

УДК 541.64:678.675

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБАМИДОВ

*Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Тхай Зоан Тинь*

Известно много работ, посвященных синтезу и исследованию поликарбамидов различного строения. Основным способом их получения [1—4, 6] являлась реакция диаминов с диазотианатами или карбамидом. Из поликарбамидов, получаемых взаимодействием диаминов с карбамидом, известен урилон — синтетическое волокно, находящее практическое применение [5].

Известно, что алифатические поликарбамиды обладают хорошими волокнообразующими свойствами, причем с увеличением длины углеводородного радикала в поликарбамидах склонность к волокнообразованию увеличивается, а прочность волокна повышается.

В связи с этим представлялось интересным синтезировать поликарбамиды различного строения на основе алифатического диамина с большой длиной углеводородного радикала, а именно, додекаметилендиамина (ДДА). Поликарбамиды на его основе почти не исследованы. Синтез додекаметилендиамина может быть осуществлен путем электролиза хлорэнантовой кислоты с последующим аминированием полученного 1, 12-дихлордодекана одним из обычных способов.

## Результаты и обсуждение

Реакцию ДДА с диазотианатами проводили в растворе. В этих условиях она протекает с высокой скоростью и сопровождается выпадением полимера. Как видно из результатов опытов (рис. 1), ДДА реагирует с *m*-толуилендиизотианатом в хлорбензоле при комнатной температуре с высокой степенью завершенности в течение нескольких минут (удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в конц.  $H_2SO_4$  достигает почти предельного значения, равного 0,43 через 4 мин.; через 10 мин. она равна 0,44 и через 20 мин.— 0,45).

При реакции ДДА с диазотианатами существенное значение имеет концентрация реагирующих компонентов. В зависимости от концентрации исходных веществ удельная вязкость растворов, а следовательно, и молекулярный вес полимеров, изменяется в широких пределах. Из полученных данных (рис. 2) следует, что растворы поликарбамидов из ДДА и *m*-толуилендиизотианата, а также гексаметилендиизотианата имеют наиболее высокую вязкость при концентрации реагирующих веществ, равной 0,1—0,2 моль/л.

Понижение удельной вязкости растворов полимеров, полученных при увеличении концентрации выше 0,2 моль/л, обусловлено, по-видимому,

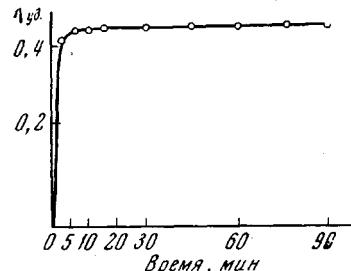


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ного раствора карбамида от продолжительности реакции ДДА с *m*-толуилендиизотианатом в  $C_6H_5Cl$  при 20°

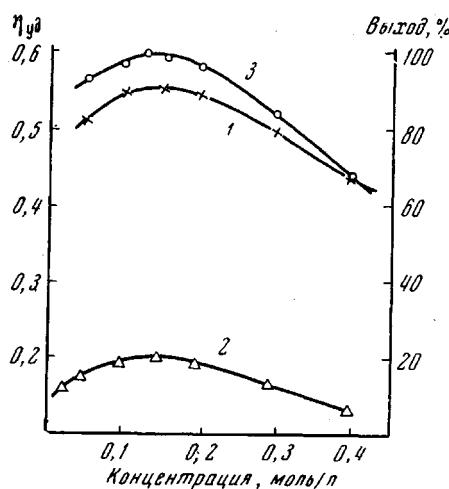


Рис. 2. Зависимость удельной вязкости (1, 2) и выхода (3) поликарбамидов от концентрации при синтезе:

1, 3 — из ДДА и *m*-толуилендиизоцианата;  
2 — из ДДА, и 1,6-гексаметилендиизоцианата

