

рая проявляется и в термомеханических испытаниях. Подобный температурный переход, но более интенсивный, наблюдался для сополимеров ВХ – винилтриэтиоксисилен.

Таким образом, ДВС при сополимеризации с ВХ образует полимерные продукты с сетчатой структурой, способные к более глубокой спшивке за счет реакций групп $\equiv\text{Si}-\text{OR}$.

Поступила в редакцию
22 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин, В. А. Виноградов, Успехи химии, 27, 1221, 1958.
2. К. А. Андрианов, Успехи химии, 27, 1257, 1958.
3. И. Бонно, Успехи химии, 34, 850, 1965.
4. B. R. Thompson, J. Polymer Sci., 19, 373, 1953.
5. R. M. Pike, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 22, 54, 1956.
6. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Bunhen, Industr. and Engng Chem., 45, 367, 1953.
7. Ю. А. Сангалов, И. И. Горбачевская, А. А. Царева, И. Б. Котляр, Высокомолек. соед., 14, 406, 1972.
8. К. А. Андрианов, Л. А. Гаврикова, Б. Ф. Родионова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1968, 1786.
9. D. T. Hard, G. F. Roedel, Industr. and Engng Chem., 40, 2078, 1948.
10. R. Hagel, H. W. Post, J. Organ. Chem., 16, 1968, 1951.
11. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
12. D. Mangaraj, Makromolek. Chem., 65, 29, 1963.
13. И. И. Вишняков, Высокомолек. соед., 7, 239, 1965.
14. В. А. Балакирская, Б. П. Штаркман, Пласт. массы, 1963, № 4, 63.
15. R. H. Wiley, E. E. Sale, J. Polym. Sci., 42, 491, 1960.
16. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
17. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1958.
18. W. R. Moore, R. J. Hutchinson, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2619, 1964.

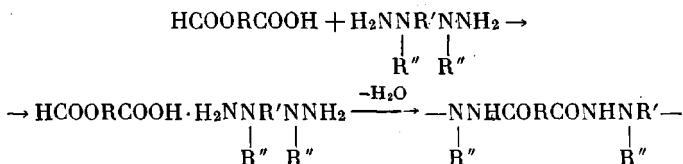
УДК 541.64 : 547.298

ПОЛИГИДРАЗИДЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИГИДРАЗИНОВ

**Г. С. Гольдин, С. Н. Цюмо, Т. В. Щекина,
Н. С. Федотов**

Цель данной работы – изучение возможности получения полигидразидов взаимодействием N',N"-диалкилалкиленгидразинов с органическими и кремнийорганическими дикарбоновыми кислотами.

Реакцию осуществляли прибавлением дигидразина к эквимольному количеству дикарбоновых кислот или силоксандикарбоновых кислот с последующим нагреванием образующейся соли



Полученные полимеры представляют собой либо аморфные порошки, либо густые смолы. Из табл. 1 следует, что на свойства полигидразидов оказывают влияние как величина углеводородного мостика и боковых радикалов в исходных дигидразинах, так и величина углеводородного мостика между карбоксильными группами исходных кислот.

Таблица 1

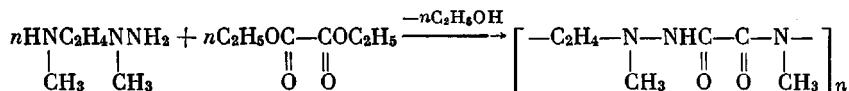
Свойства полигидразидов $[-N(R'')NHCONHN(R'')R'-]_n$

Обозначение полимера	R	R'	R''	Выход, %	T. пл., °C	η_{sp} 0,5%-ного раствора в м-крезоле, 20°
I	—	C_2H_4	CH_3	72	212—215	0,102
II	—	C_2H_4	C_2H_5	70	70—74	0,074
III	—	C_3H_6	CH_3	69,5	105—111	0,055
IV	C_2H_4	C_2H_4	C_2H_5	54	Смола	0,058
V	C_2H_8	C_2H_4	CH_3	48	»	0,065
VI	C_4H_8	C_2H_4	C_2H_5	42	»	0,047
VII	C_8H_{16} $(CH_3)_2$	$(CH_3)_2$	C_2H_4	34	»	0,055
VIII	C_3H_6SiO $(CH_2)_2$	SiC_3H_6 $(CH_3)_2$	C_2H_4	И	72	»
IX	C_3H_6SiO	SiC_3H_6	C_2H_4	CH_3	68	»
						0,064

Установлено также, что при поликонденсации диалкилалкиленгидразинов с диэтиловыми эфирами дикарбоновых кислот могут быть получены полигидразиды аналогичного строения. Синтез осуществляли смешением эквимольных количеств исходных компонентов в ДМФА с последующим кипячением в токе сухого азота.

Следует отметить, что реакция N,N'-диалкилалкиленгидразинов с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты проходит быстро при комнатной температуре с образованием порошкообразных полигидразидов (табл. 1). Однако с эфирами других дикарбоновых кислот поликонденсация гидразинов проходит при 80—150°.

