

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Fordyce, G. F. Ham, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1186, 1951.
 2. A. M. Saum, J. Polymer Sci., 42, 57, 1960.
 3. J. J. Suruki, Japan. Chem., 23, 535, 1953.
 4. R. B. Beevers, Polymer, 8, 463, 1967.
 5. R. D. Andrews, R. M. Kimmel, J. Polymer Sci., B3, 167, 1965.
 6. Г. С. Денисов, Е. Б. Рыльцев, Д. Н. Суглобов, Оптика и спектроскопия, 23, 628, 1967.
 7. А. Е. Луцкий, С. Н. Врагов, Оптика и спектроскопия, 31, 212, 1971.
 8. Е. Н. Губенкова, Л. Н. Верхотина, Л. С. Гембцикский, С. А. Астафьев, Химия и химич технол., 14, 12, 1971.
 9. H. S. Haas, R. D. Moreau, N. W. Schuler, J. Polymer Sci., 5, A-2, 915, 1967.
 10. Л. С. Гембцикский, С. А. Гликман, Коллоидн. ж., 27, 172, 1965.
 11. G. D. Lambert, Disc. Faraday Soc., 1953, N 15, 226.
-

УДК 541.64:547.239

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ИЗОЦИАНАТОВ И ИЗОТИОЦИАНАТОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В. Н. Седельникова, Л. М. Терман, Ю. Б. Крупенников

В работах [1, 2] показано, что оловоорганические изоцианаты обладают стабилизирующим действием при термической деструкции поливинилхлорида (ПВХ). Продолжая эти исследования, мы синтезировали и изучали в качестве стабилизаторов ПВХ элементоорганические изоцианаты и изотиоцианаты $\text{Ph}_3\text{ЭNCO}$ ($\text{Э}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) и $\text{R}_3\text{ЭNCS}$ ($\text{Э}=\text{Si}, \text{Sn}$, а $\text{R}=\text{алкил}, \text{Ph}$).

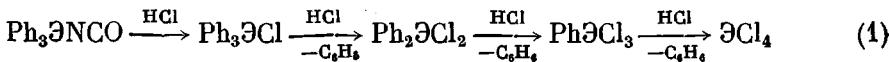
Нас интересовала реакция исследуемых соединений с хлористым водородом, являющимся основным продуктом термического распада ПВХ. Из-

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Т. пл. (т. кип.), $^{\circ}\text{C}$	n_D^{20}	Метод синтеза	Литера- тура
Ph_3CNCO *	89	—	Кипячение Ph_3CCl с избытком AgNCO в бензоле	Получен впервые [11]
Ph_3SiNCO	97	—	Сплавление Ph_3SiCl с избытком мочевины при 150°	[10]
Ph_3GeNCO	106	—	Сплавление Ph_3GeOH с избытком мочевины в ксиоле	[1]
Ph_3SnNCO	97	—	Сплавление Ph_3SnOH с избытком мочевины в ксиоле	[6]
Ph_3PbNCO	167	—	Сплавление Ph_3PbOH с избытком мочевины в ксиоле	[7]
Et_3SiNCS	(210/760 <i>top</i>)	1,4940	Кипячение Et_3SiBr с избытком AgNCS в бензоле	[8, 9]
Ph_3SiNCS	87	—	Кипячение Ph_3SiCl с избытком AgNCS в бензоле	[10]
Bu_3SnNCS	(176/1 <i>top</i>)	1,5432	Нагревание $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ с избытком NH_4CNS в ксиоле	[11]
Ph_3SnNCS	163	—	Сплавление Ph_3SnCl с избытком тиомочевины при 160°	

* Найдено, %: С 84,25; Н 5,42. Вычислено, %: С 84,18; Н 5,30.

