

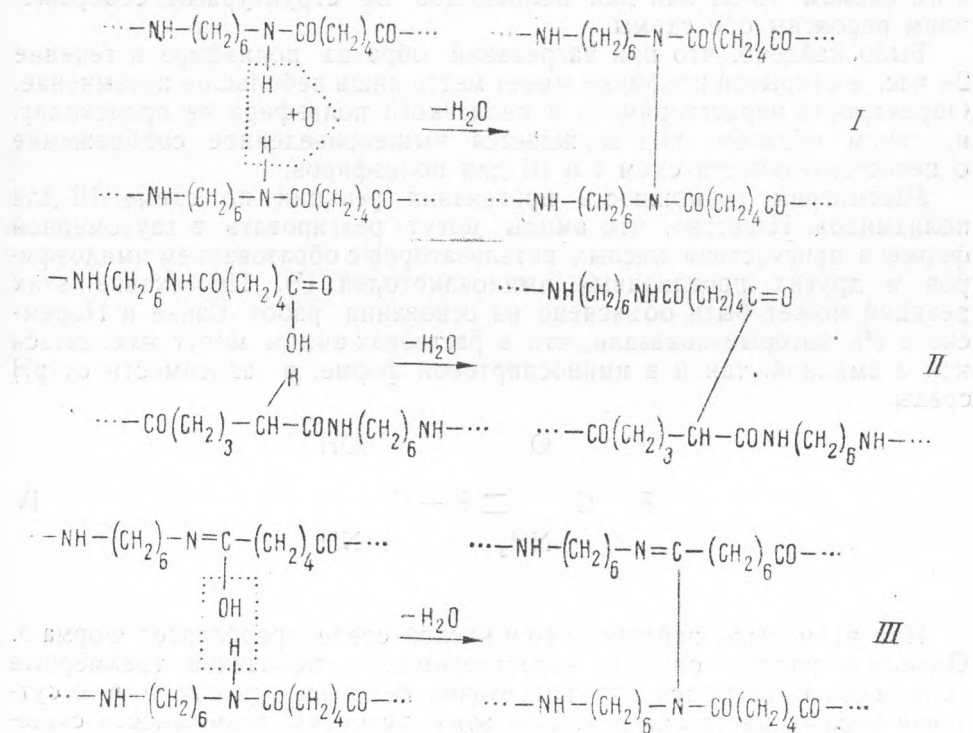
В. В. КОРШАК и С. Р. РАФИКОВ

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ТРЕХМЕРНЫХ СТРУКТУР  
У ПОЛИАМИДОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20-X 1946)

Процессы образования поперечных связей между цепями макромолекул приводят к возникновению пространственных трехмерных структур. Изучение реакций образования таких связей, или, как иногда называют, „сшивания“ макромолекул, имеет большое теоретическое и практическое значение, ибо эти реакции широко используются в технике для получения новых материалов с технически ценными свойствами и для улучшения качества уже известных продуктов. Таковы, например, процессы вулканизации каучуков, процессы отверждения бакелита, глифталя и других конденсационных смол, получение новых видов сополимеров винильных соединений с диаллильными эфирами дикарбоновых кислот <sup>(1)</sup>, придание новых свойств целлюлозным волокнам <sup>(2)</sup> и т. д.

Нами ранее был описан первый случай образования трехмерных структур у полиамидов, полученных путем поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами <sup>(3)</sup>, и были приведены три наиболее вероятные схемы этой реакции:



Однако тогда мы еще не могли отдать предпочтение ни одной из этих схем.

С целью выяснения механизма этой реакции мы изучали химическую стойкость продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с этиленгликолем и декаметиленгликолем (полиэфиры), а также полиамидов при нагревании в токе очищенного от кислорода азота, а также в присутствии воздуха.

Штаудингер и Нусс (4) нашли, что при поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами количество карбоксильных групп в полученном полиэфире значительно меньше, чем это должно было бы быть при эквимолекулярном соотношении гликоля и кислоты. Из этого они делают заключение, что происходит образование разветвленных цепей полиэфира за счет подвижного водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме по схеме II, которая для полиэфиров является единственно возможной схемой.

Но при принятии этого положения Штаудингера можно было бы ожидать также образование трехмерных структур с поперечными мостиками, так как водороды при  $\alpha$ -углеродном атоме любой цепи равноценны.

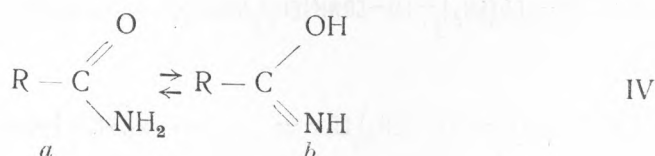
Однако, как показали наши опыты, полиэфиры после длительного нагревания (до 48 час.) при 200—220° в токе азота, очищенного от кислорода, сохраняют растворимость в хлороформе, плавятся и способны образовать нити.

