

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПОЛИ-1-АЦИЛСЕМИКАРБАЗИДЫ

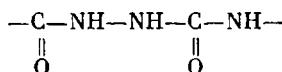
*Федотова О. Я., Миркинд Л. А., Прудков Б. М.,
Корниенко А. Г., Нечипоренко В. П., Тверитнева Л. И.*

Полимеры [1, 2] на основе высших ненасыщенных дикарбоновых кислот, образующихся в результате электрохимической аддитивной димеризации монометилового эфира адициновой кислоты и диенов [3], представляют как теоретический, так и практический интерес.

Особый интерес вызывают кислоты, образующиеся при взаимодействии монометилового эфира адициновой кислоты и пиперилена, рациональное использование которого весьма актуально.

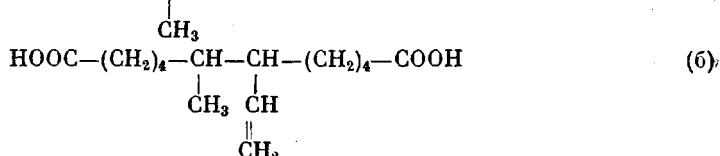
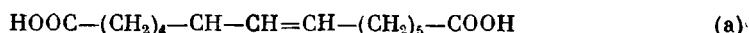
В настоящей работе описаны синтез и свойства поли-1-ацилсемикарбазидов на основе дигидразида 6-додецен-5-метил-1,12-дикарбоновой кислоты и гексаметилендиизоцианата (ГМДЦ) или 4,4-дифенил-метандиизоцианата (ДФМДЦ).

Реакция дигидразидов дикарбоновых кислот с диизоцианатами приводит, как известно, к образованию поли-1-ацилсемикарбазидов (ПАСК), содержащих повторяющуюся группировку [4]



Ряд таких полимеров на основе алифатических кислот от щавелевой до себациновой, ГМДЦ и 2,4-толуилендиизоцианата был описан нами ранее [5]. Описаны также ПАСК на основе дигидразидов ароматических дикарбоновых кислот и ароматических диизоцианатов [4, 5]. Полученные полимеры имели сравнительно невысокие $\eta_{sp} = 0,1 - 0,5$ дL/g и т.п. в пределах 115–250°.

Использованная в настоящей работе кислота представляла собой смесь двух изомеров 1,4- (а) и 1,2-аддуктов (б) монометиладипинатов и пиперилена в количествах соответственно 88 и 12 %



Наличие двойной связи предопределяет возможность модификации образующихся ПАСК как путем структурирования, так и полимераналогичного превращения.

Дигидразид (ДГ) 6-додецен-5-метил-1,12-дикарбоновой кислоты (C_{15}) получали добавлением спиртового раствора гидразингидрата к спиртовому раствору диметилового эфира кислоты C_{15} [5]. Осадок ДГ отфильтровывали и после высушивания при 60° перекристаллизовывали из водного спирта; выход 80%. ДГ растворим в ДМФ с 3% LiCl, нерастворим в органических растворителях; т. пл. 113–115°. После перекристаллизации из спирта найдено, %: С 60,30; Н 10,07; N 18,80. Вычислено, %: С 60,40; Н 10,07; N 18,79.

Дифенилметандиизоцианат очищали перекристаллизацией из гептана, т. пл. 41–42° (лит. данные 40°). Гексаметилендиизоцианат перегоняли в вакууме при 127°/1,33 Па; т. пл. 67°.

Взаимодействие ДГ с диизоцианатами осуществляли в растворе в ДМФ; реакция протекает при невысокой температуре.

Приведенную вязкость определяли в растворе LiCl в ДМФ (5 г/л) в вискозиметре Оствальда – Пинкевича при 20°.

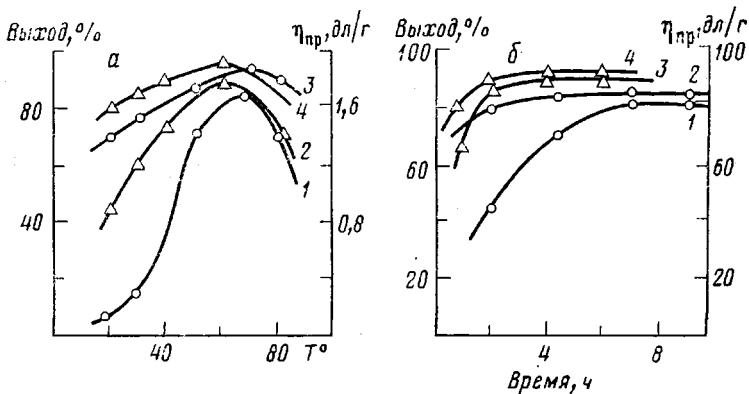


Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ (1, 2) и выхода ПАСК на основе С₁₅ (3, 4), ГМДЦ (1, 3) и ДФМДЦ (2, 4) от температуры (а) и продолжительности реакции (б)

