

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Семенова, Н. П. Окромчедлидзе, А. Б. Раскина, А. В. Волохина, Препринты Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, 1974, № 4, стр. 25.
2. А. Т. Калашник, Н. П. Паникарова, Е. В. Довбий, Г. В. Кожина, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 2747, 1977.
3. Б. Ки, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966, стр. 305.
4. А. В. Волохина, И. Ф. Худошев, Б. А. Батикьян, А. С. Семенова, Р. С. Иванова, Ю. А. Толкачев, Е. П. Краснов, Химич. волокна, 1975, № 5, 14.
5. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, В. Н. Кузьмин, А. С. Семенова, А. В. Волохина, Высокомолек. соед., А17, 2080, 1975.
6. А. Т. Калашник, А. В. Волохина, А. С. Семенова, Л. К. Кузнецова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1977, № 4, 51.

УДК 541.64:542.954

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИ-1-АЦИЛСЕМИКАРБАЗИДОВ

**Федотова О. Я., Хасбани Ф., Асрар Дж.,  
Федотова З. С.**

Поли-1-ацилсемикарбазиды получают взаимодействием дигидразидов дикарбоновых кислот и дизоцианатов. Обычно это термопластичные полимеры с пониженной растворимостью в органических растворителях [1–4]. Представляет интерес синтез ненасыщенных представителей этого класса соединений, способных структурироваться при повышенных тем-

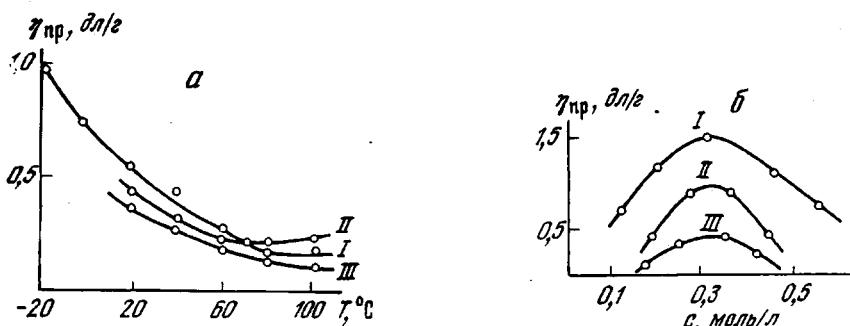


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{sp}$  от температуры реакции (а) и концентрации исходных веществ (б) при синтезе полимеров I–III

peratureах по двойным связям, или сополимеризоваться с ненасыщенными мономерами.

В качестве ненасыщенных компонентов в настоящей работе использованы дигидразид 6-додецен-1,12-дикарбоновой кислоты, имеющий в структуре одну двойную связь, и дигидразид 10-гексадекадиен-1,16-дикарбоновой, содержащий две двойные связи.

Нами синтезированы и описаны поли-1-ацилсемикарбазиды на основе 4,4'-дизоцианатдифенилметана и дигидразидов кислот себациновой (полимер I), 6-додецен-1,12-дикарбоновой (полимер II) и 6,10-гексадекадиен-1,16-дикарбоновой (полимер III). Реакция дигидразидов кислот с дизоцианатом протекает с высокой скоростью; в течение 2 час. она завершается полностью, причем наиболее высокомолекулярные полимеры образуются в ДМФ при температуре от 20 до  $-20^{\circ}$  (рис. 1, а).

На приведенную вязкость полимеров оказывает влияние также концентрация используемых растворов (рис. 1, б).

Кривая зависимости  $\eta_{sp}$  от концентрации носит экстремальный характер, связанный, по-видимому, с повышением жесткости макромолекул по мере их роста и затруднением контакта концевых групп при быстронастающей вязкости раствора.

Следует отметить, что полученные полимеры с трудом растворимы в ДМФ, в фосфорной и серной кислотах, причем значения  $\eta_{sp}$  в ДМФ ниже, чем в кислотах, что обусловлено, видимо, солеобразованием.

