

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1966

Том VII

№ 11

УДК 546.222—678.684

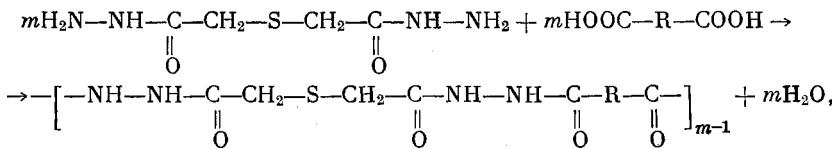
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИГИДРАЗИДОВ НА ОСНОВЕ  
ТИОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ\***

***М. В. Мухина, И. Я. Постовский***

В настоящее время главным образом в патентной литературе имеется ряд работ, посвященных синтезу и исследованию свойств полигидразидов дикарбоновых кислот [1—5]. Однако среди описанных полигидразидов, насколько нам известно, нет полимеров, содержащих в цепи кислотные остатки атома серы.

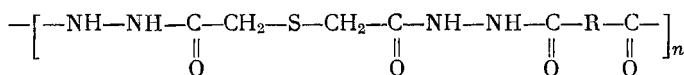
В данной работе были синтезированы полигидразиды на основе тиодиуксусной кислоты. Они являются первыми представителями серусодержащих полигидразидов. Эти полимеры были получены нагреванием в ампулах при 220—230° в течение 2,5 час. дигидразида тиодиуксусной кислоты (ДГТДК) с рядом дикарбоновых кислот алифатического ряда.

Поликонденсация может быть изображена следующей схемой:



где R = —CH<sub>2</sub>—S—CH<sub>2</sub>; —(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>— при n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8.

Полученные полигидразиды — бесцветные порошки с высокой температурой плавления и приведенной вязкостью 0,13—0,64, общей формулы



(см. таблицу). Они растворяются при нагревании в сильных кислотах:

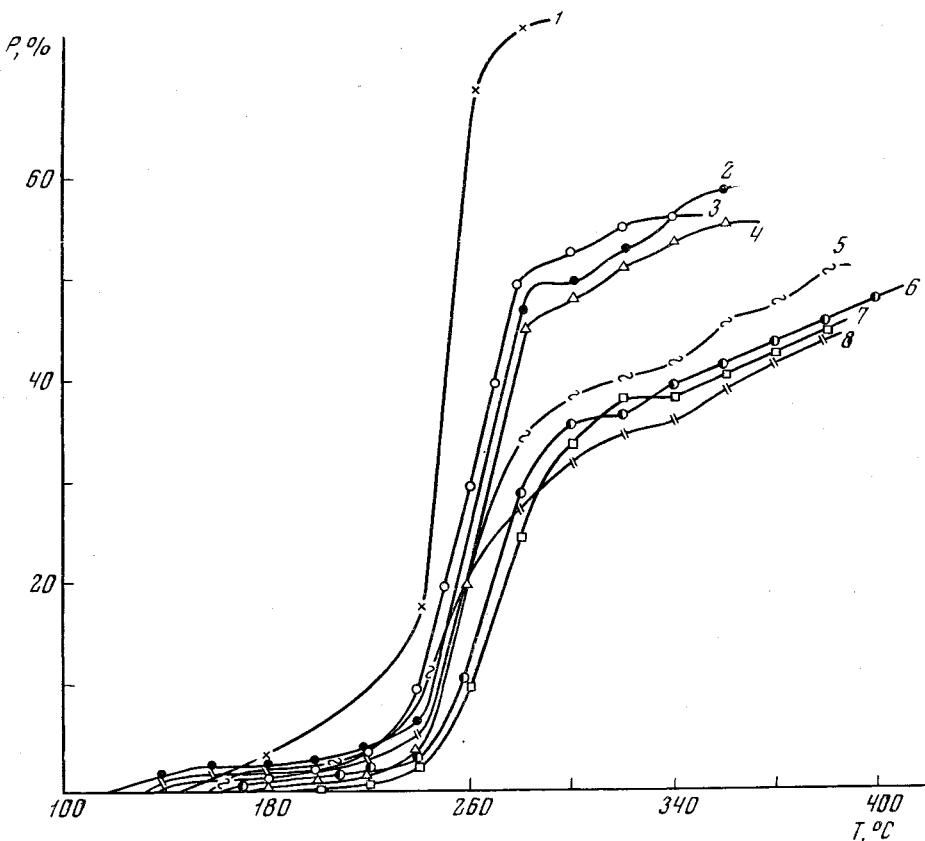
**Некоторые свойства полученных полигидразидов**

