

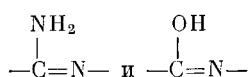
УДК 541.64+678.6

**ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЬЯМИ  
ИЗ УГЛЕКИСЛОГО И ДВУУГЛЕКИСЛОГО АММОНИЯ**

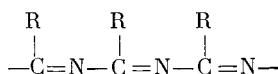
**Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, О. Ю. Омаров**

В последнее время большое внимание уделяется получению и исследованию полимеров с сопряженными связями, так как они в большинстве случаев обнаруживают полупроводниковые свойства.

В нашей работе впервые были получены высокомолекулярные соединения, содержащие повторяющиеся структурные единицы:

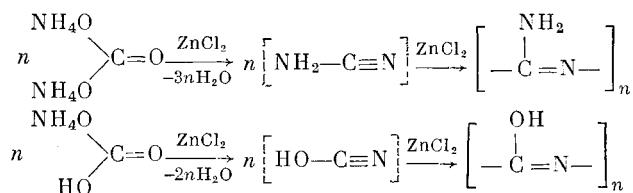


Впервые полимерные соединения, содержащие систему сопряженных связей



были получены Каргиным, Кабановым и др. [1], использовавшими принцип упорядоченного расположения молекул мономера; в качестве мономеров были взяты различные нитрилы.

В нашей работе из углекислого и двууглекислого аммония были получены полицианамид и полициановая кислота. Реакция проходит по уравнениям:



Реакцию проводили между твердыми солями при нагревании их в автоклавах до 250—350° в отсутствие кислорода воздуха под давлением в 20—45 ат. Продолжительность опытов составляла 5—30 час. По окончании реакции продукты измельчали и промывали теплой водой, а затем аммиачной водой до полного освобождения от хлористого цинка и не вступивших в реакцию исходных веществ.

Полученные полимеры сушили в вакууме до постоянного веса, после чего определяли выход от теоретического, температуру разложения, элементарный состав, растворимость в различных растворителях, тепловой эффект растворения в кислотах, аминное число (для полицианамида), характеристическую вязкость растворов полимеров, снимали ИК-спектры

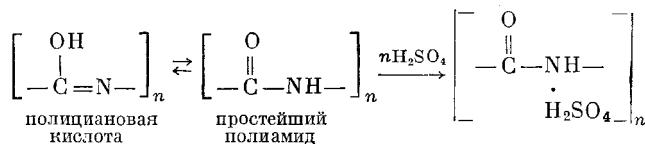
(образцы запрессовывали в таблетки с KBr) и спектры ЭПР.

Полученные полимеры полицианамида и полициановой кислоты являются мелкокристаллическими порошками коричневого цвета, от светлых до темных тонов (в зависимости от условий опыта). Это неплавкие вещества, которые начинают частично разлагаться при температуре выше 600°. За температуру разложения, определяемую в замкнутой системе, принимали температуру, при которой резко возрастало давление в системе, что фиксировалось водяным манометром.

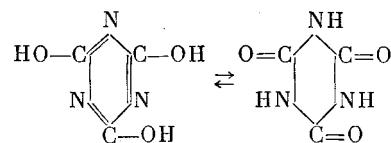
Полимеры полицианамида и полициановой кислоты не растворяются в органических растворителях. Они частично растворимы в 96—98%-ной серной кислоте и 85%-ной муравьиной кислоте. Увеличение коэффициента полимеризации приводит к ухудшению растворимости полимеров (до полной потери растворимости).

В серной кислоте была определена характеристическая вязкость растворов полицианамида и полициановой кислоты, значения которой лежат в интервале от 0,02 до 0,06. Выходы полимеров колеблются от 10 до 50%, в зависимости от условий опытов.

Полученные полимеры растворяются в кислотах с выделением тепла. Была определена теплота реакции солеобразования полимеров с серной кислотой в калориметре и сопоставлена с таковой для ряда других известных веществ. Она оказалась близкой к значению теплового эффекта реакции солеобразования анилина. Взаимодействие полициановой кислоты с серной кислотой, очевидно, можно объяснить следующими изомерными превращениями:



Подобные превращения хорошо известны, например, для циануровой кислоты:



Смещение равновесия будет зависеть от длины сопряженной цепи: с увеличением последней (т. е. с увеличением коэффициента полимеризации) равновесие смещается в сторону «енольной формы», т. е. в сторону полициановой кислоты. Это положение подтверждается ИК-спектром полициановой кислоты. В ИК-спектре полициановой кислоты с достаточным большим коэффициентом полимеризации (полученной в жестких условиях) интенсивная полоса поглощения в области  $1606 \text{ см}^{-1}$  соответствует системе сопряженных связей C=N, полоса  $876 \text{ см}^{-1}$  соответствует связи C—N, гидроксильная группа наблюдается в области  $1043 \text{ см}^{-1}$ . Полосы, характеризующие амидные группы, в спектре отсутствуют, в то время как в ИК-спектрах полициановой кислоты, менее высокомолекулярной, в спектре преобладают полосы, характерные для амидогрупп, а полосы в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  либо совсем отсутствуют, либо играют второстепенную роль [2].

В ИК-спектре полипириданамида полоса  $1600\text{ cm}^{-1}$  соответствует системе сопряженных связей C=N, полоса  $1372\text{ cm}^{-1}$  — колебанию NH<sub>2</sub>—C, колебания  $\nu\text{NH}_2$  характеризуются полосой  $789\text{ cm}^{-1}$ . Полоса в области  $837\text{ cm}^{-1}$  характерна для связи C—N.

Наличие аминогруппы полицианамида было доказано также химическим путем — определением аминных чисел и diazotированием. Аминные

числа рассчитывали, исходя из результатов титрования сернокислого раствора полицианамида раствором едкого натра. Точку эквивалентности определяли потенциометрически. Диазотирование проводили по известной методике (в 96 %-ной серной кислоте). Полученное диазосоединение разлагали при слабом нагревании и измеряли выделившийся при этом азот. Оба анализа подтвердили наличие первичной аминогруппы в полицианамиде.

Был определен элементарный состав полицианамида и полициановой кислоты. Найденные количества углерода и водорода соответствуют вычисленным.

Определить азот количественно не удалось вследствие неприменимости обычных методов (например, метода Дюма) для определения азота в цепи сопряжения, на что уже неоднократно указывалось в литературе (см., например, [3]).

Полученные полимеры обнаруживают узкие сигналы в спектре ЭПР, характерные для полисопряженных систем.

### Выводы

Впервые синтезированы новые полимеры с сопряженными связями: полицианамид, имеющий строение полииминоамина, и полициановая кислота — полиоксимин, и изучены их свойства. Разработан новый синтез этих полимеров, исходя из неорганических солей — углекислого и двууглекислого аммония.

Институт нефтехимической  
и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию  
29 V 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
2. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, Докл. АН СССР, 150, 823, 1963.
3. O. Bergmanschow, O. Taylor, J. Chem. Soc., 1954, 931.

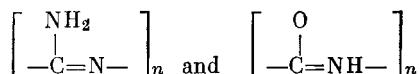
---

### CONJUGATED DOUBLE BOND POLYMERS FROM SODIUM CARBONATE AND AMMONIUM CHLORIDE

*Ya. M. Paushkin, A. F. Lunin, O. Yu. Omarov*

#### Summary

The results of the synthesis and study of new nitrogen and oxygen containing polymers with conjugated double bonds have been presented. For the first time polymers have been obtained of the type of



containing conjugated double bonds in the principal chain and the heteroatom in the side chain.