

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 12

УДК 541.64:547.1'128

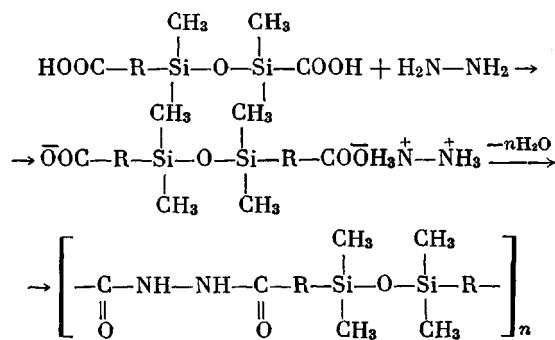
СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИГИДРАЗИДОВ И ПОЛИАЦИЛСЕМИКАРБАЗИДОВ

Г. С. Гольдин, С. Н. Цюмо, Т. В. Щекина,
Н. С. Федотов, В. П. Козюков

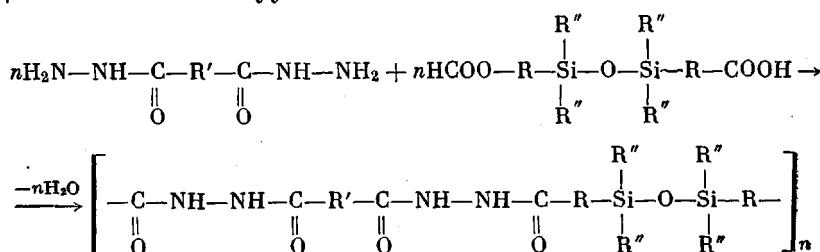
В последнее время появились работы по синтезу кремнийорганических полiamидов [1, 2], полимочевин [3], полиуреиленов [3], полибензимидазолов [4] и других полимеров. В данной работе изучена возможность синтеза полисилоксангидразидов и полисилоксанацилсемикарбазидов.

Исходными реагентами для получения полисилоксангидразидов служили силоксандикарбоновые кислоты [5, 6], гидразин и дигидразиды дикарбоновых кислот.

Взаимодействием силоксандикарбоновых кислот с гидразином в эфирном растворе получены соли, в которых на одну молекулу кислоты приходится одна молекула гидразина. Эти соли представляют собой белые кристаллические вещества с температурами плавления 60–78°. При нагревании этих солей в вакууме были получены полисилоксангидразиды



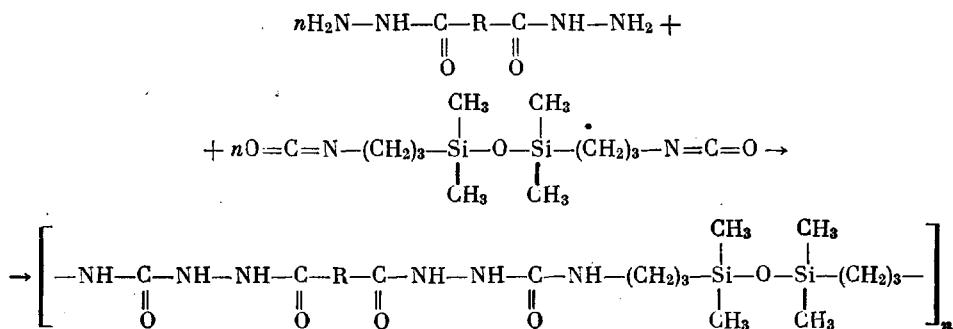
Смешанные полисилоксангидразиды получали добавлением кремнийорганической кислоты в расплав дигидразида с последующим нагреванием реакционной массы в вакууме:



При синтезе полисилоксанацилсемикарбазидов в качестве исходных соединений были использованы 1,3-бис (γ-изоцианатопропил)-1,1,3,3-тетраме-

тилдисилоксан и дигидразиды щавелевой, адипиновой, себациновой и терефталевой кислот.

Реакцию проводили путем прибавления к дигидразиду, растворенному в диметилформамиде, эквимольного количества кремнийорганического дизоцианата при температуре 100°



Строение синтезированных кремнийорганических полимеров подтверждено данными элементного и ИК-спектрального анализов. ИК-спектры полисилоксангидразидов показали наличие полос поглощения в области 1600 см^{-1} , характерных для гидразидных групп; 3200 см^{-1} , отвечающих NH-группам; 1260 и 1080 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям групп $\text{Si}-\text{CH}_3$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ соответственно.