Кинетические закономерности были изучены на примере реакции дигидразида себациновой кислоты с 4,4'-диизоцианатдифенилметаном, причем была показана возможность изучения реакции в ДМФ потенциометрическим титрованием добавленного к пробе диэтиламина раствором HCl в гликолевой смеси. Процесс подчиняется закономерностям реакции второго порядка (рис. 2). Ниже приведены значения констант скорости реакции дигидразида себациновой кислоты с 4,4'-диизоцианатдифенилметаном

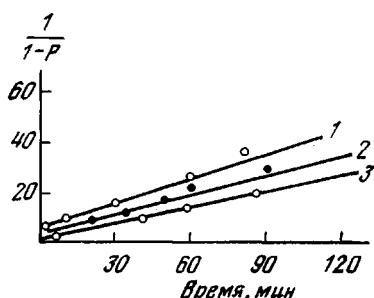


Рис. 2. Зависимость  $1/(1-P)$  от времени при температурах: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 15°

этиламина раствором HCl в гликолевой смеси. Процесс подчиняется закономерностям реакции второго порядка (рис. 2). Ниже приведены значения констант скорости реакции дигидразида себациновой кислоты с 4,4'-диизоцианатдифенилметаном

T, °C	0	-5	-15
$k \cdot 10^3, \text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	4,97	4,38	3,39

Энергия активации составляет 3,78 ккал/моль.

Как видно, реакционная способность дигидразида себациновой кислоты близка к реакционной способности ароматических диаминов [5].

Термомеханические кривые (рис. 3, а) полиацисемикарбазидов обнаруживают большую гибкость полимеров на основе ненасыщенных кислот по сравнению с полисебацсемикарбазидом, что следует связать с большей длиной радикала и наличием двойных связей.

Результаты динамического ТГА (рис. 3, б) показывают, что синтезированные полимеры начинают разлагаться в интервале 200–230°.

На основании данных ТГА были рассчитаны энергии активации по методу Брайдо [6].

Полимер	I	II	III
Энергия активации деструкции в температурном интервале 200–230°, ккал/моль	31,6	22,0	16,8

Нами было показано [5], что при синтезе поликарбамидов реакцией диаминов с диизоцианатами существенное влияние на молекулярную массу оказывают условия синтеза, в частности избыток диизоцианата и последующая обработка реакционной смеси водяным паром или водой. При этом происходит омыление изоцианатных концевых групп до аминных и реакция последних с избытком диизоцианата. В результате образуется смешанная полимочевина более высокой молекулярной массы. Нам представлялось интересным проследить эту закономерность на реакции использованных дигидразидов с дифенилметандиизоцианатом и, в частности, на реакции дигидразида себациновой кислоты.

Реакцию проводили в растворе в ДМФ 10–15%-ной концентрации при 20° в течение 2 час, с последующей обработкой водяным паром или водой. В результате были получены поли-1-ацилсемикарбазиды, в которых ИК-

спектральным анализом обнаружены полосы поглощения мочевинных групп.

Зависимость  $\eta_{\text{пр}}$  растворов полимеров в ДМФ от соотношения компонентов носит линейный характер. Некоторые свойства этих поли-1-ацилсемикарбазидов приведены в таблице.

Дигидразиды себациновой, 6-додецен-1,12-дикарбоновой и 6,10-гексадекадиен-1,6-дикарбоновой кислот были получены взаимодействием диметиловых эфиров дикарбоновых кислот по известной методике с гидразингидратом [1]. Они имели константы, описанные в работах [2, 3].

4,4'-Дизоцианатдифенилметан очищали двукратным плавлением и фильтрацией.

