УДК 541.64 : 547(234+556) : 546.171.5

ВЛИЯНИЕ ГИДРАЗИНА И ДИГИДРАЗИДОВ КИСЛОТ НА РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Асрар Дж., Коршак В. В., Федотова О. Я., Брысин Ю. П., Сиверцева О. И., Смирнова Т. А.

Известно, что некоторые химические вещества могут оказывать каталитическое действие на процессы поликонденсации. В качестве катализаторов полиэтерификации предложено использовать вещества кислого, щелочного и нейтрального характера [1]: минеральные кислоты, окислы свинца, гидроокиси калия, лития [2], хлористый цинк [3], сульфамиды [4], органические и неорганические перекиси [5], ароматические сульфокислоты [2].

Однако указанные катализаторы не нашли широкого применения в промышленности в связи с тем, что большинство из них вызывает побоч-

Рис. 1. Изменение во времени степени завершенности поликонденсации (1/1—p) при 170°

2—5 — 5 мол.% диэтиленгликоля заменено гидразином (2), дигидразидами щавелевой (3), пимелиновой (4) и себациновой кислот (5); 1 — без модификатора

Рис. 2. Зависимость константы скорости поликонденсации от содержания дигидразидов щавелевой (а), себациновой кислоты (б): 1 — 160, 2 — 170, 3 — 180, 4 — 200°

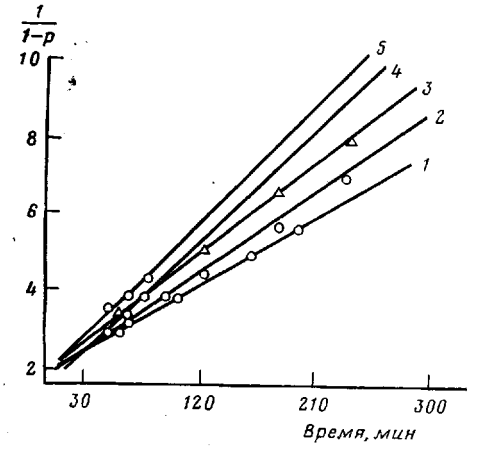


Рис. 1

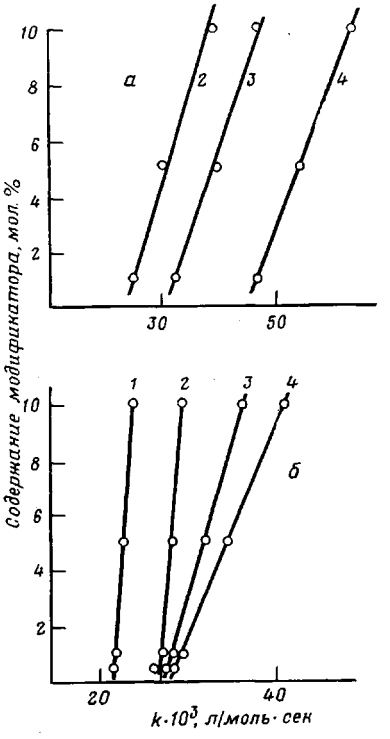


Рис. 2

ные реакции и ухудшает свойства полиэфиров. В последнее время уделяется большое внимание изучению каталитического действия на реакцию полиэтерификации первичных [6], вторичных [7] и третичных аминов [8], а также амидов кислот [9].

В настоящей работе в качестве каталитических добавок в реакции полиэтерификации были использованы гидразиды и дигидразиды кислот. Известно, что гидразин и его замещенные являются эффективными модификаторами различных полимеров [10], в том числе полиэфиров. Как результат модифицирующего действия отмечено повышение теплостойкости. Для изучения характера влияния гидразина и его производных на скорость полиэтерификации, в частности образования ненасыщенных по-

лиэфиров, нами были проведены кинетические исследования реакции диэтиленгликоля, малеинового ангидрида и себациновой кислоты в присутствии указанных веществ.

При поликонденсации от 1 до 10 мол.% диэтиленгликоля заменяли гидразином, дигидразидами щавелевой, пимелиновой и себациновой кислот. Кинетику реакции изучали по изменению кислотного числа. На основании полученных данных рассчитывали изменение во времени степени завершенности реакции $1/1-p$ (рис. 1).

Кинетические данные реакции этерификации в присутствии гидразина и дигидразидов кислот

Модифицирующий компонент	Содержание модифицирующего компонента, мол.%	Константы скорости ($k \cdot 10^3$, *л/моль·сек*) при температуре			Энергия активации, *ккал/моль*
		170°	180°	200°	
–	–	20,4	22,8	40,6	12,3
Гидразингидрат	1	22,2	35,8	40,0	11,4
	5	32,2	41,8	44,0	10,2
	10	33,7	44,4	52,2	9,8
Дигидразид щавелевой кислоты	1	26,5	33,3	49,4	8,4
	5	32,2	40,9	54,7	7,5
	10	41,4	42,6	59,3	5,9
Дигидразид пимелиновой кислоты	1	25,6	28,0	51,7	9,7
	5	28,6	30,8	53,3	8,2
	10	30,4	32,6	56,0	7,4
Дигидразид себациновой кислоты	1	24,0	26,8	61,0	11,4
	5	26,6	28,8	68,9	9,9
	10	33,8	37,8	75,0	98,7

Величина $1/1-p$ изменяется во времени линейно; это показывает, что поликонденсация как в присутствии гидразина и его производных так и без добавок подчиняется закономерностям реакции второго порядка. Уже при замене 5 мол.% диэтиленгликоля гидразином или дигидразидами реакция существенно ускоряется, при этом наблюдается зависимость каталитической активности от длины радикала в кислоте. Константы скорости и энергия активации полиэтерификации в присутствии различных количеств производных гидразина при 170, 180 и 200° приведены в таблице.

