

УДК 547.46'054.21:678.762.3

ХИМИЯ

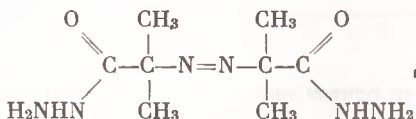
Ф. Р. ГРИЦЕНКО, Ю. Л. СПИРИН, В. К. ГРИЩЕНКО,
Г. И. КОЧЕТОВА

СИНТЕЗ АЗО-БИС-ИЗОБУТИРОГИДРАЗИДА И ОЛИГОДИЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ ГИДРАЗИДНЫМИ ГРУППАМИ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 3 VII 1973)

Инициаторы радикальной полимеризации, имеющие функциональные группы (ОН, СООН), позволяют получать при полимеризации винильных мономеров олигомеры с реакционноспособными концевыми группами (¹). Синтез инициаторов с другими функциональными группами расширяет возможности получения новых олигомеров и полимеров на их основе.

Нами синтезирован азо-бис-изобутирогидразид (АИГ)



который инициирует радикальную полимеризацию диеновых и винильных мономеров и позволяет получать олигомеры с концевыми гидразидными группами. АИГ получали 24-часовой обработкой диметилового эфира азо-бис-изомасляной кислоты (²) двухкратным избытком свежеперегнанного гидразингидрата в этиловом спирте при 20° (выход 87%), т. пл. 160–162° (разложение).

Найдено %: С 41,70; Н 7,75; N 35,70
C₈H₁₈N₆O₂. Вычислено %: С 41,74; Н 7,83; N 36,52

Содержание гидразидных групп определяли иодометрическим методом (³).

Найдено %: CONHNH₂ 49,70; вычислено %: CONHNH₂ 51,30

Наличие гидразидных групп подтверждали также спектрально по смещению полосы поглощения 1740 см⁻¹, характеризующей валентные колебания сложноэфирной группы в диметиловом эфире азо-бис-изомасляной кислоты, до 1670 см⁻¹ — полосы поглощения карбонильной группы в гидразидах и по полосам поглощения N—N-связей в области 3235 и 3340 см⁻¹ (³). АИГ хорошо растворяется в воде, спиртах, уксусной кислоте. Для константы скорости распада АИГ в метаноле, определенной по методу Тобольского (⁴), получено выражение

$$k_{\text{расп}} = 0,7 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-30400/RT) \text{ сек}^{-1}.$$

Синтезированный инициатор использовали для получения олигодиенов с концевыми гидразидными группами. Полимеризацию проводили в растворе и в эмульсии, ампулы заполняли в условиях высокого вакуума. Молекулярный вес и выход олигомера регулировали, изменяя соотношение концентраций мономера и инициатора (М, I), время и температуру процесса. Полученные данные по синтезу олигоизопрена с концевыми гидразидными группами приведены в табл. 1.

Молекулярный вес олигомеров определяли эбуллиоскопически в бензоле, содержание гидразидных групп — ацетилированием (⁵) и подтвер-

ждали и.-к. спектрами (рис. 1). Полученные олигомеры — бесцветные вязкие жидкости с плотностью 0,89 г/см³, n_D^{20} 1,5200, т. ст. —55°, хорошо растворимые в углеводородах, эфирах, CCl₄, CHCl₃, пиридине.

Из олигоизопрена с концевыми гидразидными группами и диизоцианатов различной природы были получены линейные полиизопренацилсемикарбазиды, свойства которых приведены в табл. 2. Образцы полимеров получали методом поликонденсации в растворе толуола при 0—5° при эквимолекулярном соотношении изоцианатных групп к гидразидным. Вязкость

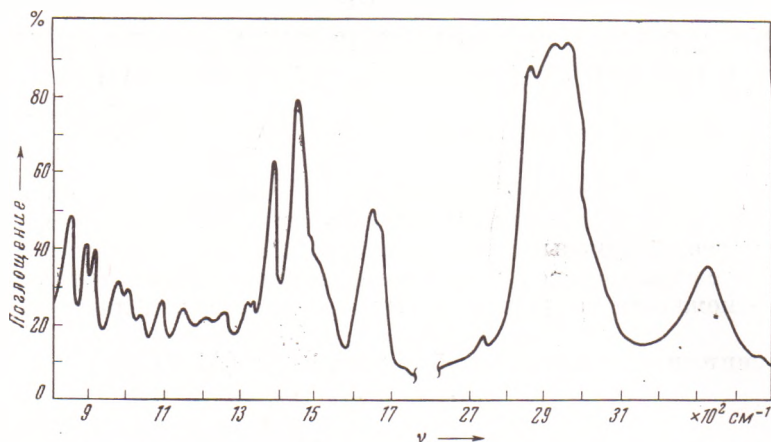


Рис. 1. И.-к. спектр олигоизопрена с концевыми гидразидными группами

полимеров измеряли в 1% растворах в циклогексаноне при 25°. Температуру стеклования полимеров определяли методом дифференциального термического анализа (°).

Таблица 1

Олигомеризация изопрена

[M] ₀ , мол/л	[I] ₀ , мол/л	Среда	Т-ра, °С	Время, час	Выход, %	Мол. вес	CONHNH ₂ , %
3,55	0,059	Метанол	85	22	29	2500	3,70
3,50	0,116	»	90	13	38	1700	5,10
3,22 *	0,064	»	85	20	24	2400	3,85
5,00	0,115	Вода, 1% эмульгатор	85	17	34	2500	3,66

* Синтез проводили в автоклаве.

Таблица 2

Свойства полиизопренацилсемикарбазидов

Мол. вес олигомера	Изоцианат	η , дл/г	Прочность на разрыв, кг/см ²	Отн. удл. при разрыве, %	Т. ст., °С
1700	Гексаметилендиизоцианат	0,42	17	1700	—50
1700	2,4-Толуилендиизоцианат	0,34	80	600	—51
1700	4,4'-Дифенилметандиизоцианат	0,57	135	1100	—52
1550 *	2,4-Толуилендиизоцианат	1,10 **	9	1800	—55

* Олигоизопрендиол.

** В бензоле.

Для сравнения в табл. 2 приведены свойства полиуретана на олигоизо-
прендиоле, полученном олигомеризацией изопрена, инициированной азо-
бис-цианпентанолом. Как видно из данных табл. 2, замена в полимере уре-
тановых групп на более полярные — семикарбазидные приводит к значи-
тельному повышению прочности без существенного изменения температу-
ры стеклования.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
11 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, А. А. Берлин, Авт. свид. СССР 193715, Бюлл. изобрет., № 7 (1967). G. S. Misra, R. C. Rastogi, V. P. Gupta, Makro-
mol. Chem., 50, 72 (1961). ² Beilsteins Handbuch, 4, Berlin, 1922, p. 563. ³ А. П. Гре-
ков, Органическая химия гидразина, Киев, 1966, стр. 50, 179, 197. ⁴ A. Tobolsky,
J. Am. Chem. Soc., 80, 5927 (1958). ⁵ Губен-Вейль, Методы органической хи-
мии, методы анализа, М., 1963, стр. 674. ⁶ Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов,
Н. К. Ивченко, Высокомолек. соедин., А9, 798 (1967).