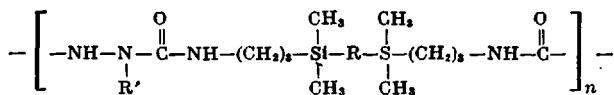


Таблица 2

Свойства полисилилуреиленов



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Пуд. 0,5%-ного раствора в ДМФА при 20°	Найдено, %				Брутто- формула элементарно- го звена	Вычислено, %			
					C	H	N	Si		C	H	N	Si
O	H	92	190—194 (с разл.)	—	43,75	8,66	15,66	17,01	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ Si ₂ O ₃	43,33	8,49	16,85	16,89
O	CH ₃	71	60—61	0,029	46,17	9,01	15,06	15,13	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ Si ₂ O ₃	46,35	9,46	15,46	15,49
O	C ₆ H ₅	68	118—122	0,026	52,90	7,89	13,81	13,74	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ Si ₂ O ₃	52,34	8,13	13,52	13,68
(CH ₂) ₂	H	74	124—130	0,031	49,95	9,82	15,61	15,65	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ Si ₂ O ₂	50,23	9,53	15,65	15,68

Строение полисилилуреиленов было подтверждено данными элементарного анализа и ИК-спектров. ИК-спектры показали наличие полосы поглощения в области 1660 cm^{-1} , характерной для группы C = O, а также полос поглощения в области 3320—3360 cm^{-1} (валентные колебания NH-групп) и 1580 cm^{-1} (деформационные колебания NH-групп).

Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали 0,1 моля кремнийорганического диизоцианата, к которому при непрерывном перемешивании добавляли 0,1 моля гидразина (или амина). Через 3—4 часа выпавший твердый продукт отфильтровывали, промывали серным эфиром и дважды переосаждали из раствора в диметилформамиде петролейным эфиром. После сушки в вакууме при 3 мм синтезированные продукты подвергали исследованию (табл. 1 и 2).

Выводы

Взаимодействием кремнийорганических диизоцианатов с ди- и триамиинами, а также гидразином и некоторыми его производными получены соответственно полисилилмочевины и полисилилуреилены, не описанные в литературе.

Поступила в редакцию
4 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Козюков, В. Д. Шелудяков, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 38, 1179, 1968.
2. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Химия и применение кремнийорганических соединений, НИИТЭХим, 1968, стр. 69.
3. Г. С. Гольдин, С. Н. Циомо, Т. В. Щёкина, В. П. Козюков, Ж. общ. химии, 39, 2313, 1969.

УДК 678.01:54:678.745

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТИОАМИДИРОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Л. М. Левитес, Г. А. Габриэльян, Г. И. Кудрявцев,
З. А. Роговин

В настоящее время большое внимание уделяется изучению химических реакций природных и синтетических полимеров. Эти реакции дают возможность не только ввести в макромолекулы полимеров различные реакционноспособные функциональные группы, но также позволяют значительно расширить возможности модификации свойств полимеров и области их применения.

В этой связи большой интерес представляет исследование полимераналогичных превращений полиакрилонитрила (ПАН). Наличие реакционноспособной нитрильной группы в ПАН дает широкие возможности для проведения полимераналогичных превращений этого полимера. Несмотря на это, химические реакции ПАН изучены недостаточно. Одной из наиболее интересных реакций ПАН является тиоамидирование. Как сообщалось ранее [1], сероводород при $50-70^\circ$ легко взаимодействует с ПАН, в результате чего получаются полимераналоги ПАН, содержащие тиоамидные группы. Однако при проведении этой реакции при $50-70^\circ$ в результате протекания побочных реакций кроме тиоамидных образуются также амидные, имидные и другие группы, что значительно затрудняет дальнейшее изучение свойств этих сополимеров.