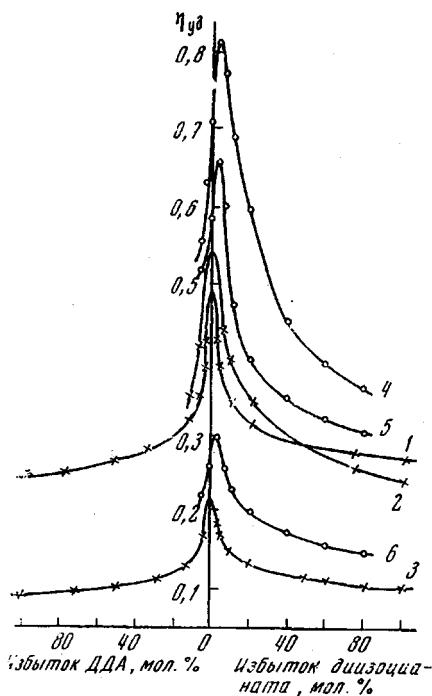


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости растворов поликарбамидов от соотношения компонентов при синтезе в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $20^\circ$  (1, 2, 3) и в хлорбензоле с последующей обработкой паром (4, 5, 6):

1, 5 — из ДДА и 1,5-нафтилендиизоцианата;  
2, 4 — из ДДА и *m*-толуилендиизоцианата;  
3, 6 — из ДДА и 1,6-гексаметилендиизоцианата

уменьшением диффузии исходных компонентов в массу полимера, выпадающего из раствора.

На рис. 2 показано также, что выходы поликарбамидов понижаются при концентрации реагирующих веществ как меньших 0,1, так и больших 0,2 моль/л. Известно, что удельная вязкость растворов поликарбамидов, полученных в различных условиях (при добавлении раствора диизоцианата к раствору диамина, при обратном порядке прибавления, при разных скоростях добавления компонентов друг к другу [3]) зависит от соотношения реагирующих компонентов. Поликарбамиды, полученные нами при быстром добавлении диизоцианатов к раствору ДДА, имеют максимальную вязкость при строго эквивалентном соотношении диамина к диизоцианату; даже при незначительном отклонении от эквимолекулярного соотношения удельная вязкость растворов полимера уменьшается (рис. 3). Однако это понижение вязкости не столь ощутимо, как в случае синтеза полиамидов в расплаве или в растворе из дикарбоновых кислот и диаминов [7]. Это связано, по-видимому, с высокой скоростью реакции диаминов с диизоцианатами и выпадением полимера из раствора. Из рис. 3 видно также, что ветви полученных кривых несимметричны и избыток диамина влияет на значение удельной вязкости в большей степени, чем избыток диизоцианата. При мольном соотношении диамина к диизоцианату, равном 1 : 1,01, удельная вязкость раствора полимера уменьшается. При проведении реакции в растворителе с последующей обработкой реакционной смеси водяным паром, вязкость поликарбамидов также зависит от соотношения компонентов. Однако в этом случае максимум вязкости смещен в сторону избытка диизоцианата, равного 0,01—0,02 моль/моль.

При сравнении значений удельной вязкости растворов поликарбамидов, полученных при мольном соотношении 1 : 1 и обработанных затем паром, со значениями удельной вязкости поликарбамидов, полученных без обработки паром, оказывается, что в первом случае удельная вязкость

выше. При избытке диамина или диизоцианата большем, чем 0,01—0,02 моль/моль удельная вязкость растворов поликарбамидов понижается. Это можно связать с высокой реакционной способностью ДДА, которая является определяющим фактором в первый момент реакции и вследствие чего удельная вязкость раствора полимера зависит от условий протекания реакции в начальный момент.

Повышение удельной вязкости растворов поликарбамидов, полученных при обработке реакционной смеси водяным паром, а также при смещении соотношения реагентов в сторону избытка диизоцианата, зависит, по-видимому, от реакции, происходящей при действии водяного пара на

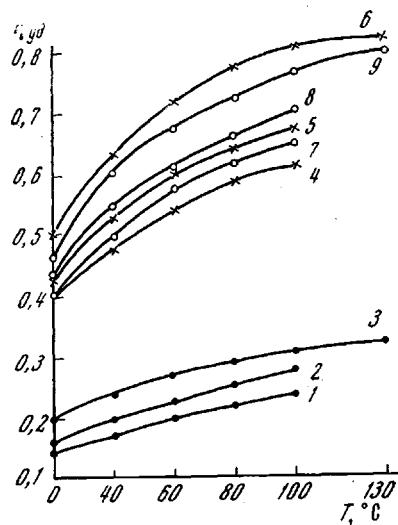


Рис. 4. Зависимость удельной вязкости растворов поликарбамидов из ДДА и гексаметилендиизоцианата (1, 2, 3) *m*-толуилендиизоцианата (4, 5, 6) и 1, 5-нафтилендиизоцианата (7, 8, 9) от температуры реакции в растворителях:

