

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 2

УДК 541.64:678.675

ПОЛИ-1-АЦИЛСЕМИКАРБАЗИДЫ

М. И. Штильман, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников

Взаимодействие полизоцианатов с полифункциональными соединениями, содержащими активный атом водорода, приводит к получению полимеров. В настоящее время описано большое число гетероцепных азотсодержащих соединений полученных таким путем. Некоторые из них, например, полиуретаны и полимочевины, нашли промышленное применение. Представляло интерес изучение взаимодействия изоцианатов с такими высокоактивными доступными соединениями, как дигидразиды. Направление этой реакции известно изучено на большом числе низкомолекулярных соединений.

Полученные таким образом соединения имеют повторяющуюся группировку $\text{---C}(\text{---NH---NH---C---NH---})_n\text{---}$ и могут быть отнесены к классу поли-1-

ацилсемикарбазидов (ПАСК). Несколько таких полимеров было получено Кэмпбеллом с сотр. [1]. В их число входили продукты взаимодействия дигидразидов фталевых кислот с 2,4-толуилен- и 4,4'-дифенилметандизоцианатами. Мы получили ряд ПАСК — производных дигидразидов различных кислот и 1,6-гексаметилен- и 2,4-толуилендиизоцианатов. Реакцию проводили при совмещении ингредиентов в диметилформамиде при кипении последнего, и она заканчивалась, очевидно, уже в первые минуты. Об этом свидетельствовали или быстрое выпадение осадка полимера, или нарастание вязкости реакционной смеси. После выделения продукты реакции были тщательно отделены от следов растворителя и сорбированной влаги и исследованы. ПАСК — порошки белого цвета. Их температуры плавления лежат в области 100—250°, что значительно ниже температур плавления соответствующих полiamидов и полимочевин, несмотря на большее содержание в таких полимерах групп ---NH---C--- , в основном оп-



ределяющих межмолекулярное взаимодействие. Очевидно, это можно объяснить меньшей упорядоченностью направленности межмолекулярных водородных связей.

Результаты элементарного анализа полученных полимеров хорошо согласуются с вычисленным составом. Некоторые их свойства приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, температуры плавления арилалкифатических ПАСК в большинстве случаев лежат ниже температур плавления их алифатических аналогов. Вероятно, это определяется большей легкостью реализации направлений межмолекулярного взаимодействия таких сложных систем с образованием водородных связей в случае гибкой

алифатической цепи. Можно было ожидать более высоких степеней упорядоченности у алифатических полимеров. Это было подтверждено рентгенограммами полученных ПАСК (рис. 1).

Большая упорядоченность алифатических полимеров объясняет, почему их температуры плавления сдвинуты в область более высоких температур по сравнению с температурами плавления арилалифатических ПАСК. Такая же зависимость наблюдается для температур текучести (рис. 2); характер термомеханических кривых согласуется со степенью упорядоченности.

Таблица 1

Свойства поли-1-ацилсемикарбазидов

Поли- меры, №	Дигидразид кислоты	Выход, %	T. пл., °C	T. текуч., °C	* $\eta_{уд}$
1,6-Гексаметилендиизоцианат					
1	Щавелевой	59,7	218—20	200	—
2	Малоновой	75,5	218—20	202	0,087
3	Янтарной	77,6	217—20	195	0,230
4	Глутаровой	80,3	210—215	190	0,282
5	Адипиновой	50,7	222—24	204	0,270
6	Пимелиновой	51,5 **	236—38	220	0,238
7	Азелаиновой	81,1	204—7	188	0,260
8	Себациновой	94,3	209—12	196	0,291
9	6-Додецен-6,12-дикарбоновой	98,1	209	192	0,272 ***
10	6,10-Гексадекадиен-1,16-ди- карбоновой	99,0	210	184	0,191 ***
11	Изофталевой	55,7	115—20	96	0,151
12	Терефталевой	60,5	252	228	0,142
2,4-Толуилидендиизоцианат					
13	Щавелевой	92,3	222—24	205	0,115 ***
14	Малоновой	81,5 **	222—24	203	0,076
15	Янтарной	72,6 **	212	194	0,060
16	Глутаровой	49,0 **	217—20	200	0,097
17	Адипиновой	98,0 **	210—13	165	0,147
18	Пимелиновой	93,5 **	198	150	0,072
19	Азелаиновой	95,6 **	198	162	0,093
20	Себациновой	97,6 **	176—83	164	0,102
21	6-Додецен-1,12-дикарбоновой	98,2 **	171—76	147	0,099 ***
22	6-10-Гексадекадиен-1,16-ди- карбоновой	99,3	164	150	0,111 ***
23	Изофталевой	98,2	236—38	224	0,105 ***
24	Терефталевой	99,0	252	244	0,120 ***

* Удельная вязкость была определена в 85%-ной НСООН при концентрации 0,67 г/100 мл.