Из полученных данных следует, что наиболее реакционноспособной добавкой в исследованном интервале концентраций при 170 и 180° является дигидразид щавелевой кислоты. При 200°, наоборот, наиболее эффективным оказывается дигидразид себациновой кислоты. Гидразин-гидрат менее активен, чем его производные, что можно, по-видимому, связать с наличием в его составе молекул воды.

Влияние количества дигидразидов щавелевой и себациновой кислот на скорость полиэтерификации показано на рис. 2, из которого видно, что замена 0,1—10 мол.% диэтиленгликоля дигидразидами ускоряет реакцию. При увеличении количества используемого дигидразида наблюдается понижение молекулярной массы.

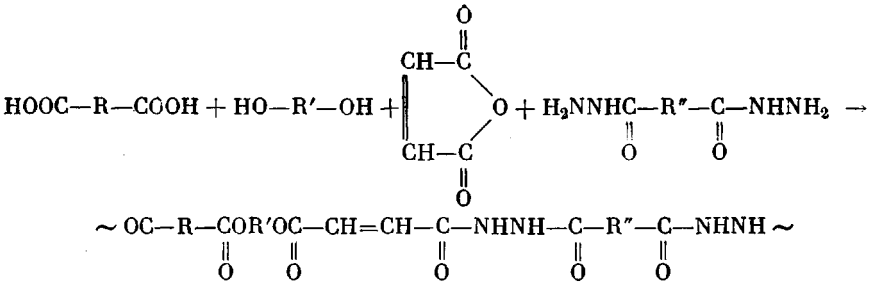
Полученные экспериментальные данные показывают, что алифатические дигидразиды являются эффективными ускорителями полиэтерификации: продолжительность синтеза полидиэтиленгликоль-малеинат-себацината сокращается в 2—6 раз.

На ИК-спектрах синтезированных полиэфиров были обнаружены полосы поглощения в области 1650 $см^{-1}$, характерные для гидразидной связи.

В ИК-спектрах продуктов полиэтерификации, полученных с 10 и более мол.% дигидразидов, обнаружено понижение интенсивности полосы погло-

щения групп HC=CH, по-видимому, вследствие структурирования по двойным связям, что согласуется с увеличивающимся значением вязкости реакционной массы и потерей растворимости в стироле при низких значениях кислотных чисел.

На основании полученных данных можно предположить, что реакция полиэтерификации в присутствии диангидридов протекает по следующей условной схеме:



Уменьшение интенсивности полосы поглощения группы HC=CH можно связать с реакцией полимеризации по двойным связям, инициированной присутствием гидразина или его производных [10].

Кинетические исследования проводили в расплаве при 170, 180 и 200° в атмосфере азота. Мольное соотношение диэтиленгликоля малеинового ангидрида и себациновой кислоты составляло 1,2 : 0,5 : 0,5. Проведено было несколько опытов, часть гликоля в которых (из расчета 1–10 мол.%) заменяли на гидразингидрат, дигидразид себациновой, пимелиновой и щавелевой кислот. Синтез заканчивали при кислотном числе 32–40 *мг* КОН/*г*.

Кинетику поликонденсации изучали по изменению концентрации карбоксильных групп путем потенциометрического титрования. По полученным данным рассчитывали константы скорости реакции; энергию активации определяли графически.

Дигидразиды были получены взаимодействием диметиловых эфиров дикарбоновых кислот и гидразингидрата по известным методикам [11].

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

Поступила в редакцию 9 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова,* Равновесная поликонденсация, «Наука», 1968.
2. *E. F. Izard,* J. Polymer Sci., *9*, 35, 1952.
3. *I. Infieta, J. Tontanjanes,* Ann. Real. Soc. esponola, *B*, 1953, № 6, 431.
4. *W. H. S. Ruegerberg,* Пат. США 3008928, 1961; РЖХим, 1963, 1, Т-143.
5. *I. Messberger, A. Chalupna,* Чехослов. пат. 89986, 1959; РЖХим, 1961, 19, Т-152.
6. *G. Foder,* Szerves Kemia, Budapest, 1960, стр. 630.
7. *В. К. Скубин, Д. Ф. Кутепов, А. Д. Валгин, Б. Я. Ерышев,* Высокомолек. соед., *Б12*, 171, 1970.
8. *R. E. Wilfond,* J. Polymer Sci., *54*, 385, 1961.
9. *Ю. П. Брысин, О. Я. Федотова, Б. П. Яценко, Т. А. Смирнова, Л. С. Мазепова,* Пласт. массы, 1977, № 6, 71.
10. *А. П. Греков, С. А. Сухорукова,* Полимеры на основе гидразина, «Наукова думка», 1976.
11. *М. И. Штильман, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников,* Высокомолек. соед., *А10*, 283, 1968.