1, 4, 7 — в диоксане; 2, 5, 8 — в толуоле;  
3, 6, 9 — в хлорбензоле

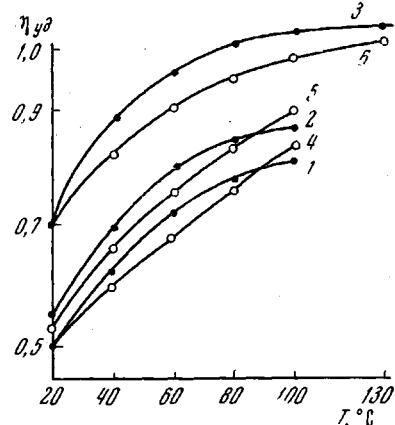


Рис. 5. Зависимость удельной вязкости растворов поликарбамидов из ДДА и 4,4'-дитолилдиизоцианата (1, 2, 3) и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (4, 5, 6) от температуры реакции в растворителях:

1, 4 — в диоксане; 2, 5 — в толуоле;  
3, 6 — в хлорбензоле

концевые изоцианатные группы поликарбамидов, находящихся в растворе, по схеме:



Возникающие при этом первичные аминогруппы взаимодействуют, в свою очередь, с концевыми изоцианатными группами поликарбамидов с образованием карбамидных групп  $\sim \text{NH}-\text{CO}-\text{NH} \sim$ , что приводит к образованию полимера с более высоким молекулярным весом.

Реакция образования поликарбамидов экзотермична [6, 8] и, как известно, в таких случаях при повышении температуры удельная вязкость растворов поликарбамидов должна понижаться. Но полученные результаты (рис. 4, 5) показывают, что при повышении температуры удельная вязкость растворов всех поликарбамидов, синтезированных в разных растворителях (хлорбензоле, толуоле, диоксане) при изменении температуры от 20 до 100 или 130° повышается. (Так, удельная вязкость поликарбамидов, полученных взаимодействием ДДА с гексаметилендиизоцианатом в хлорбензоле, изменяется от 0,20 при 20° до 0,34 при 130°, а с *m*-толуилендиизоцианатом — от 0,53 до 0,80; с 1,5-нафтилендиизоцианатом — от 0,525 до 0,83; с 4,4'-дитолилдиизоцианатом — от 0,70 до 1,05 и с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом — от 0,70 до 1,02.)

Выходы полимеров во всех случаях получены почти количественные (от 95 до 99%). Увеличение вязкости растворов поликарбамидов при повы-

шении температуры реакции объясняется тем, что при этом увеличивается скорость реакции между реагентами, повышается растворимость промежуточных продуктов (олигомеров) в применяемом растворителе, а это приводит к более глубокой степени взаимодействия этих продуктов друг с другом. Различие в удельной вязкости растворов поликарбамидов, полученных в ряде растворителей, связано, по-видимому, с различной растворяющей способностью этих растворителей.

Таблица 1

Влияние температуры реакции на удельную вязкость растворов поликарбамидов

Поликарбамид из додекаметилендиамина и	Удельная вязкость растворов поликарбамидов * при проведении реакции	
	при 20°	при 20° с повышением до 130°
гексаметилендиизоцианата	0,20	0,26
<i>m</i> -толуилдиизоцианата	0,52	0,70
1,5-нафтилендиизоцианата	0,50	0,76
4,4'-дитолиддиизоцианата	0,70	0,85
4,4'-дифенилметандиизоцианата	1,70	0,83

\* 0,5%-ных растворов в конц.  $H_2SO_4$  при 25°.

При сополимеризации ДДА с гексаметилендиизоцианатом и *m*-толуилдиизоцианатом в ацетоне при температуре от -40 до +60° наблюдаются те же закономерности (рис. 6). Удельная вязкость растворов поликарбамидов уменьшается при понижении температуры реакции, но выходы при 20° и выше остаются почти количественными. Однако при понижении температуры от 0 до -40° выход сильно уменьшается и при -40° составляет только 30%.