** Выделено осаждением водой.

*** Измерены в 98%-ной H_2SO_4 при концентрации 0,67 г/100 мл.

сти полимеров. Так, термомеханические кривые высокоупорядоченных полимеров, полученных из гексаметилендиизоцианата и дигидразидов алифатических кислот, имеют вид, характерный для кристаллических полимеров.

Температуры текучести ПАСК лежат на 15—45° ниже их температур плавления. Оба эти показателя монотонно понижаются с увеличением количества углеродных атомов в исходном дегидразиде. Это уменьшение наблюдается в большей степени у полимеров, полученных из 2,4-толуилидендиизоцианата. Периодической зависимости температур плавления от количества атомов углерода в цепи мы не наблюдали (рис. 3). Очевидно, это объясняется сложностью межмолекулярного взаимодействия в исследуемых полимерах.

ПАСК растворяются только в концентрированных кислотах и сильных органических растворителях, таких как фенолы. Большинство арилалифатических полимеров растворимо также в диметилформамиде, что является следствием их аморфного

характера (табл. 2). Синтезированные нами ПАСК не растворяются в воде, ацетоне, метаноле, бензоле и хлороформе как на холода, так и при нагревании. Полимеры, полученные из дигидразида щавелевой кислоты — поли-бис-(1-ацилсемикарбазиды) — растворяются хуже остальных представителей этого ряда.

Попытки определить характеристическую вязкость ПАСК показали, что линейная зависимость наблюдается только при концентрациях, превышающих 0,6 г/100 мл.

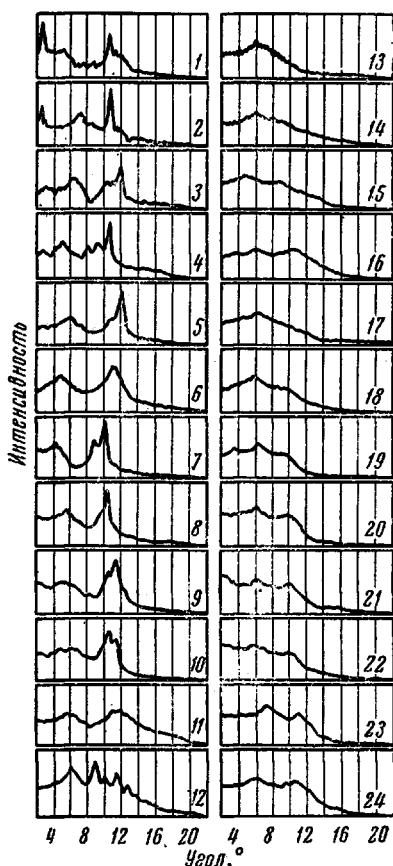


Рис. 1. Рентгенограммы ПАСК (номера кривых отвечают номерам табл. 1)

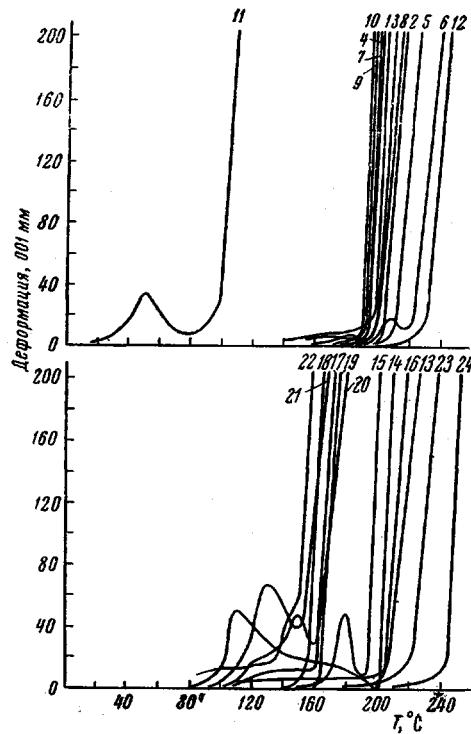


Рис. 2. Термомеханические кривые поли-1-ацилсемикарбазидов (номера кривых отвечают номерам табл. 1)

(рис. 4). При дальнейшем понижении концентрации линейная зависимость нарушается, приводя или к повышению, или к снижению величины ($\eta_{уд} / c$). Это можно объяснить сложностью меж- и внутримолекулярного взаимодействия молекул, насыщенных группами, способными образовывать водородные связи. При больших разбавлениях в

