

венного различия в изменении оптической плотности для полизифиуретанов на основе ПОПГ-600 и -3000 нет, хотя скорости поглощения кислорода для них различаются в 2,5 раза. Следовательно, замедление поглощения кислорода происходит не из-за экранирующего действия окрашенных продуктов деструкции, а за счет взаимодействия уретановых групп с гидроперекисями.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
13 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, В. К. Беляков, Пласт. массы, 1966, № 20.
2. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева, Высокомолек. соед., А14, 809, 1972.
3. О. Г. Тараканов, Л. Н. Кондратьева, Высокомолек. соед., А13, 568, 1971.
4. H. C. Beachell, J. L. Chang, J. Polymer Sci., B10, 520, 1972.

УДК 541.64 : 547 (234 + 556)

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИГИДРАЗОНОВ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИГИДРАЗИНОВ

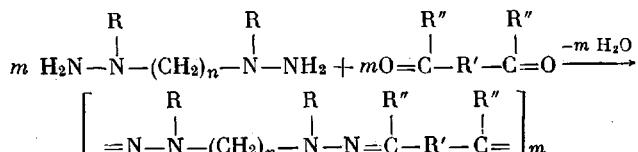
Г. С. Гольдин, С. Н. Цюмо

Впервые конденсацию ароматических дигидразинов с дикетонами изучал Браун [1], однако ему не удалось получить высокомолекулярные соединения, выделены были лишь продукты конденсации одной молекулы дигидразина и двух молекул дикетона. Позднее Коршак с сотр. получил полигидразоны взаимодействием дифенилендигидразина, неалкилированных дигидразинов и дигидразидов дикарбоновых кислот с диальдегидами, дикетонами и бис-(β -дикетонами) [2—7].

Настоящая работа посвящена изучению возможности получения полигидразонов на основе N', N"-диалкилалкилендигидразинов, ставших доступными лишь в последнее время [8]. В наших исследованиях из карбонильных соединений были использованы глиоксаль, диацетил, ацетилацетон и ацетонилацетон.

Поликонденсацию проводили при эквимольном соотношении N', N"-диалкилалкилендигидразинов и диальдегида или дикетонов в растворах воды, спирта и уксусной кислоты. Реакцию проводили при температуре 40—100°. Полимер после частичного удаления растворителя осаждали из раствора петролейным эфиром.

При взаимодействии N', N"-диалкилалкилендигидразинов с глиоксалем и дикетонами были получены полигидразоны



($n = 2, 3$; R = CH₃, C₂H₅; R' = —, CH₂, C₂H₄; R'' = H, CH₃)

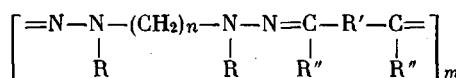
Следует отметить, что при конденсации N', N"-диалкилалкилендигидразинов с дикетонами наряду с полимерными соединениями образуется заметное количество низкомолекулярных соединений. Так, в реакциях дигидразинов с диацетилом и ацетонилацетоном получены циклические дигидразоны — 1, 3, 4, 6-тетраметил-1, 2, 5, 6-тетраазациклооктадиен-2, 4 и 1, 3, 6, 8-тетраметил-1, 2, 7, 8-тетраазациклокадиен-2, 6 соответственно.

но. При взаимодействии N' , N'' -диалкилэтилендигидразинов с ацетилацетоном был выделен продукт присоединения одной молекулы дигидразина к дикетону, имеющий кетоэнгидразинную хелатную структуру с внутримолекулярной водородной связью. Строение моногидразона N' , N'' -диалкилэтилендигидразина и ацетилацетона подобно строению продукта реакции N' , N'' -диалкилгидразинов с тем же β -дикетоном [9].

Строение полигидразонов было подтверждено данными элементного и ИК-спектрального анализа. ИК-спектры полигидразонов показали наличие полос поглощения в области $1615-1600\text{ cm}^{-1}$, характерных для группы $C=N$, и отсутствие поглощения в областях $1700-1650$ и $3300-3200\text{ cm}^{-1}$ (группы $C=O$ и NH_2 исходных соединений).

Полигидразоны N' , N'' -диалкилалкилендигидразинов — либо порошкообразные соединения (полимеры, полученные на основе глиоксала и диацетила), либо смолообразные продукты. Свойства синтезированных полигидразонов представлены в таблице.

Свойства полигидразонов



n	R	R'	R''	Выход, %	Т. размягч., °C	η_{ud} 0,5%-ного раствора в <i>m</i> -крезоле, 20°	Температура начала разложения, °C	N, %	
								найдено	вычислено
2	CH ₃	—	H	82	152—156	0,22	240	39,61	39,95
2	CH ₃	—	CH ₃	37	125—130	0,18	220	33,74	33,29
2	CH ₃	CH ₂	CH ₃	64	Смола	0,12	215	31,22	30,7—
2	CH ₃	C ₂ H ₄	CH ₃	58	»	0,09	180	28,01	28,53
3	C ₂ H ₅	CH ₂	CH ₃	22	»	0,05	—	26,15	26,62
3	CH ₃	CH ₂	CH ₃	31	»	0,08	190	29,18	28,53
3	C ₂ H ₅	CH ₂	CH ₃	10	»	0,05	—	25,43	24,97

Взаимодействие N' , N'' -диметилэтилендигидразина с глиоксалем. К раствору 0,1 моля дигидразина в уксусной кислоте при перемешивании добавляли 0,1 моля полигидрата глиоксала, растворенного в 30 мл диметилформамида. Смесь выдерживали в течение 4 час. при 70° . Из раствора выпадал белый осадок, который отфильтровывали, тщательно промывали холодным ДМФА и сушили при 100° .