Таблица 2

Синтез поликарбамидов в различных растворителях

Растворитель	$n_D$	Удельная вязкость растворов поликарбамидов	Выход, %	Растворитель	$n_D$	Удельная вязкость растворов поликарбамидов	Выход, %
Бензол	1,5003	0,33	99	Метилэтилкетон	1,3800	0,17	95
Толуол	1,4968	0,42	99	Ацетофенон	1,5340	0,19	97
Хлороформ	1,4465	0,45	98	Циклогексанон	1,4500	0,24	90
Хлорбензол	1,5272	0,45	98	Диметилформамид	1,420	0,22	92
Метиленхлорид	1,425	0,55	99	Диметилацетамид	1,4369	0,17	92
Дихлорэтан	1,4465	0,37	98	Диметилсульфоксид	1,4595	0,15	92
Трихлорэтилен	1,4752	0,60	99	Диметилформамид + 5% LiCl	—	0,10	91
Четыреххлористый углерод	1,4233	0,39	99	Диметилацетамид + 5% LiCl	—	0,10	90
Диоксан	1,4236	0,40	98				
Ацетон	1,3570	0,15	94				

Влияние температуры реакции на удельную вязкость растворов поликарбамидов было проверено также серией опытов в хлорбензole с повышением температуры в конце реакции до 130° (табл. 1). С повышением температуры реакции имело место увеличение удельной вязкости растворов полимеров, что связано, по-видимому, как с усилением диффузии макромолекул, так и с улучшением растворимости образующегося полимера.

Для оценки влияния природы растворителей на удельную вязкость растворов поликарбамидов была проведена серия опытов в различных растворителях. Результаты (табл. 2) показали, что влияние природы растворителей на реакцию образования поликарбамидов из ДДА и *m*-толуилендиизоцианата в достаточной степени сложно. Поликарбамиды, имеющие высокую удельную вязкость, получены в инертных растворителях: хлорбензоле,

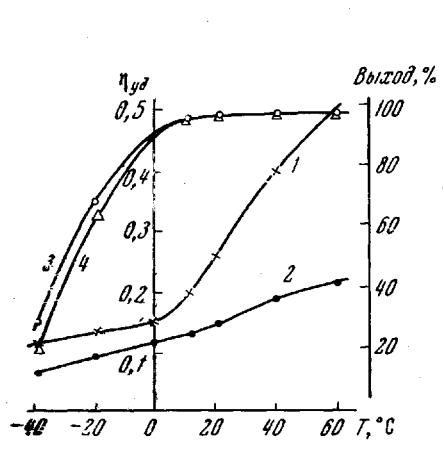


Рис. 6. Зависимость удельной вязкости (1, 2) и выхода (3, 4) поликарбамидов от температуры реакции при получении в ацетоне:

1, 3 — из ДДА и *m*-толуилендиизоцианата;  
2, 4 — из ДДА и 1,6-гексаметилендиизоцианата

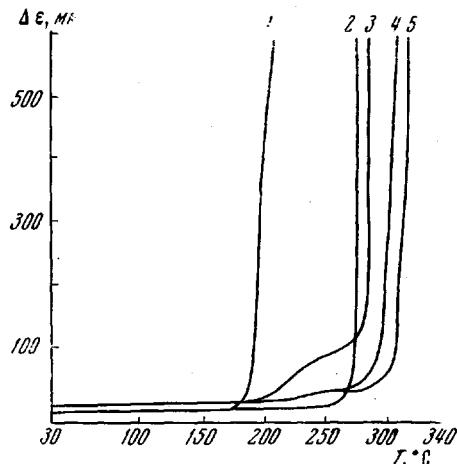


Рис. 7. Термомеханические кривые поликарбамидов, полученных при 130° в растворе в хлорбензоле из ДДА и:

1 — 1,6-гексаметилендиизоцианата; 2 — *m*-толуилендиизоцианата; 3 — 4,4'-дифенилметандиизоцианата; 4 — 4,4'-дитолидиизоцианата; 5 — 1,5-нафтилендиизоцианата

метиленхлориде, хлороформе и т. д., а в растворителях, вступающих в какое-либо взаимодействие с исходными веществами (диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксида и т. д.) образуются лишь низкомолекулярные полимеры. В то же время выходы во всех растворителях составляют 92—99 %. Все поликарбамиды нерастворимы в органических растворителях, а растворимы в конц.  $H_2SO_4$ ,  $HCOOH$ , феноле и крезоле.