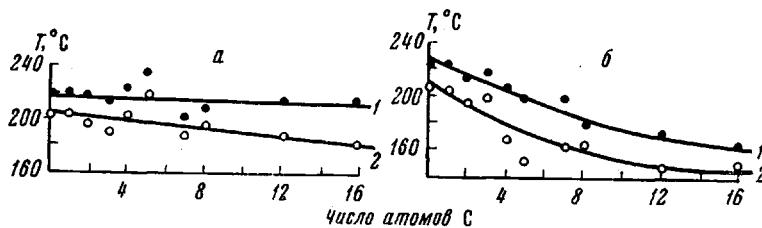


Рис. 3. Зависимость температур плавления (1) и текучести (2) ПАСК от числа углеродных атомов в исходном дигидразиде для полимеров, полученных из 1,6-гексаметилендиизоцианата (а) и 2,4-толуилендиизоцианата (б)

зависимости от длины углеводородного радикала между азотсодержащими группами вероятны процессы свертывания молекул или их ассоциация. Очевидно, эти процессы проходят при активном участии сильно полярных молекул растворителя.

Экспериментальная часть *

Исходные вещества. Дизоцианаты брали готовые. При перегонке в вакууме отбирали фракции с т. кип. 115—116°/4—6 мм в случае 1,6-гексаметилендиизоцианата и 116—120°/4—6 мм в случае 2,4-толуилендиизоцианата (содержит 1,5% 2,6-толуилендиизоцианата).

Дигидразиды были получены взаимодействием гидразингидрата и диметиловых эфиров дикарбоновых кислот. Их основные свойства приведены в табл. 3 и 4. Диметилформамид, применяющийся в качестве растворителя, кипятили над P_2O_5 и перегоняли в вакууме.

Поли-1-ацилсемикарбазиды (ПАСК) были получены при совмещении эквимолярных количеств дигидразидов и дизоцианатов в диметилформамиде при кипении последнего, продолжительность реакции 0,5 часа.

После охлаждения выпавшие полимеры отфильтровывали, промывали холодным диметилформамидом, затем ацетоном и тщательно высушивали до постоянного веса в вакууме при 80—100°. Арилалкифатические полимеры, растворимые в холодном диметилформамиде, выделяли осаждением водой. После вторичного переосаждения их отфильтровывали и тщательно высушивали указанным выше способом.

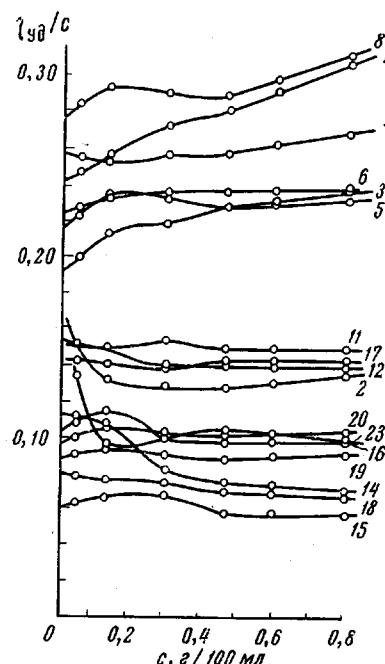


Рис. 4. Зависимости η_{ud}/c от c для ПАСК (номера кривых отвечают номерам табл. 1)

Исследование полимеров. Рентгеновские спектры были сняты на рентгеновском аппарате УРС-50И с ионной регистрацией. Вязкость растворов в муравьиной (85%-ной) и серной (98%-ной) кислотах была определена в вискозиметрах с ви-

Таблица 2

Растворимость поли-1-ацилсемикарбазидов

№ Полимер, (табл. 1)	Растворитель								№ Полимер, диметил- формамид	Растворитель								
	диметил- формамид		м-крезол		98%-ная H_2SO_4		85%-ная $HCOOH$			диметил- формамид		м-крезол		98%-ная H_2SO_4		85%-ная $HCOOH$		
	x	g	x	g	x	g	x	g		x	g	x	g	x	g	x	g	
1	н	н	н	н	н	р	н	н	13	н	р	н	р	р	—	н	р	
2	н	н	р	—	р	—	р	—	14	р	—	р	—	р	—	р	—	
3	н	н	р	—	р	—	р	—	15	р	—	р	—	р	—	р	—	
4	н	н	р	—	р	—	р	—	16	р	—	р	—	р	—	р	—	
5	н	н	р	—	р	—	р	—	17	р	—	р	—	р	—	р	—	
6	н	н	р	—	р	—	р	—	18	р	—	р	—	р	—	р	—	
7	н	н	р	—	р	—	р	—	19	р	—	р	—	р	—	р	—	
8	н	н	р	—	р	—	р	—	20	р	—	р	—	р	—	р	—	
9	н	н	н	н	р	—	н	р	21	н	р	н	н	р	—	н	р	
10	н	н	н	н	р	—	н	р	22	н	р	н	н	р	—	н	р	
11	р	—	р	—	р	—	р	—	23	н	н	н	н	р	—	н	н	
12	н	н	р	—	р	—	р	—	24	н	н	н	н	р	—	н	н	

Примечание. Номера полимеров соответствуют номерам табл. 1; х — при комнатной температуре; г — при кипении или 100°; н — нерастворим; р — растворим.