R	Выход, %	Т. пл., °C	$\eta_{\text{уд/с}}$	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	S	N	S
—CH <sub>2</sub> —S—CH <sub>2</sub> —	80	280—290	0,65	19,75	—	19,27	—
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	57	245—250	0,44	22,14	12,11	21,52	12,32
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	62	275—280	0,27	20,09	11,77	20,42	11,68
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	65	270—280	0,13	19,81	10,95	19,43	11,12
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	60	305—310	0,20	18,76	10,38	18,53	10,61
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —	63	265—270	0,39	17,39	9,93	17,71	10,13
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> —	91	245—250	0,45	17,91	9,99	16,96	9,70
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> —	91	245—250	0,48	—	9,37	—	9,31

\* 2-е сообщение из серии «Синтез серусодержащих полимеров на основе тиодиуксусной кислоты».

муравьиной, серной, а также в диметилсульфоксиде; нерастворимы в обычных органических растворителях, щелочах.

В ИК-спектрах (прибор ИКС-14) были обнаружены характеристические полосы поглощения:  $1620 - 1700 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{O}$ ),  $1200 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{C}-\text{N}$ ),  $1650 \text{ см}^{-1}$  ( $-\text{NH}_2$ ) [6].



Относительная термостабильность полигидразидов кислот:

1 — янтарная, 2 — адипиновая, 3 — глутаровая, 4 — тиодиуксусная, 5 — азелайновая, 6 — пимелиновая, 7 — пробковая, 8 — себациновая.  $P$  — потеря веса

При рассмотрении кривых относительной термостабильности полимеров, приведенных на рисунке, видно, что наиболее устойчивыми к нагреванию являются полигидразиды, содержащие пять или шесть метиленовых групп в цепи.

### Экспериментальная часть

**Дигидразид тиодиуксусной кислоты** был получен взаимодействием свежеперегнанного диэтилового эфира тиодиуксусной кислоты с гидразингидратом при нагревании в спирте в течение 1 часа; т. пл.  $118 - 119^\circ$  (из спирта); по литературным данным [7], т. пл.  $121^\circ$ .

**Получение полигидразидов.** Тщательно смешивают 0,055 моля ДГТДК и 0,05 моля соответствующей дикарбоновой кислоты, помещают в стеклянную ампулу и нагревают 2,5 часа при  $220 - 230^\circ$ . После охлаждения ампулы до комнатной температуры ее вскрывают, и извлеченный продукт поликонденсации растирают в порошок, затем 30 мин. кипятят в 200 мл воды для удаления водорастворимых примесей, фильтруют и промывают многократно на фильтре горячим спиртом; сушат 6 час. при  $140^\circ$  в вакууме. Вязкость определяли в вискозиметре Оствальда в концентрированной серной кислоте (уд. вес 1,84) при  $25 \pm 0,05^\circ$ . Исследование термостойкости полимеров проводили термогравиметрически по следующей методике: образец в виде таблетки, спрессованной из порошков под давлением  $100 \text{ кГ/см}^2$ , помещали в платиновую чашечку, соединенную с торзионными весами ВТ, и нагревали со скоростью  $1 - 2 \text{ град/мин}$ . Потерю веса контролировали периодическим взвешиванием.

## Выходы

Синтезирован ряд серусодержащих полигидразидов на основе тиодиуксусной кислоты и алифатических дикарбоновых кислот; исследованы некоторые свойства этих полигидразидов.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
30 VII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. Франц. пат., 870259, 1941; Chem. Zbl., 1943, I, 910.
2. А. Н. Frazer, F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1137, 1145, 1825, 1964;  
Химия и технол. полимеров, 1964, № 12, 49.
3. J. Fischer, E. Wheateley, англ. пат. 693172, 1953; Chem. Abstrs., 48, 1064, 1954.
4. P. Schlaack, пат. ФРГ, 907700, 1939; Chem. Zbl., 1954, I, 11318.
5. H. Feuer, B. Bachman, E. White, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4716, 1951.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 357.
7. С. Г. Агбалин, А. О. Нижаян, Г. Т. Есаян, Изв. АН Арм. ССР, Отд. хим. н., 15,  
385, 1962.

## SYNTHESIS AND STUDY OF POLYHYDAZIDES

*M. V. Mukhina, I. Ya. Postovskii*

### Summary

It have been synthesized series of sulphurcontaining polyhydrazides based on dihydrazide of thiodiacetic acid and aliphatic acids of type  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  where  $n = 2 \div 8$  and some properties of the polymers obtained have been studied.