вестно, что в присутствии HCl разложение ПВХ имеет автокаталитический характер, в связи с чем связывание HCl в значительной степени характеризует эффективность стабилизатора. Элементоорганические изоцианаты взаимодействуют с хлористым водородом через ряд последовательных реакций замещения органических групп [1, 3]



Мы изучали реакцию элементоорганических изоцианатов с HCl методом пиролитической газовой хроматографии по выходу бензола при 200–700° и различном соотношении полимера и изоцианата. В отсутствие добавок выход бензола из ПВХ практически не зависит от температуры пиролиза (рис. 1, кривая 6). Это количество бензола учитывали во всех дальнейших расчетах. Из рис. 1 также видно, что выход бензола закономерно увеличивается от Ph₃CNCO к Ph₃PbNCO, что свидетельствует о разной скорости реакции изученных соединений с HCl и, возможно, связано с тем, что реакция отщепления фенильных групп происходит неполностью для некоторых изоцианатов и останавливается на одной из промежуточных стадий схемы реакции (1). Из полученных данных следует, что реакционная способность элементоорганических изоцианатов в реакции с HCl повышается в той же последовательности, что и увеличение электроположительности центрального атома в молекулах Ph₃ENCO.

В таком же ряду располагаются изучаемые соединения, если сопоставить скорость дегидрохлорирования ПВХ в их присутствии (рис. 2, а), что обусловлено, очевидно, разной акцептирующей способностью этих соединений. Для более детального изучения механизма стабилизирующего действия элементоорганических изоцианатов при термическом распаде ПВХ был выбран изоцианат трифенилолова (рис. 2, б). «Индукционный период» до начала выделения HCl в свободном виде соответствует времени, в течение которого весь выделившийся HCl полностью связывается изоцианатом. Простой расчет показывает, что скорость дегидрохлорирования ПВХ в присутствии Ph₃SnNCO в течение индукционного периода значительно снижается с увеличением концентрации последнего (рис. 3). Проводить какие-то кинетические расчеты дегидрохлорирования ПВХ после окончания индукционного периода не представляется возможным, так как процесс осложняется действием HCl, присутствующим в закрытом реакционном сосуде в свободном виде. И в то же время нельзя получить достоверных результатов в условиях, исключающих влияние HCl (например, по Вартману с выдуванием HCl из зоны реакции инертным газом или вымораживанием его), поскольку в этих условиях наблюдаются значительные потери вводимых добавок из полимера.

Наблюдаемое в наших опытах понижение скорости дегидрохлорирования в присутствии Ph₃ENCO свидетельствует о том, что в процессе термообработки протекают процессы, в результате которых стабильность макромолекул ПВХ повышается. О протекании таких процессов косвенно свидетельствует тот факт, что добавки Ph₃ENCO вызывают значительное

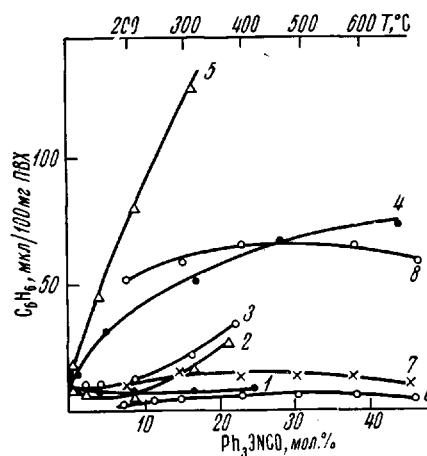


Рис. 1. Зависимость выхода бензола при пиролизе ПВХ от концентрации добавок (1–5) и от температуры пиролиза (6–8): 1 – Ph₃SiNCO; 2 – Ph₃CNCO; 3 – Ph₃GeNCO; 4 – Ph₃SnNCO, 5 – Ph₃PbNCO (температура пиролиза 400–500°); 6 – ПВХ без добавок; 7 – Ph₃SnNCO; 8 – Ph₃PbNCO (4,8 мол. %)