сияющим уровнем. Термомеханические кривые были сняты на приборе Журкова при периодической нагрузке 0,25 кГ/см². Температуры плавления определяли в запаянном капилляре.

* В экспериментальной работе принимала участие З. С. Федотова.

Таблица 3
Свойства дигидразидов дикарбоновых кислот

Дигидразид кислоты	Выход, %	Т. пл., °C		Ссылка
		найдено	литературные данные	
Щавелевой	80,5	241	241	[2] 2, 559, I 243, II 514
Малоновой	31,5	153	154	[2] 2, 592, II 573
Янтарной	87,4	166	167	[2] 2, 617, I 266, II 554
Глутаровой	89,3	176	176	[2] 2, 635, II 566
Адипиновой	98,7	—	—	[2] 2, I 277, II 576
Пимелиновой	85,6	180	182	[2] 2, I 282
Азелайновой *	91,2	174	—	—
Себациновой	97,3	185	184—5	[2] 2, 720, II 610
6-Додекен-1,12-дикарбоновой **	79,0	174	—	—
6,10-Гексадекадиен-1,16-дикарбоновой ***	48,9	160	—	—
Изофталевой	50,3	218—19	220	[2] 9, 837, II 609
Терефталевой	97,6	—	Плавится выше 300°	[2] 9, 847

* Найдено, %: С 49,97; 49,92; Н 9,20; 9,28; N 25,96; 26,01. Вычислено для $C_{12}H_{20}N_4O_2$, %: С 50,00; Н 9,27; N 25,91. ** Найдено, %: С 59,18; 59,23; Н 9,80; 9,86; N 19,80; 19,76. Вычислено для $C_{14}H_{22}N_4O_2$, %: С 59,22; Н 9,86; N 19,71. *** Найдено, %: С 63,10; 63,29; Н 10,12; 9,89; N 17,10; 17,23. Вычислено для $C_{16}H_{24}N_4O_2$, %: С 62,90; Н 10,06 N 16,55.

Таблица 4
Растворимость дигидразидов

Дигидразид кислоты	Растворители											
	вода		ацетон		метанол		бензол		диметилформамид		диметиланилин	
	х	г	х	г	х	г	х	г	х	г	х	г
Щавелевой	н	р	н	н	н	н	н	н	н	р	н	р
Малоновой	р	—	н	н	н	н	н	н	н	р	н	р
Янтарной	р	—	н	н	н	мр	н	н	н	р	н	р
Глутаровой	р	—	н	н	н	мр	н	н	н	р	н	р
Адипиновой	р	—	н	н	р	—	н	н	н	р	н	р
Пимелиновой	р	—	в	н	р	—	н	н	н	р	н	р
Азелайновой	мр	р	н	н	р	—	н	н	н	р	н	р
Себациновой	мр	р	н	н	н	н	н	н	н	р	н	р
6-Додекен-1,12-дикарбоновой	н	н	н	н	н	н	н	н	н	р	н	р
6,10-Гексадекадиен-1,16-дикарбоновой	н	н	н	н	н	н	н	н	н	р	н	р
Изофталевой	н	н	н	н	н	н	н	н	р	—	р	—
Терефталевой	н	н	н	н	н	н	н	н	мр	н	мр	—

П р и м е ч а н и е. мр — мало растворим, остальные обозначения — см. табл. 2.

Выводы

Впервые синтезирован ряд алифатических, арилалифатических и ароматических поли-1-ацилсемикарбазидов и исследованы их свойства.

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

Поступила в редакцию
4 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Campbell, V. S. Fodli, J. Farago, J. Appl. Polymer Sci., 2, 155, 1959
2. Beilsteins, Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Springer — Verlag, Berlin.

POLY-1-ACYLSEMICARBOZIDES

M. I. Shtit'man, O. Ya. Fedotova, H. S. Kolesnikov

S u m m a r y

Poly-1-acylsemicarbazides are prepared by reaction of dicarboxylic acids and diisocyanates. Solubility, softening temperatures dependence of deformation on temperature and structure and viscous behavior of diluted solutions have been studied.