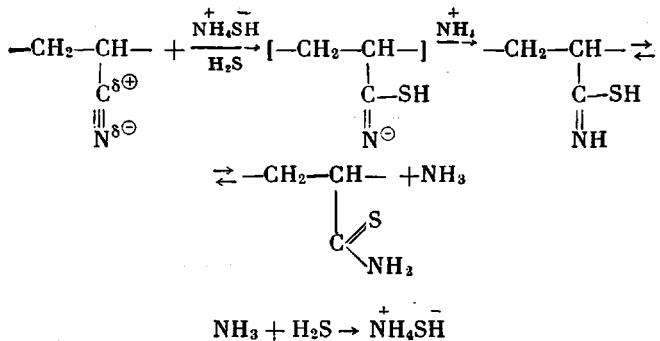
В настоящей работе приводятся результаты изучения реакции полимераналогичных превращений ПАН при взаимодействии с сероводородом и подбора условий реакции тиоамидирования ПАН, при которых побочные реакции не протекают.

Экспериментальная часть

Условия получения тиоамидных производных ПАН описаны ранее [2]. В отличие от предыдущей работы, взаимодействие сероводорода с C≡N-группой макромолекулы ПАН проводили при 0, 20 и 40°. В качестве растворителя кроме диметилформамида (ДМФА) применяли также диметилсульфоксид (ДМСО). Для проведения реакции готовили 4%-ный раствор ПАН ($\eta_{ud} = 1,0$) в сухом ДМФА или ДМСО, пропускали медленный ток (в течение 15 мин.) высущенного сероводорода до насыщения (2 моля H₂S на моль ПАН). До пропускания сероводорода в раствор добавляли соответствующий катализатор в количестве от 0,02 моля до 1 моля на элементарное звено молекулы ПАН. После выдерживания в течение необходимого времени реакционную смесь высаживали в воду, высушивали полимер на воздухе, повторно осаждали водой из растворов в ДМФА, промывали этанолом и высушивали в вакууме над P₂O₅ при 20°. Полученные продукты характеризовали по содержанию азота, общей серы по методике [3], а также количеством омыляемой серы по методике [4].

Обсуждение результатов

Результаты проведенных опытов показали, что ПАН в тщательно высушенном и очищенном ДМФА, так же как и в ДМСО, не взаимодействует с сероводородом. В присутствии катализаторов основного характера, применяемых обычно для синтеза низкомолекулярных тиоамидов [5], нитрильные группы макромолекулы ПАН легко присоединяют сероводород с образованием полимераналогов ПАН, содержащих тиоамидные группы (табл. 1). Одним из эффективных катализаторов реакции тиоамидирования ПАН является гидросульфид аммония. При осуществлении тиоамидирования ПАН в присутствии этого катализатора присоединение сероводорода протекает по схеме:



Результаты опытов по изучению влияния температуры и продолжительности реакции тиоамидирования ПАН в присутствии гидросульфида аммония на степень превращения нитрильных групп в тиоамидные приведены в табл. 2. Одним из основных факторов, определяющих состав тиоамидированного ПАН, является температура реакции. При использовании

Таблица 1

Влияние основности катализатора на состав полученных сополимеров

(20°, продолжительность 8 час)

Катализатор *	Константа диссоциации, Кв	Данные элементарного анализа, %		Омыляемая сера, %	Степень превращения, мол. %		Начальная скорость реакции $\cdot 10^{-4}$, моль/л·сек
		N	S		по азоту	по сере	
Пиридин	$1,7 \cdot 10^{-9}$	21,80	5,60	6,00	33,8	9,83	0,18
Гидросульфид аммония**	$6,3 \cdot 10^{-6}$	20,40	19,30	18,90	45,9	40,2	1,8
Триэтаноламин	$7,6 \cdot 10^{-7}$	18,90	20,85	20,12	62,0	44,3	2,3
Диметиламин	$5,1 \cdot 10^{-4}$	18,22	23,40	22,88	70,0	51,6	2,9
Триэтиламин	$7,4 \cdot 10^{-4}$	17,8	24,09	23,71	75,4	54,1	3,6

* Катализаторы брали в количестве 1 моля на элементарное звено ПАН.