Нами также синтезированы полимеры на основе N,N'-диметилэтиленаминогидразина и диэтилового эфира щавелевой кислоты. В результате реакции был выделен порошкообразный полиамидогидразид, температура плавления которого оказалась равной 65—73°, удельная вязкость 0,5%-ного раствора в ДМФА составила 0,068



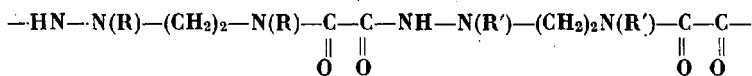
Аналогично проходит реакция этого аминогидразина с кремнийорганической кислотой.

Смешанные полигидразиды были получены при нагревании смеси, состоящей из равных количеств N,N'-диметилэтиленгидразина и N,N'-диэтилэтиленгидразина, с эквимольным количеством диэтилового эфира щавелевой кислоты. Полигидразид X имеет т. пл. 160—165°, которая лежит между температурой плавления полигидразида, синтезированного из диэтилового эфира щавелевой кислоты и N,N'-диметилэтиленгидразина (I), и полимера на основе N,N'-диэтилэтиленгидразина и того же эфира (II). Кроме того, смешанные полигидразиды были получены, используя смеси N,N'-диметилэтиленаминогидразина с N,N'-диалкилэтиленгидразинами и диэтиловым эфиром щавелевой кислоты (сополимеры XI и XII, табл. 2).

Строение синтезированных полигидразидов подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами. В ИК-спектрах полигидразидов имеется поглощение в области 1680—1660 cm^{-1} , характеризующее группы C=O, 3220—3210 и 1580 cm^{-1} , соответствующее группам NH. В ИК-спектрах полигидразидов VI и VII, кроме того, присутствует поглощение в области

Таблица 2

Свойства смешанных полигидразидов



Обозначение полимера	R	R'	Выход, %	T. пл., °C	$\eta_{\text{уд}}$ 0,5%-ного раствора в м-крезоле, 20°
X	CH ₃	C ₂ H ₅	68	160—165	0,071
XI	CH ₃	CH ₃	65	78—83	0,080
XII	C ₂ H ₅	CH ₃	63	43—52	0,067

1080 cm^{-1} , обусловленное колебаниями групп $-\text{Si--O--Si--}$, и 1270 cm^{-1} групп Si--CH_3 .

Дериватографические исследования показали, что кремнийорганические полигидразиды теряют 10% веса при 230—250°, в то время как полисилоксанамиодигидразиды — при 210°.

Синтезированные полисилоксангидразиды обладают пленкообразующими свойствами.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. N',N''-Диметилэтиленидигидразин получали по методу [1] и очищали перегонкой на колонке в вакууме.

Силоксандинкарбоновые кислоты синтезировали по методу [2].

Соли дигидразина и дикарбоновых кислот получали прибавлением к раствору 0,05 моля кислоты в 100 мл абсолютного этилового спирта при перемешивании 0,05 моля дигидразина. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из бензола и сушили в вакууме при 80—85° в течение нескольких часов.

Температуры плавления солей N',N''-диметилэтиленидигидразина и щевелевой, малоновой, адипиновой, себациновой кислот составляли 184—185, 142—143, 133—133,5 и 122—123° соответственно, выход 80—85%.

Соли дигидразина и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(карбоксипропил)дисилоксана получали добавлением к раствору 0,1 моля кремнийорганической кислоты в 250 мл эфира при перемешивании 0,1 моля дигидразина. Образовавшийся белый кристаллический осадок перекристаллизовывали из бензола и сушили в вакууме в токе азота в течение 4 час., температуры плавления солей 1,1,3,3-тетраметил-1,3-бис-(карбоксипропил)-дисилоксана и этилендигидразина и N',N''-диметилэтиленидигидразина составляли 97—98 и 63—63,5° соответственно, выход 80—82%.

Получение полигидразидов и полисилоксангидразидов. В термостойкий реактор, снабженный вводом для сухого азота и термометром, помещали 0,05 г соли дигидразина и нагревали до температуры на 30—40° выше их температуры плавления в вакууме 3—5 тор в течение 5—6 час. Образовавшийся белый порошкообразный полимер переосаждали из спиртового раствора серным или петролейным эфиром. После сушки при 50—70°/2 тор синтезированные полимеры подвергали исследованию.

Синтез полигидразидов из дигидразинов и эфиров дикарбоновых кислот. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 0,1 г диэтилового эфира дикарбоновой кислоты в диметилформамиде, затем при перемешивании добавляли 0,1 г дигидразина в том же растворителе. Реакционную смесь (кроме реакций с эфирами щевелевой кислоты) нагревали в токе сухого азота. Время реакции изменяли от 12 до 45 час., концентрация исходных компонентов 0,25 моль/л. После частичного упаривания растворителя полимер осаждали эфиром, сушили при 80—90°/2 тор. Полиамиодигидразид щевелевой кислоты и силоксандинкарбоновой кислоты получен по вышеописанной методике. Выход 80%.

Поступила в редакцию
10 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

- Y. N. Hogsett, V. E. Matthews, Пат. США 3365338, 1963; Chem. Abstrs, 68, 70805, 1968.
- Н. С. Федотов, И. Г. Рыбалка, В. Ф. Миронов, В. П. Козюков, В. Г. Шелудяков, Ж. общ. химии, 39, 2011, 1969.