

**ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ ДИАМИНОВ
АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА
С 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИЗОЦИАНАТОМ**

О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, Г. С. Колесников

В последнее время широко исследуются процессы ступенчатой полимеризации в частности ступенчатая сополимеризация изоцианатов с диаминами и гликолями. Известно, что эти реакции протекают с выделением тепла. Тепловой эффект взаимодействия гликолей с дизоцианатами исследован на сравнительно большом числе объектов. Сведений о теплоте реакции диаминов с дизоцианатами в литературе практически нет. Поэтому нам представлялось интересным измерить тепловой эффект этой реакции.

Для измерения теплового эффекта был сконструирован специальный термостат, при помощи которого можно измерять тепловые эффекты как быстро протекающих, так и медленно идущих процессов [1]. Измерения проводили при 25° в среде метанола. Для сравнения определяли тепловой эффект одной из исследованных реакций — анилина с 1,6-гексаметилен-

**Тепловые эффекты реакции 1,6-гексаметилендизоцианата
с некоторыми диаминами ароматического ряда при 25° в метаноле ***

Диамин	Темпера- тура, ΔT , °C	Степень завершен- ности ре- акции P	Теплота ре- акции $-\Delta H$, ± 2 ккал/г-эв
Анилин	1,1	0,59	35
То же	1,70	0,91	35
4,4'-Диаминодифенилметан	2,16	0,92	46
N,N'-Диэтил-4,4'-диаминодифе- нилметан	2,05	0,95	42
4,4'-Диамино-3,3'-диметилдифе- нилметан	1,86	0,92	40
N,N'-Диэтил-4,4'-диамино-3,3'-ди- метилдифенилметан	1,2	0,96	24

* При гомополимеризации 1,6-гексаметилендизоцианата $\Delta T = 0,36^\circ$, $P = 0,33$,
 $-\Delta H = 21 \pm 2$ ккал/г-эв.

дизоцианатом — в бензоле. Тепловой эффект этой реакции в обоих растворителях оказался равным (в пределах ошибки опыта). Поэтому мы сочли возможным проводить дальнейшие опыты только в метаноле. С целью исключения влияния ассоциативных явлений исследования проводили при концентрациях реагирующих веществ 0,05 г-эвк/л. Полученные результаты приведены в таблице.

Реакцию аминов с изоцианатами энергетически условно можно разбить на две стадии — раскрытие двойной связи изоцианатной группы и миграцию водорода от атома азота амина к атому азота изоцианата. Энергия сольватации исходных мономеров и полимера, по-видимому, в использованном растворителе невысока, так как результаты, полученные в метаноле, очень близки к найденным в бензоле. Энергия, выделяющаяся при раскрытии двойной связи $-N=C$ в изоцианате, равна 22 ккал/г-эв [2]. Найденные значения тепловых эффектов реакции исследованных диаминов с 1,6-гексаметилендизоцианатом выше этой величины. Различие вызвано, по-видимому, повышением прочности связи $-N-H$ в карбамидной группе по сравнению с прочностью связи $-N-H$ амина, исчезающей при реакции.

Тепловой эффект взаимодействия 1,6-гексаметилендизоцианата с ароматическими диаминами меняется с изменением строения исходного ди-

амина. Наибольшее значение $-\Delta H$ получено для 4,4-диаминодифенилметана, а ниже всего оно было при реакции 1,6-гексаметилендиизоцианата с N,N'-диэтил-4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенилметаном. Интересно отметить, что по уменьшению теплового эффекта диамины располагаются в той же последовательности, что и по уменьшению их активности в реакции с дизоцианатами [3].

Выводы

Измерен тепловой эффект реакций некоторых диаминов ароматического ряда с 1,6-гексаметилендиизоцианатом. Найдено, что по уменьшению теплового эффекта диамины располагаются в той же последовательности, что и по уменьшению их активности в реакциях с дизоцианатами.

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

Поступила в редакцию
17 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, А. Г. Гроздов, Высокомолек. соед., 6, 2127, 1964.
2. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, 1946, стр. 288.
3. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 227, 1963.

УДК 541:64:678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИКАРБОНАТОВ (ЭПОКСИПОЛИКАРБОНАТОВ)

*О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Г. С. Колесников,
Ю. А. Мутагаджиеева*

Поликарбонаты, обладая комплексом ценных физико-механических свойств, имеют плохую адгезию к стеклу и металлам, что в большой степени ограничивает их применение в качестве клеев, лаковых покрытий, связующего для стеклопластиков и др.

Как известно, эпоксиполимеры нашли широкое применение в промышленности благодаря таким качествам, как хорошие адгезионные свойства, способность отверждаться на холода или при невысоких температурах без выделения летучих продуктов и т. п. Однако сравнительно невысокие теплостойкость и химическая стойкость эпоксиполимеров являются существенным недостатком этого класса полимерных материалов.

Известны различные способы модификации поликарбонатов [1] введением в линейную макромолекулу полимера основных звеньев, отличающихся по составу и строению, или введением концевых групп, способных к дальнейшим превращениям. Оба указанных способа применяются для получения полимерных материалов с определенными свойствами. Поэтому получение эпоксиполикарбонатов, сочетающих свойства поликарбонатов и эпоксиполимеров, представляет определенный интерес.

Для этой цели оказались пригодными поликарбонаты невысокого молекулярного веса (3000—10 000), имеющие на концах олигомерной цепи гидроксильные группы дифенола, которые в присутствии щелочи, как катализатора процесса, способны к взаимодействию с эпихлоргидрином с образованием концевых эпоксигрупп (простых глицидных эфиров). При небольшом нагревании при взаимодействии олигомерных цепей макромолекул образуется полимер, содержащий вторичные гидроксильные группы