** Гидросульфид аммония брали в количестве 0,02 моля на элементарное звено ПАН.

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности реакции на состав полученных сополимеров

(Растворитель — ДМФА, катализатор NH_4SH — 0,02 моля)

Условия реакции	Данные элементарного анализа, %		Омыляемая сера, %	Степень превращения, мол. %		Начальная скорость реакции $\cdot 10^{-4}$, моль/л·сек	
	Время, часы	T, °C	N	S	по азоту	по сере	
1	0	25,3	3,90	4,25	8,5	6,9	1,1
4	0	22,7	12,03	11,55	26,0	22,9	
13	0	20,6	19,32	19,00	44,0	40,2	
1	20	24,5	6,03	6,45	12,6	10,7	1,8
4	20	21,20	14,51	14,01	38,4	28,0	
13	20	18,5	20,4	19,98	66,6	43,1	
1	40	19,70	18,30	17,95	53,2	37,6	4,5
4	40	17,20	25,2	24,90	83,5	62,4	
13	40	16,70	27,6	26,92	90,6	64,6	

в качестве катализатора гидросульфида аммония тиоамидирование ПАН происходит при атмосферном давлении уже при 0°. В этих условиях в зависимости от продолжительности реакции степень превращения достигает 40 мол.%; одновременно уменьшается протекание побочных реакций. Повышение температуры реакции до 20 и 40° приводит к заметному изменению состава полученных продуктов. Это видно из сравнения степеней превращения нитрильных групп в тиоамидные, рассчитанных по содержанию серы и азота. Количество тиоамидных групп в модифицированных продуктах, рассчитанное по содержанию азота, на 10—30% больше рассчитанного по содержанию серы; такое различие обусловлено протеканием побочных реакций, описанных ранее [2]. Увеличение продолжительности реакции тиоамидирования ПАН, особенно при 20 и 40°, приводит к аналогичным результатам. Температура реакции оказывает решающее влияние на протекание побочных реакций, на скорость тиоамидирования и на максимальную степень превращения нитрильных групп в макромолекуле ПАН (рис. 1).

При повышении температуры на 20 и 40° скорость реакции тиоамидирования увеличивается соответственно в 2 и 4 раза. Независимо от температуры реакции скорость тиоамидирования достаточно высока в начальный период реакции и заметно понижается на последующих стадиях. Степень превращения нитрильных групп в тиоамидные в течение первых 4 час. при 0, 20 и 40° достигает соответственно 23, 30 и 62 мол.%; по истечении

следующих 4 час. степень превращения увеличивается всего на 12, 10 и 2%. На скорость реакции тиоамидирования ПАН существенное влияние оказывает основность применяемого катализатора. Результаты тиоамидирования ПАН в присутствии различных катализаторов приведены в табл. 1. Полученные результаты показывают, что при увеличении основности катализатора резко повышается как скорость тиоамидирования, так и степень превращения нитрильных групп в тиоамидные. Из всех применяемых катализаторов наиболее высокой активностью обладают триэтиламин и диметиламин. В присутствии этих катализаторов при 20° в течение 4–8 час. получаются модифицированные препараты ПАН, содержащие 51–54

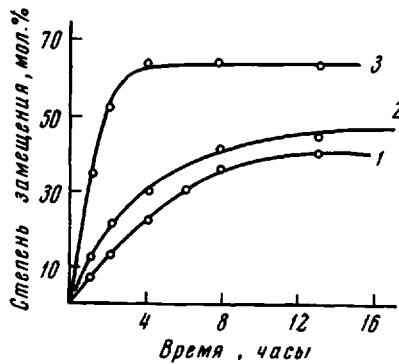


Рис. 1. Влияние температуры на скорость тиоамидирования ПАН в присутствии гидросульфида аммония: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40°

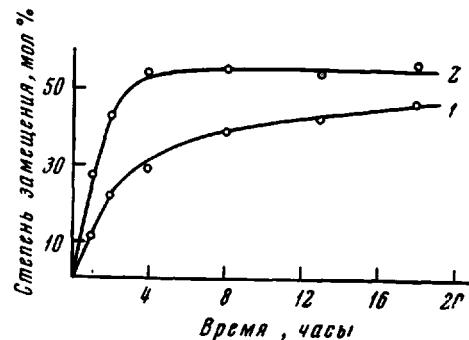


Рис. 2. Влияние природы растворителя на скорость реакции тиоамидирования ПАН в присутствии гидросульфида аммония: 1 — ДМФА, 2 — ДМСО

мол. % тиоамидных групп. Однако для осуществления тиоамидирования ПАН при одновременном устранении побочных реакций эффективным оказывается лишь гидросульфид аммония. При использовании этого катализатора удается получить продукты с сравнительно высокой степенью превращения (35–40%) и более однородные по химическому составу.