Т

R	Выход, %	T. пл., °C	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора *
C_6H_5	90	105—107	0,056
$C_{10}H_{20}$	85	110—115	0,167
$C_6H_5-O-C(=O)-C_6H_5$	72	190—192	0,098

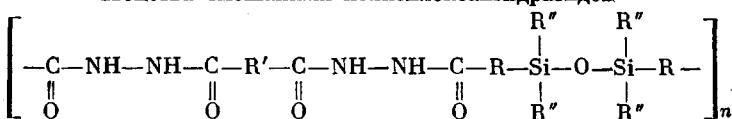
* В смеси тетрахлората с фенолом (3 : 1) + 2% α -пинена; 20°.

В ИК-спектрах полисилоксанацилсемикарбазидов обнаружены полосы поглощения в области 1660–1650, 1250, 1040 cm^{-1} , характерные для групп C=O, Si—CH₃, Si—O—Si и 3300 и 1560 cm^{-1} (валентные и деформационные колебания NH-групп).

Полученные полисилоксангидразиды представляют собой твердые продукты с температурой плавления 105–190°, смешанные полимеры имеют температуру плавления 280–350°. Исключение составляет полисилоксангидразид, синтезированный из 1,1,3,3-тетрафенил-1,3-бис-(3-карбоксипропиля) дисилоксана и дигидразида себациновой кислоты (148–152°) (табл. 1 и 2). При сравнении полученных данных видно, что полимеры, полученные из солей гидразина и силоксандикарбоновых кислот, имеют более низкие температуры плавления, чем смешанные полисилоксангидразиды,

Таблица 2

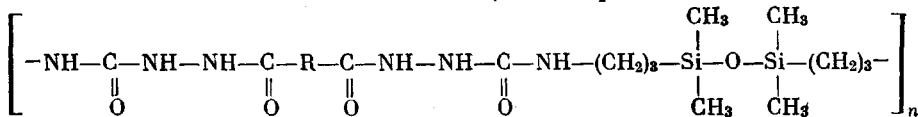
Свойства смешанных полисилоксангидразидов



R	R'	R''	Выход, %	T. пл., °C	$\eta_{\text{уд}}$ 0,5%-ного раствора в м-крезоле, 20°
C ₆ H ₆	C ₂ H ₄	CH ₃	88	326—330	0,082
C ₆ H ₆	C ₄ H ₈	CH ₃	86	320—322	0,080
C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₆	CH ₃	82	308—312	0,063
C ₁₀ H ₂₀	C ₄ H ₈	CH ₃	85	280—289	0,088
C ₁₀ H ₂₀	C ₆ H ₁₆	CH ₃	80	294—296	0,090
C ₁₀ H ₂₀	C ₆ H ₄	CH ₃	75	> 350	0,092
C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₆	C ₆ H ₅	82	148—152	0,105

Таблица 3

Свойства полисилоксанацилсемикарбазидов



R	Выход, %	T. пл., °C	$\eta_{\text{уд}}$ 0,5%-ного раствора в м-крезоле, 20°	Потеря в весе (%) при температуре, °C				
				200	250	300	350	400
C ₆ H ₆	85	218—220	0,331	1	7	15	30	54
C ₆ H ₆	82	201—206	0,177	2	10	20	43	56
C ₆ H ₁₆	80	196—198	0,168	—	—	—	—	—
C ₆ H ₄	84	234—242	0,213	—	3	10	18	33

синтезированные на основе дигидразидов и тех же кремнийорганических кислот. Это можно объяснить наличием в полимерах, полученных из солей, более часто чередующихся силоксановых групп. Полисилоксанацилсемикарбазиды — порошкообразные продукты, температура плавления их лежит в области 196—242° (табл. 3). Эти полимеры растворимы в крезоле, смеси тетрахлорэтан — фенол и серной кислоте (с разложением).

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Дигидразиды получали обработкой диэтиловых эфиров дикарбоновых кислот избытком гидразингидрата. Дигидразиды, перекристаллизованные из этилового спирта, имели температуры плавления, близкие к литературным данным.