уменьшение числа длинных полиеновых участков в макромолекулах деструктированного ПВХ. Из рис. 4 видно, что оптическая плотность растворов частично деструктированного ПВХ, обработанного изоцианатом, понижается в ряду



Можно предположить, что наблюдающееся исчезновение полиеновых структур обусловлено взаимодействием с ними элементоорганических изоцианатов аналогично реакции органических изоцианатов с диенами [4]. В результате таких реакций в макроцепях ПВХ должны разрушаться по-

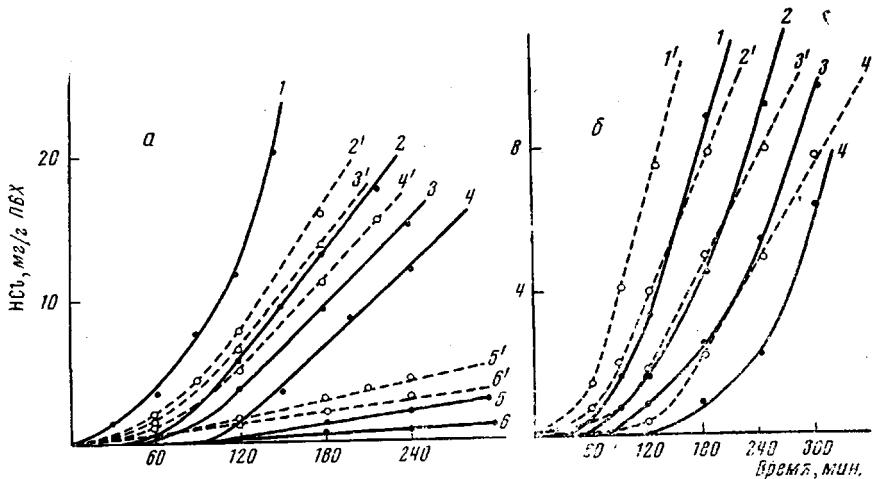


Рис. 2. Дегидрохлорирование ПВХ при 180°:

а — без добавок (1) и с добавками Ph_2CNCO (2, 2'): Ph_3SiNCO (3, 3'); Ph_3GeNCO (4, 4'); Ph_3SnNCO (5, 5'); Ph_3PbNCO (6, 6'); количество добавок $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ; б — добавка Ph_3SnNCO в количестве $c \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ; 1, 1' — 0,3; 2, 2' — 0,5; 3, 3' — 0,6; 4, 4' — 0,8; 5 — 1 — количество HCl в свободном состоянии (не пропаривавшего со стабилизатором); 1'—4' — общее количество выделившегося из полимера HCl

лиеновые последовательности и образовываться структуры, не дающие окраски и не катализирующие процесс дегидрохлорирования ПВХ. В ИК-спектрах частично деструктированного полимера после взаимодействия его с изоцианатом трифенилолова обнаружены полосы поглощения, характерные для групп C=O ; C-N и пиперидинового кольца, что может свидетельствовать о взаимодействии изоцианатов с ПВХ. Однако обнаружить олово в этих образцах нам не удалось.

Недавно было показано, что процесс дегидрохлорирования ПВХ складывается из двух параллельных процессов: отщепление HCl по закону случая и по «Зиппер-реакции», ведущей к образованию полиеновых последовательностей [5]. По-видимому, механизм стабилизирующего действия элементоорганических изоцианатов складывается из двух процессов: связывания HCl , что препятствует развитию автокатализических процессов, и подавления реакции образования длинных полиенов.

Что касается элементоорганических изотиоцианатов, то за исключением Bu_3SnNCS , оказывающего слабое стабилизирующее действие в процессе термораспада ПВХ, изотиоцианаты трифенилолова, триэтил- и трифенилкремния поникают скорость дегидрохлорирования на начальной стадии деструкции, а затем значительно ее увеличивают. Введение этих добавок не способствует сохранению окраски полимера в процессе его термораспада.