**Синтез полимеров.** В трехгорловую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капилляром для ввода азота, помещали раствор дигидразида кислоты в ДМФ и к нему при перемешивании добав-

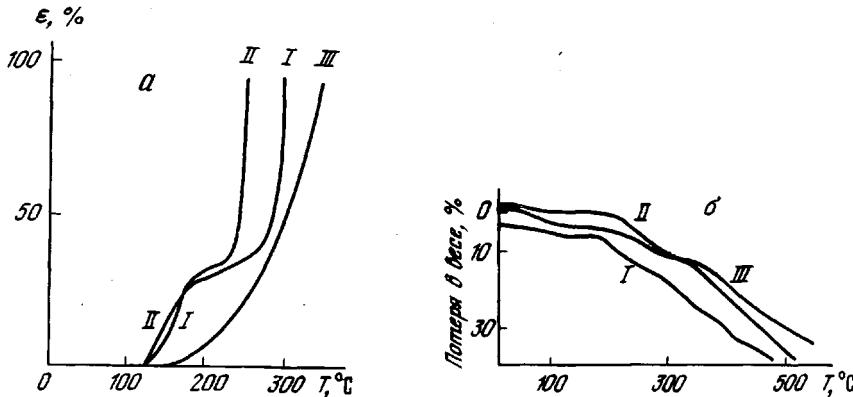


Рис. 3. Термомеханические кривые (а) и кривые ТГА (б) поли-1-ацилсемикарбазидов I–III

ляли раствор дизоцианата при комнатной температуре. Полимеры высаждали из раствора либо водой, либо обработкой водяным паром, отфильтровывали, промывали горячим ДМФ и высушивали в вакууме при 50–80°.

Кинетику реакции для 0,5%-ного раствора исследовали в ДМФ. Все опыты проведены при концентрации 0,2 моль/л.

Определение количества непрореагировавших изоцианатных и гидразидных групп производили потенциометрическим титрованием в неводной среде. В качестве последней применяли смесь, состоящую из этиленгликоля и бутилового спирта в со-

#### Зависимость некоторых свойств поли-1-ацилсемикарбазидов от соотношения исходных веществ

Мольное соотношение дигидразид : дизоцианат	Выход, %	Т. * размягч., °C	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$
1:1,1	92	273–275	0,26
1:1,2	93	274–275	0,32
1:1,3	93	273–277	0,37
1:1,5	95	274–277	0,55
1:1,7	96	275–278	0,66
1:2,0	97	290–295	0,7
1:1,2 **	97	285–290	0,7

\* По термомеханическим кривым.

\*\* Полимер получен обработкой олигомера водой, в остальных опытах — водяным паром.

отношении 1:1,2, насыщенной газообразным HCl до концентрации 0,16 н. К пробе добавляли избыток раствора диязиламина в хлорбензоле и титровали с помощью рН-метра 0,16 н. раствором HCl в гликолевой смеси. При наличии в пробе непрореагировавших изоцианатных групп на кривой потенциометрического титрования четко видны два скачка потенциала, соответствующие изоцианатной и гидразидной группам. Исходя из этого определяли изоцианатные группы по разности между количеством 0,16 н. HCl, пошедшем на титрование контрольной пробы с диязиламином, и

количество 0,16 н. HCl, пошедшими на титрование избыточного диэтиламина в пробе, что соответствует первому скачку потенциала. Содержание гидразидных групп определяли по второму скачку потенциала.

Термомеханические кривые снимали на приборе Цетлина с постоянно приложенной нагрузкой 3,3 кГ/см<sup>2</sup> и при скорости нагревания 100 град/час. ТГА проводили на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 6 град/мин.

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

Поступила в редакцию  
5 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Campbell, V. S. Foldi, J. Appl. Polymer Sci., 2, 81, 1959.
2. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, Высокомолек. соед., A10, 283, 1968.
3. H. H. Faser, F. F. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 18, 1964.
4. М. И. Штильман, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A10, 2435, 1968.
5. О. Я. Федотова, Пласт. массы, 1970, № 12, 23.
6. V. Broido, J. Polymer Sci. 7, A-2, 1761, 1969.