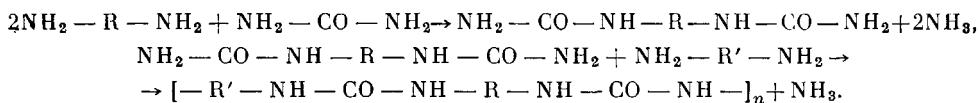


О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ
С МОЧЕВИНОЙ И ЕЕ ТИОПРОИЗВОДНЫМИ

В. Д. Яспопольский, Е. А. Красносельская

В литературе есть указание на то [1], что волокнообразующие полимеры можно получать нагреванием мочевины с гексаметилендиамином, при условии удаления аммиака из сферы реакции. Вследствие этого рекомендуется реакцию проводить в *m*-крезоле и через реакционную смесь пропускать ток азота. Образование полимеров в данном случае выражается уравнением



Как известно, на свойства полимера большое влияние оказывает структура исходного мономера. С этой точки зрения было интересно выяснить, как отразится на свойствах полимера замена гексаметилендиамина ароматическими диаминами в реакции их с мочевиной. В ароматических диаминах (фенилендиаминах) число атомов углерода то же, что и в гексаметилендиамине, но они образуют шестичленное кольцо, а не цепь из шести звеньев.

Коршак с сотр. [2] в синтезе различных полиамидов применяли ароматические диамины и написали, что при этом образуются линейные полимеры, о чем свидетельствовали их высокая температура плавления и плохая растворимость в органических растворителях. Поэтому, исходя из аналогии, в данной работе также можно было ожидать образования таких же полимеров, однако для этого требовалось экспериментальное подтверждение.

При взаимодействии мочевины с *m*- и *n*-фенилендиаминалами, действительно, получались неплавкие, порошкообразные полимеры с плохой растворимостью в органических растворителях.

В данной работе были использованы ароматические диамины, у которых аминогруппы непосредственно связаны с ароматическим ядром. Можно ожидать, что ароматические диамины, у которых аминогруппы находятся в боковых цепях, при некотором удалении этих групп от бензольного ядра также могут давать волокнообразующие полимеры.

Нами была изучена возможность замены мочевины тиомочевиной и дифенилтиомочевиной. Опыты, проведенные с *n*-фенилендиамином, показали, что тиомочевина совершенно не применима для данной реакции, так как разлагается; дифенилтиомочевина оказалась достаточно стойкой, но выход полимера меньше, чем в случае мочевины. Полученный полимер представлял собой смелообразное вещество, плохо растворимое в обычных органических растворителях.

Экспериментальная часть

Взаимодействие мочевины с *m*- и *n*-фенилендиаминалами. Опыты проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и трубкой для пропускания азота, которая доходила до дна колбы. В колбу загружали реагирующие вещества и нагревали на песчаной бане при 220° в течение трех часов, а затем два часа при 240—260°. Одновременно через реакционную смесь пропускали сухой азот. По остывании реакционную смесь выливали в стакан с водой и выпавший продукт реакции многократно промывали декантацией горячей водой. Промывку проводили до тех пор, пока вода не переставала окрашиваться. Полученный продукт реакции отфильтровывали, затем высушивали на фильтре на воздухе, взвешивали и анализировали.

Опыт 1. Из 25 г мочевины и 22,5 г *n*-фенилендиамина в 65 мл *m*-крезола получено 32,4 г порошкообразного вещества темно-серого цвета с фиолетовым оттенком. Найдено %: N 21,26.

Опыт 2. Из 71 г мочевины и 64 г *m*-фенилендиамина в 150 мл *m*-крезола получено 60 г темно-коричневого порошкообразного вещества. Найдено %: N 20,85.

Оба полученных вещества оказались растворимыми в серной кислоте, из которой они выделялись в неизмененном виде при разбавлении растворов водой. Несколько хуже оба вещества растворялись при нагревании в пиридине. При разбавлении пиридиновых растворов водой вещества выделялись вновь. Вещества частично растворимы, особенно при нагревании, в спиртах, ацетоне и уксусной кислоте. Вещества совершенно растворимы в бензоле, серном эфире и петролейном эфире.