Экспериментальная часть

Исследованные соединения, методы их получения, некоторые физические константы приведены в таблице.

ИК-спектры веществ снимали в области $400-4000 \text{ см}^{-1}$ в виде суспензий в вазелиновом масле (для твердых продуктов) и капиллярного слоя (для жидких).

В работе использовали ПВХ, описанный в [1].

Термораспад пленок ПВХ с добавками и анализ продуктов был выполнен на хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором и пиролитической ячейкой типа трубчатого реактора (производство Дзержинского филиала ОКБА). Навеска образца составляла 0,35 мг. Пиролиз образцов проводили в интервале температур $200-700^\circ$ в токе гелия высокой чистоты. Жидкие продукты пиролиза (бензолов) разделяли на хроматографической колонке длиной 2 м, диаметром 3 мм на

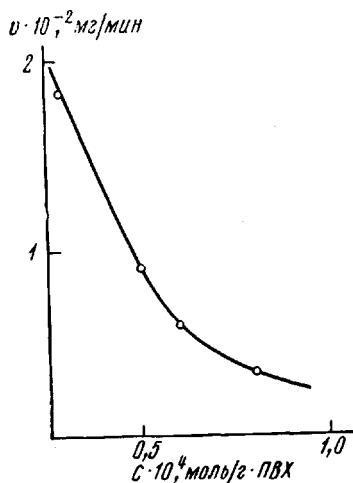


Рис. 3

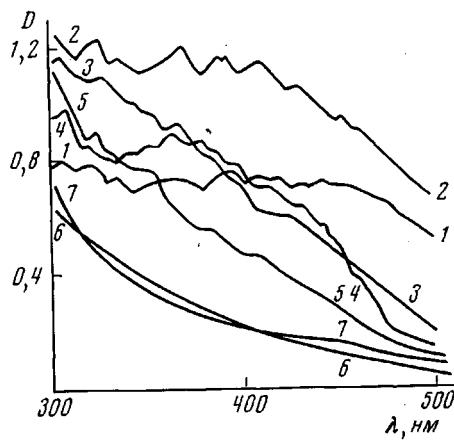


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ в течение индукционного периода от концентрации Ph_3SnNCO

Рис. 4. УФ-спектры 1%-ных растворов частично деструктированного ПВХ в ТГФ: 1 — исходный ПВХ, 2 — ПВХ, прогретый при 180° 20 мин., 3—7 — то же с добавками по $2 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ Ph_3CNCO , Ph_3SiNCO , Ph_3GeNCO , Ph_3SnNCO и Ph_3PbNCO соответственно

сорбente ИНЗ-600 (фракция 0,15—0,25), неподвижной жидкой фазе — трикрезилфосфате (30% от веса носителя), температура колонки 115° , скорость гелия 20,4, водорода 40 и потока воздуха 90 мл/мин.

Скорость термического распада ПВХ в присутствии элементоорганических изоцианатов и изотиоцианатов изучали ампульным методом; $c_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ, 180° . Количество хлористого водорода в свободном и связанном состоянии определяли по Фольгарду.

Взаимодействие R_3NCO с системами сопряженных двойных связей в деструктированном ПВХ оценивали следующим образом: навеску ПВХ, предварительно прогретого при 180° в течение 30 мин. (глубина деструкции 0,35%), смешивали с навеской соответствующего изоцианата ($c_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/г ПВХ), запаивали в вакуумированные ампулы, нагревали при 180° в течение 20 мин., после чего растворяли в ТГФ и снимали УФ-спектры поглощения на приборе СФ-4А. Толщина поглащающего слоя во всех опытах составляла 1 см.

Горьковский институт химии
АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Л. М. Терман, В. Н. Седельникова, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2506.
- Г. А. Рazuваев, Л. М. Терман, В. Н. Седельникова, Авт. свид. СССР № 252600, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 29.
- В. И. Гольданский, Н. А. Платэ, Ю. А. Пуринсон, В. В. Храпов, Высокомолек. соед., Б11, 498, 1969.
- K. Ohno, J. Tsuji, J. Chem. Soc., D., 1971, 6, 247.