Силоксандикарбоновые кислоты синтезированы по методике [5, 6].

Соли гидразина и 1,4,3,3-тетраметил-1,3-бис(карбоксиалкил)дисилоксана. К раствору 0,05 моля кремнийорганической кислоты в 100 мл эфира добавляли при перемешивании 0,05 моля гидразина. Выпавший белый кристаллический осадок перекристаллизовывали из бензола, сушили в вакууме при 40° в течение нескольких часов. Выход 70—92%.

Получение полисилоксангидразидов из солей гидразина и 1,4,3,3-тетраметил-1,3-бис(карбоксиалкил)дисилоксана. В термостойкую трубку помещали 0,05 моля соли гидразина и нагревали до 110—160° / 7—8 мм в течение 6—8 час. Образовавшийся белый порошкообразный полимер переосаждали из раствора в тетрагидрофуране циклогексаном и сушили при 100° / 3 мм.

Получение смешанных полисилоксангидразидов. В термостойкую пробирку помещали 0,5 моля дигидразида дикарбоновой кислоты и нагревали до плавления. Затем в расплав добавляли эквимольное количество силоксандикарбоновой кислоты. После чего реакционную массу нагревали в течение 6–8 час. при 160–180° / 2 мм. Образовавшийся продукт промывали эфиром и сушили.

Синтез полисилоксанапилсемикарбазидов. 0,04 моля исходного дигидразида растворяли в 25 мл диметилформамида в токе сухого азота. В этот раствор добавляли 0,04 моля кремнийорганического диизоцианата при 100°. Полимер осаждали эфиром и сушили при 100–120° / 2 мм.

Выводы

1. Нагреванием в вакууме солей гидразина и силоксандикарбоновых кислот получены полисилоксангидразиды: взаимодействием дигидразидов с силоксандикарбоновыми кислотами синтезированы смешанные полисилоксангидразиды.

2. Получены полисилоксанапилсемикарбазиды поликонденсацией кремнийорганических диизоцианатов с дигидразидами дикарбоновых кислот.

Поступила в редакцию
3 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Андреев, И. С. Охрименко, Г. С. Смирнов, И. М. Вербанова, Высокомолек. соед., А9, 1477, 1967.
2. Р. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Д. Н. Андреев, Э. В. Кухарская, Высокомолек. соед., 1, 489, 1959.
3. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щекина, В. П. Козюков, Высокомолек. соед., Б12, 307, 1970.
4. Н. Kovacs, A. Delmap, B. Simmer, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2103, 1968.
5. Н. С. Федотов, И. Г. Рыбалка, В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Г. Шелудяков, Ж. общ. химии, 39, 2011, 1969.
6. В. Ф. Миронов, Н. С. Федотов, И. Г. Рыбалка, Гетероциклич. соед., 1960, 440.

УДК 541.64:539

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

*Б. А. Розенберг, В. В. Стрюков, И. Я. Слоним,
Я. Г. Урман, Л. Г. Казарян, Н. С. Ениколопян*

Исследуя некоторые химические превращения полиоксиметиlena, мы обнаружили, что образцы полимеров, полученные катионной полимеризацией триоксана (полиформальдегид катионный (ПФК)) и анионной полимеризацией газообразного формальдегида * (ПФА), резко различаются по своей реакционной способности в реакциях, идущих как по концевым группам (этерификация концевых гидроксильных групп), так и по срединным участкам цепи (реакции межцепного обмена). Оба полимера получаются с гидроксильными концевыми группами, которые ацетилированием уксусным ангиридидом могут быть переведены в сложнозифирные. Этерификация ПФА весьма гладко протекает в суспензии, и при соответствующих концентрациях реагентов может быть проведена с количественным выходом продукта ацетилирования [1], тогда как этерификация в аналогичных условиях ПФК не идет вовсе и может быть проведена лишь в растворе.

В таком же соотношении находится реакционноспособность этих полимеров в реакции, идущей с разрывом основной цепи макромолекулы, а именно: в реакции образования сополимера при обменном взаимодействии двух гомополимеров. В то время как реакция образования сополимера при обменном взаимодействии полидиоксолана и полимера ПФА протекает достаточно легко [2], эта же реакция в аналогичных условиях с полимером ПФК практически не идет.

* Условия получения полимеров приведены в табл. 1.