Термическая стойкость полученных полимеров

Температура опыта, °C	Содержание азота, вес. %	
	полимер № 1	полимер № 2
Комната	21,26	20,85
280	19,57	19,39
320	—	17,65
350	19,58	14,88

тигле в муфельной печи при разных температурах в течение получаса и затем в них определяли содержание азота. В этом случае изменение содержания азота и внешнего вида должно было характеризовать склонность вещества к изменению при нагревании. Результаты опытов представлены в таблице. Полимер опыта 1 обозначен № 1, а полимер опыта 2 обозначен № 2.

Приведенные в таблице результаты показывают, что полимер, полученный из *n*-фенилендиамина, более устойчив к действию высокой температуры, нежели полимер, полученный из *m*-фенилендиамина. Необходимо отметить, что при 350° полимер № 2 приобрел вид обуглившегося вещества.

Была сделана попытка запрессовать оба порошка под давлением 200 атм при 200°, но попытка не увенчалась успехом, так как изделия из них не обладали механической прочностью.

Взаимодействие *n*-фенилендиамина с тиомочевиной и дифенилтиомочевиной. Условия опытов были такие же, что и в первых двух опытах. 25,2 г *n*-фенилендиамина и 31,7 г тиомочевины нагревали в 60 мл *m*-крезола. В процессе синтеза происходило разложение с выделением аммиака и сероводорода. В результате синтеза было получено 0,8744 г черного порошка, который не плавился до 200°.

Вещество растворимо только в серной кислоте, из которой оно выделяется вновь при разбавлении раствора водой. Найдено %: N 20,91.

Из 4,7 г *n*-фенилендиамина и 20 г дифенилтиомочевины в 25 мл *m*-крезола

получено 11,77 г хрупкой на излом черной смолистой массы с температурой размягчения 87°. В размягченном виде вещество растягивалось в нити, которые легко ломались при охлаждении. Вещество растворимо лишь в серной кислоте с образованием темно-синего раствора. Несколько хуже вещество растворимо в горячем пиридине. Найдено %: N 20,92.

На металлических поверхностях вещество при нагревании образовало лаковую пленку, которая с большим трудом удалялась механически и не удалялась растворителями.

Выводы

- При замене гексаметилендиамина в реакции его с мочевиной *p*- и *m*-фенилендиаминалами, т. е. диаминами, имеющими то же число углеродных атомов, но отличающимися лишь циклическим строением, были получены полимеры в виде неплавких порошков, обладающих плохой растворимостью в органических растворителях. Полимеры хорошо растворялись в серной кислоте и несколько хуже в пиридине.

- При попытке получить полимериз тиомочевины и *p*-фенилендиамина происходило разложение с образованием аммиака и сероводорода. Выход полимера (черный порошок, неплавкий и нерастворимый в органических растворителях и растворимый в серной кислоте) был очень мал.

- При взаимодействии дифенилтиомочевины с *p*-фенилендиамином был получен полимер в виде черной смелообразной массы, размягчающейся при 87°. Вещество растворимо в серной кислоте и несколько хуже в пиридине.

Институт нефтехимических процессов
АН АзербССР:

Поступила в редакцию
21 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Волокна из синтетических полимеров. Под ред. Р. Хилла. Изд. Ин. лит., 1957, стр. 152.
- В. В. Коршак, С. В. Рогожин, В. И. Волков, Высокомолекул. соед., 1, 801, 1959.

REACTION OF AROMATIC DIAMINES WITH UREA AND ITS THIO-DERIVATIVES

V. D. Yasnopol'skii, E. A. Krasnoselskaya

S u m m a r y

When in the reaction of hexamethylenediamine with urea the former is replaced by *p*- and *m*-phenylenediamines, i. e. by diamines having the same number of carbon atoms but a cyclic structure, polymers are produced in the form of non-fusible powders of poor solubility in organic solvents. They are readily soluble in sulfuric acid and somewhat less in pyridine.

When attempts were made to obtain polymers from thiourea and *p*-phenylenediamine decomposition took place with the formation of ammonia and hydrogen sulfide. The yield of polymer which had the form of a black non-fusible powder and was insoluble in organic solvents was very small.

On interaction of diphenylthiourea with *p*-phenylenediamine a resinous product was obtained, softening at 87°. The polymer could be drawn out in the heated state, to black fibers, becoming brittle on cooling.