Таким образом, нужно признать несостоятельность предположения Штаудингера о возможности прохождения реакции конденсации за счет  $\alpha$ -углеродного атома, а потому и невозможность образования трехмерных структур за счет конденсации по схеме II как для полиэфиров, так и для полиамидов.

Рассмотрим более детально возможность протекания реакции по схемам I и III. Благодаря различию в структурах амидной и сложноэфирной связей для полиэфиров невозможно протекание реакции по этим схемам, тогда как для полиамидов по структурным соображениям вероятны обе схемы.

Было найдено, что при нагревании образца полиэфира в течение 24 час. в открытой пробирке имеет место лишь небольшое потемнение. Образование нерастворимого и неплавкого полиэфира не происходит, и, таким образом, подтверждается вышеприведенное соображение о несостоятельности схем I и III для полиэфиров.

Рассмотрим возможность протекания реакции по схеме III для полиамидов. Известно, что амиды могут реагировать в таутомерной форме в присутствии кислых катализаторов с образованием имидоэфиров и других производных иминоалкоголей (5). Протекание этих реакций может быть объяснено на основании работ Санье и Поремского (6), которые показали, что в растворах амиды могут находиться как в амидной, так и в иминоспиртовой форме, в зависимости от pH среды.

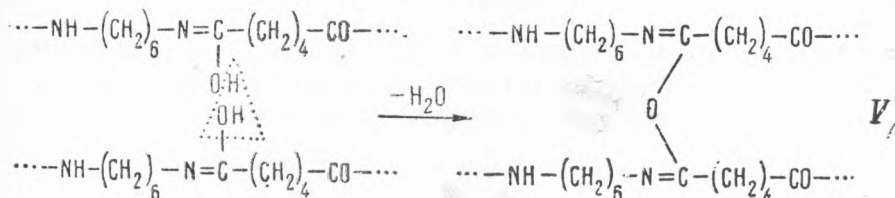


При этом было найдено, что в кислой среде преобладает форма *b*. Однако в наших опытах нерастворимые и неплавкие трехмерные полиамиды образуются при нагревании без растворителя и в отсутствие кислых катализаторов. При этих условиях возможность существования енольной формы маловероятна. Это соображение подтвер-

ждается также работами Кольрауша и др. <sup>(7)</sup>, которые на основании исследования раман-спектров нашли, что для замещенных амидов енольная форма невозможна.

Указанные соображения исключают возможность протекания реакции „сшивания“ полиамидных цепей по схеме III.

По этим же соображениям нельзя допускать образование кислородного мостика за счет реакции отщепления воды от двух гидроксидов, принадлежащих соседним цепям (схема V).



Таким образом, единственно возможной схемой реакции образования трехмерных полиамидов является схема I.

Эта схема подтверждается также исследованием влияния концентрации кислорода на образование трехмерных полиамидов. Так, при нагревании полиамидов при 260—270° в течение 4 час. в токе очищенного от кислорода азота образования трехмерного продукта не наблюдается. Если же к азоту добавить около 1% кислорода, то уже через 1 час образуется нерастворимый и неплавкий продукт. При нагревании полиамида на открытом воздухе процесс образования нерастворимого полиамида заканчивается через 5—10 мин. Таким образом, нужно считать установленным, что образование трехмерных полиамидов происходит по схеме I за счет кислорода воздуха и водородов, стоящих у азота, аналогично образованию тетрафенилгидразина при окислении дифениламина <sup>(8)</sup>.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
20 X 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. C. Mast, C. E. Rehberg, T. J. Dietz, C. H. Fisher, *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 1022 (1945); W. C. Mast, L. T. Smith, C. H. Fisher, там же, **36**, 1027 (1945); Д. А. Кардашев, И. С. Лезнев, В. П. Нуждина, *Хим. пром.*, № 2, 5 (1945).  
<sup>2</sup> П. П. Шорыгин, Ю. А. Рымашевская, *ЖОХ*, **7**, 2428 (1937); П. В. Афанасьев, С. Е. Бреслер, *Тр. 1-й и 2-й конференций по высокомолекулярным соединениям*, Изд. АН СССР, 1945, стр. 120. <sup>3</sup> В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, *ДАН*, **48**, 36 (1945). <sup>4</sup> H. Staudinger, O. Nuss, *J. pr. Chem.*, **157**, 328 (1941).  
<sup>5</sup> A. Pinner, *Ber.*, **16**, 353, 1654 (1883); **17**, 184, 2002 (1884). <sup>6</sup> Ch. Sannié, V. Poremski, *Bull. Soc. Chim. France* [5] **6**, 1629 (1939); *Chem. Zbl.*, II, 2001 (1940).  
<sup>7</sup> K. W. F. Kohlrausch, R. Seca, *Z. phys. Chem.*, B, **43**, 355 (1939). <sup>8</sup> H. Wieland, St. Gambarjan, *Ber.*, **39**, 1500 (1906).