Рассмотрение термомеханических кривых, снятых на консистометре Хеплера (рис. 7), приводит к заключению, что исследованные поликарбамиды являются жесткими, термопластичными полимерами, не имеющими области высокоэластического состояния, кроме поликарбамида на основе ДДА и 4,4'-дифенилметандиизоцианата, когда наблюдается небольшая область высокоэластического состояния. Характер термомеханических кривых согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, которые характерны для полимеров упорядоченного строения.

### Экспериментальная часть

**Получение додекаметилендиамина (ДДА).** Из 1,12-дихлордодекана и фталимида калия в диметилформамиде был получен дифталилдодеканимид, который разложением концентрированной щелочью был превращен в ДДА с т. пл. 65—67,5°. Чистота диамина по аминному числу составляет 99,7 %.

**Получение поликарбамидов. 1.** В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, помещают раствор диамина в выбранном растворителе и в атмосфере очищенного азота быстро прибавляют раствор диизоцианата. После окончания реакции отфильтровывают выпавший осадок, переносят его в ацетон, в котором выдерживают 3 часа, после чего осадок вновь отфильтровывают, промывают на фильтре ацетоном и высушивают в вакууме при 60° до постоянного веса.

**2.** Реакции с обработкой водяным паром сначала проводят, как указано выше, при комнатной температуре в течение 30 мин., после чего пропускают водяной пар в реакционную колбу в течение 15 мин.

3. Реакции с последующим повышением температуры до 130° также проводят сначала при комнатной температуре в течение 30 мин., после чего температуру повышают за 30 мин. до 130°.

4. Вязкость растворов поликарбамидов в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (уд. вес 1,84) определяли при концентрации 0,5 г/100 мл при 25°.

## Выводы

1. Получены и впервые описаны поликарбамиды, синтезированные из 1,12-додекаметилендиамина и 1,5-нафтилендиизоцианата, 4,4'-дифенилметандиизоцианата, 4,4'-дитолиддиизоцианата.

2. Изучено влияние продолжительности реакции, концентрации, соотношения компонентов, температуры и природы растворителей на удельную вязкость растворов поликарбамидов, полученных при проведении реакции в растворе.

3. Исследованы некоторые свойства поликарбамидов.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
6 XI 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 227, 1963.
2. А. А. Стрепихеев, Я. А. Шмидт, Сб. Исследование в области высокополимеров, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 74.
3. S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., A2, 5149, 1964.
4. M. Katz, пат. США 2888438, 1959.
5. J. Iwakura, K. Hayashi, Химия и технол. полимеров, 1960, № 9, 72.
6. О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, Высокомолек. соед., 5, 822, 1963.
7. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Л. Н. Пинкина, Ж. общ. химии, 14, 1003, 1944.
8. H. V. Boeing, N. Walker, E. H. Meyers, J. Appl. Polymer Sci, 5, 384, 1961.

## SYNTHESIS AND STUDYING OF POLYCARBAMIDES

H. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, Thai Zoan Tin

### Summary

Polycarbamides based on 1,12-dodecamethylenediamine (prepared by electrolysis of chloroenanthic acid with following amination of 1,12-dichlotododecane using conventional techniques) and on different diisocyanates (1,6-hexamethylenediisocyanate, *m*-toluenediisocyanate, 1,5-naphtylenediisocyanate, 4,4'-diphenylmethanediisocyanate and 4,4'-ditolyldiisocyanate) have been synthesized in different solvents. Effects of reaction time, concentrations, reagents ratio, temperature and solvents on properties of the polycarbamides are studied. Specific viscosities of the polymers obtained in inert solvents (chlorobenzene, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, benzene, CHCl<sub>3</sub> etc) are higher than for the polar solvents (dimethylformamide, dimethylsulphoxide, dimethylacetamide etc). On data of X-ray analysis and thermomechanical curves the prepared polycarbamides have ordered structure.