Реакция N' , N'' -диметилэтилендигидразина с диацетилом. Смесь из 0,2 моля дигидразина, 0,2 моля диацетила и этилового спирта (в присутствии уксусной кислоты) нагревали в колбе с обратным холодильником в течение 12 час., затем отгоняли спирт и низкомолекулярные продукты реакции, а образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из бензола. Получен 1,3,4,6-тетраметил-1,2,5,6-тетраазациклооктадиен-2,4 с т. пл. $82-83^\circ$; молекулярный вес, определенный в бензole, равен 160 (вычисленный — 168). Найдено, %: C 57,38; H 9,37; N 32,82. $C_8H_{16}N_4$. Вычислено, %: C 57,11; H 9,59; N 33,30.

Полученную легкоподвижную смолу отфильтровывали, сушили при $80^\circ/5\text{ torr}$ в токе сухого азота, а затем переосаждали из ДМФА петролейным эфиром. После нескольких суток смола затвердевала и имела т. размягч. $125-130^\circ$.

Конденсация N' , N'' -диалкилалкилендигидразинов с ацетилацетоном и ацетонил-ацетоном. К 0,2 моля дигидразина, растворенного в 200 мл 75%-ного этилового спирта и 20 мл уксусной кислоты, добавляли 0,2 моля ацетилацетона в этиловом спирте, реакционную массу нагревали и выдерживали в токе сухого азота в течение нескольких часов при 70° . После удаления растворителя и низкомолекулярных продуктов образовавшийся полигидразон переосаждали из раствора в диметилацетамиде эфиром и сушили в вакууме при 70° . Свойства полигидразонов представлены в таблице.

Аналогично получен полигидразон ацетонилацетона.

Поступила в редакцию
15 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Braun, Ber., 41, 2148, 2169, 1908.
2. B. B. Коршак, Е. А. Пожильцова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 412.
3. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, Докл. АН СССР, 149, 602, 1963.
4. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Высокомолек. соед., 6, 1078, 1964.
5. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Т. Я. Смирнова, Высокомолек. соед., 6, 1196, 1964.
6. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, J. Polymer Sci., A3, 2425, 1965.
7. B. B. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, В. Е. Шеина, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1282.
8. Г. С. Гольдин, С. Г. Федоров, С. Н. Циомо, А. Г. Кучер, Ж. органич. химии, 19, 1728, 1974.
9. Н. А. Домнин, С. И. Якимович, Ж. общ. химии, 34, 2467, 1964.

УДК 541.64 : 532.78 : 539.3

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ И АДГЕЗИЮ ПЕНТАПЛАСТОВЫХ ПЛЕНОК

Н. И. Егоренков, А. И. Егоренков

3,3-Бис-(хлорметил)оксациклобутан (пентапласт) является полимером, обладающим малой скоростью кристаллизации. Температура стеклования T_g пентапласта составляет $285,5^\circ\text{K}$ [1]. Вследствие этих особенностей выбор режимов термообработки во многом определяет механические свойства изделий из пентапласта.

Цель данной работы — изучение кристаллизации пентапласта и влияние кристаллизационных процессов на его адгезионные и когезионные свойства.

В экспериментах использовали пленки толщиной 50 $\mu\text{м}$, полученные из порошкообразного промышленно-стабилизированного диафеном НН пентапласта марки А прессованием при 483°K (время прессования 300 сек.). Прессование осуществляли между пленками политетрафторэтилена (ПТФЭ) и алюминиевыми фольгами марки А99 толщиной 50 $\mu\text{м}$, обезжиренными этиловым спиртом. Алюминиевую фольгу предварительно подвергали механической очистке по методике [2]. Для получения аморфных пентапластовых пленок образцы охлаждали погружением в воду с температурой 290°K . Дополнительную термообработку осуществляли в термощкафу ТС-80 с точностью регулирования температуры $\pm 0,1^\circ$. Кристаллизацию пленок контролировали методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20 и поляризационным методом на микроскопе МИН-8. Спектр записывали в узкой области волновых чисел $1320-1420 \text{ см}^{-1}$, в которой расположены полосы поглощения, соответствующие аморфной (1367 см^{-1}) и кристаллической (1382 см^{-1}) структурам пентапласта. Время записи ИК-спектра составляло 10—15 сек. Степень кристалличности K оценивали по методике [3]. Вследствие близкого расположения циклов с поглощением на 1367 и 1382 см^{-1} для определения интенсивности полосы 1367 см^{-1} использовали метод деления спектра [4]. В качестве характеристики когезионных (объемных) свойств пленок использовали микротвердость H , определяемую на приборе ПМТ-3 (нагрузка — 0,1 и 0,01 μ , время погружения 30 сек., измерение диагонали отпечатка проводили через 10—15 сек. после снятия нагрузки). Для измерения микротвердости использовали образцы толщиной 200 $\mu\text{м}$, представляющие собой четыре пленки пентапласта толщиной по 50 $\mu\text{м}$. Адгезию оценивали отслаиванием подложки (пленка, фольга) от слоя полимера под углом 180° со скоростью $\sim 2,5 \text{ мм/сек}$ и характеризовали напряжением отслаивания ($\text{кн}/\text{м}$).

Из рис. 1 видно, что адгезия аморфного и закристаллизованного пентапласта к ПТФЭ незначительна, что может быть связано с несмачиваемостью ПТФЭ расплавом пентапласта. Адгезия аморфного пентапласта к алюминию является высокой (более 4 $\text{кн}/\text{м}$), но в процессе кристаллизации уменьшается до 0,9—1,0 $\text{кн}/\text{м}$. Кинетические кривые кристаллизации и адгезии к алюминию практически одновременно выходят на участок насыщения. Микротвердость пентапластовых пленок на стадии, когда происходит ин-