5. К. С. Минскер, Д. В. Казаченко, Р. Г. Абдулина, Р. Б. Коелер, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 866, 1973.
 6. Г. А. Разуваев, Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, О. С. Дьячковская, И. П. Малышева, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2729.
 7. H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1801, 1949.
 8. H. Gilman, B. Hofferth, H. W. Melvin, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3045, 1950.
 9. H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1220, 1948.
 10. R. Cummins, P. Danu, Austral. J. Chem., 17, 411, 1964.
 11. T. N. Srivastava, S. K. Tandon, Indian. Appl. Chem., 26, 171, 1963.
-

УДК 541.64:542.954

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ТИОАМИДИРОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

**Л. М. Левитес, Г. А. Габриелян, М. В. Шаблыгин,
Г. И. Кудрявцев, З. А. Роговин**

Для выяснения механизма реакции взаимодействия сероводорода с нитрильными группами макромолекулы поликарбонитрила (ПАН) нами было проведено исследование реакции тиоамидирования модельных низкомолекулярных нитрилов. В качестве модельных соединений использовали ацетонитрил (n_D^{20} 1,3438), динитрил глутаровой кислоты [1] (n_D^{20} 1,4361) и 1,3,5-трицианпентан [2] (n_D^{25} 1,4644).

Экспериментальная часть

Тиоамидирование ацетонитрила. В раствор ацетонитрила в ДМФА с концентрацией 3,65 моль/л добавляли 0,02 моля гидросульфида аммония на 1 моль ацетонитрила, затем пропускали сероводород в течение 1 часа (в большом избытке). Реакционную смесь выдерживали в запаянных ампулах в течение различного времени и температурах 20, 40, 50°. Непрореагировавший ацетонитрил и растворитель отгоняли под вакуумом 50 тор, оставшееся твердое вещество дважды перекристаллизовывали из бензола и высушивали в экскаваторе над P_2O_5 при 20°. В результате получали белые кристаллы тиоацетамида с т. пл. 108°; выход тиоацетамида за 48 час. при 20° составлял 26%. Найдено, %: C 32,3; H 6,7; N 18,08; S 41,95. Вычислено, %: C 32,0; H 6,6; N 18,6; S 42,6.

Тиоамидирование динитрила глутаровой кислоты проводили так же, как ацетонитрила; концентрация динитрила в растворе составляла 1,6 моль/л. Полученный в результате реакции дитиоамид глутаровой кислоты кристаллизовали из этилового спирта; т. пл. 121° (с разложением). Выход дитиоамида глутаровой кислоты за 48 час. при 20° составлял 75%, остальные 25% составлял непрореагировавший динитрил глутаровой кислоты. Найдено, %: C 36,84; H 6,34; N 17,18; S 39,03. Вычислено, %: C 37,03; H 6,19; N 17,29; S 39,4.

Тиоамидирование 1,3,5-трицианпентана проводилось аналогично реакции на ацетонитриле; концентрация 1,3,5-трицианпентана в растворе составляла 1 моль/л. После отгонки растворителя оставался смолообразный продукт, который экстрагировали диэтиловым эфиром и оставляли на холоду. Через сутки продукт кристаллизовался. Полученный твердый продукт перекристаллизовывали из смеси этанол — диэтиловый эфир (1:1), т. пл. 95°. Выход тиоамидированного продукта за 48 час. при 20° составлял 80%.

Найдено, %: C 53,29; H 5,87; N 23,01; S 17,5. Вычислено, %: C 53,0; H 6,0; N 23,0; S 17,1.

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов показали, что в условиях, аналогичных тиоамидированию ПАН из ацетонитрила и динитрила глутаровой кислоты, получаются