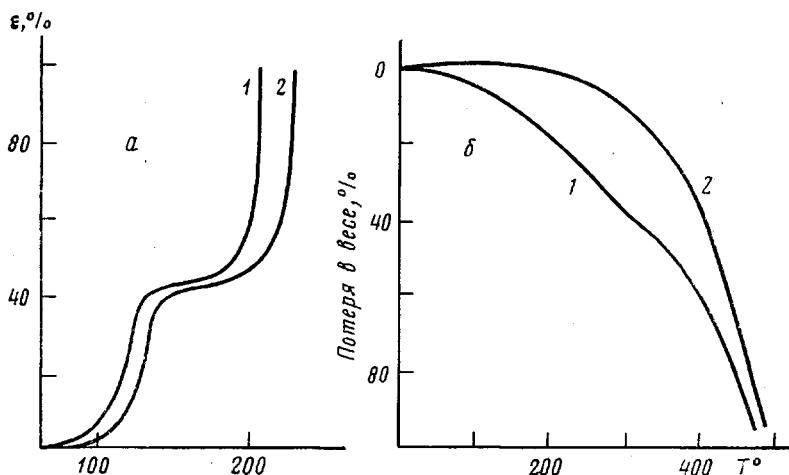


Рис. 2. Термомеханические кривые (а) и кривые ТГА (б) ПАСК-І (1) и ПАСК-ІІ (2)

Термомеханические кривые сняты на консистометре Хенпльера при нагрузке 0,05 МПа со скоростью нагревания 3 град/мин.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе при нагревании со скоростью 5 град/мин.

Результаты исследований представлены на рис. 1. При температурах выше 60° наблюдается падение значений η_{pr} , которое можно связать с возникновением и ускорением побочных деструктивных и обменных реакций с растворителем. Продолжительность реакции зависит от реакционной способности дизоцианатов; для реакции ДГ с ГМДЦ (ПАСК-І) оптимальное значение времени реакции составляет 7 ч, в то время как для ДГ с ДФМДЦ (ПАСК-ІІ) полимер с наибольшей η_{pr} образуется за 2 ч.

На ИК-спектрах полученных полимеров отчетливо видна полоса 1550 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям связей $-\text{NH}-$ семикарбазидных групп. Она присутствует в ИК-спектрах всех полимеров. Прослеживается также полоса 960 см⁻¹, характерная для колебаний С—Н при двойной связи. Наличие системы водородных связей подтверждается полосой поглощения в области 3300 см⁻¹. На ИК-спектрах ПАСК на основе ДФМДЦ прослеживаются полосы поглощения 1620 и 1720 см⁻¹, характерные для колебаний СН-связей в 1,4-замещенных бензолах.

Термомеханические кривые приведены на рис. 2, а. ПАСК-І, имеет температуру стеклования 115, а ПАСК-ІІ 125°; температуры течения соот-

ветственно 200 и 220°. Полимеры имеют четко выраженный интервал высокоэластичности протяженностью 80–100°.

Термогравиметрический анализ показал, что температура 10%-ных потерь для ПАСК-I составляет 175, а для ПАСК-II 290°.

Полученные полимеры нерастворимы в обычных органических растворителях, но хорошо растворимы в ДМФ с 3% LiCl, ДМАА, гексаметилфосфорамиде.

Пленки, полученные поливом из раствора, имеют физико-механические свойства, близкие к полиолефиновым. Разрывное напряжение неориентированных пленок 35–50 МПа; относительное удлинение 60–70%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федотова О. Я., Чернышова В. Г., Каменский И. В., Цейтлин Г. М., Фиошин М. Я., Камнева А. И., Миркинд Л. А., Салминь Л. А., Корниенко А. Г., Колесников Г. С., Штильман М. И. А. с. 211082 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1968, № 7, с. 77.
2. Федотова О. Я., Миркинд Л. А., Корниенко А. Г., Нечипоренко В. П., Зайцева О. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 26.
3. Фиошин М. Я., Камнева А. И., Миркинд Л. А., Салминь Л. А., Корниенко А. Г. Нефтехимия, 1962, т. 2, № 2, с. 557.
4. Campbell T. W., Foldi V. S., Farago J. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 2, № 5, p. 155.
5. Штильман М. И., Федотова О. Я., Колесников Г. С. Высокомолек. соед. А, 1988, т. 10, № 2, с. 283.

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

Поступила в редакцию
30.VI.1983

УДК 541.64:547.571

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *o*-ЦИАНБЕНЗАЛЬДЕГИДА

Дургариан А. А., Аракелян Р. А., Терлемезян Ж. Н.

Известно, что ароматические моноальдегиды не полимеризуются [1, 2], а ароматические нитрилы полимеризуются только при высоких температурах [3]. Фталевый альдегид имеет низкую предельную температуру полимеризации и полимеризуется при низких температурах с циклообразованием [4]. Полимеризация же ароматических *o*-цианальдегидов не исследована.

В данной работе впервые исследована полимеризация [5] и сополимеризация *o*-цианбензальдегида (ЦБА) анионным механизмом. Найдено, что ЦБА легко полимеризуется в ТГФ под действием комплексов лития и натрия с нафталином в интервале 0–50° (табл. 1). Полученный полимер не растворяется в ацетоне, бензоле, эфире, ТГФ, набухает в ДМФ, растворяется в хлороформе и в уксусной кислоте.

Таблица 1

Полимеризация ЦБА под действием 2 мол. % катализаторов

Количество ЦБА, г	Растворитель (мл)	Противоион	T°	Продолжительность реакции, ч	Превращение, %	Содержание N в полимере, %
1	ТГФ (8)	Na ⁺	50	26	65	10,3
1	ТГФ (8)	Na ⁺	10	27	92	10,6
1,45 *	ТГФ (12)	Na ⁺	8	43	86,3	10,3
0,49	ТГФ (4)	Li ⁺	19	68	46,8	10,2
0,58	ДМФ (3)	Li ⁺	0	23	6	–
0,90	ДМФ (5)	Li ⁺	50	7	0	–

* [Катализатор]=0,5 мол. %.