Скорости реакции тиоамидирования ПАН, а также максимальная степень превращения нитрильных групп в тиоамидные при прочих равных условиях реакции зависят от природы растворителя (рис. 2). Взаимодействие сероводорода с нитрильными группами ПАН более быстро протекает в ДМСО. Начальная скорость реакции тиоамидирования ПАН в ДМСО в 2 раза выше по сравнению со скоростью тиоамидирования в ДМФА (табл. 3).

Таблица 3
Влияние природы растворителя на состав полученных сополимеров
(20°, катализатор — гидросульфид аммония (0,02 моля))

Продолжительность реакции, часы	Растворитель	Данные элементарного анализа, %		Омыляемая сера, %	Степень превращения, мол. %		Начальная скорость реакции $v \cdot 10^{-4}$, моль/л·сек
		N	S		по азоту	по сере	
4	ДМФА	21,21	14,51	14,01	37,0	28,0	1,8
	ДМСО	19,30	24,0	23,52	57,5	54,0	3,8

Такое различие в скоростях тиоамидирования ПАН в этих растворителях связано с разной полярностью ДМСО и ДМФА. Для сравнения следует указать, что в процессе присоединения сероводорода к нитрильным группам макромолекулы ПАН, осуществляемого в ДМСО при 20°, дости-

гается такой же результат, что и при проведении реакции в среде ДМФА при 40°. Существенно отметить, что в ДМСО не протекают побочные реакции, и степени превращения нитрильных групп, рассчитанные по содержанию серы и азота, совпадают. Это позволяет в мягких условиях получить однородные по химическому составу сополимеры акрилонитрила с акрилтиоамидом с достаточно высоким содержанием тиоамидных групп.

Выводы

1. Исследованы некоторые закономерности взаимодействия сероводорода с полиакрилонитрилом в диметилформамиде и в диметилсульфоксиде в присутствии в качестве катализаторов гидросульфида аммония или четвертичных солей сероводорода с некоторыми вторичными и третичными аминами.
2. Получены сополимеры акрилонитрила и акрилтиоамида, содержащие до 50—55 мол.-% тиоамидных групп.
3. Показано, что скорость тиоамидирования и максимальная степень превращения нитрильных групп возрастает с увеличением основности амина, применяемого в качестве катализатора, и повышением температуры реакции.
4. Установлено, что скорость реакции тиоамидирования и максимальная степень превращения в диметилсульфоксиде значительно выше, чем в диметилформамиде.

Московский текстильный институт
Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Габриэльян, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 769, 1964.
2. Г. А. Габриэльян, Диссертация, 1964.
3. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
4. Ю. Н. Киповиц, Ю. В. Мораневский, Анализ минерального сырья, 185, Госхимиздат, 1956.
5. К. А. Петров, А. Н. Андреев, Успехи химии, 38, 41, 1969.

УДК 541.64:678.674

СИНТЕЗ ОКРАШЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 2,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА И ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

*О. В. Смирнова, В. Н. Ламм, А. К. Микитаев,
Г. С. Колесников*

Из литературы известны различные методы получения окрашенных полимеров. Описаны, в частности, присоединение красителя к концевой реакционноспособной группе макромолекулы [1], введение в полимеризующуюся массу небольших добавок окрашенного ненасыщенного соединения [2], способного к сополимеризации с мономером, добавление окрашенного бифункционального соединения в смесь исходных веществ при поликонденсации [3]. Репина и Пакшвер [4] получали окрашенное волокно лавсан, которое формировали из смешанных полиэфиров, содержащих сульфогруппу или карбоксильную группу, способных окрашиваться основными красителями. Коршак с сотр. [5] синтезировали самоокрашенные полиарилаты с помощью соединений, содержащих азогруппу или соединений антрахинонового ряда.