

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

полимера наряду с концевыми эпоксигруппами, которые способны к дальнейшему превращению с образованием сетчатой структуры.

Цель этой работы — определение условий синтеза эпоксиполикарбоната, изучение его свойств, возможности и условий отверждения, а также некоторых свойств лаковых покрытий, полученных на основе такого полимера.

Экспериментальная часть

Получение эпоксиполикарбоната проводили в две стадии. Сначала методом поликонденсации на поверхности раздела фаз получали поликарбонат на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП) и фосгена и затем при кипячении с обратным ходом дильником в реакционную смесь вводили эпихлоргидрин (ЭХГ), после чего реакционную смесь выдерживали при этой температуре и перемешивании в течение 2–3 час.

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным ходом дильником и капельной воронкой, вводили раствор ДОФП в 2 н. щелочи, добавляли метиленхлорид и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем при перемешивании из капельной воронки добавляли раствор фосгена в метиленхлориде нужной концентрации. Через 45–60 мин. отбирали пробу для определения коэффициента полимеризации образовавшегося поликарбоната, после чего реакционную смесь нагревали на водяной бане до кипения и начинали приkapывать ЭХГ в течение 10–15 мин. Реакционную смесь выдерживали еще 2 часа при этой температуре, затем подкисляли 10%-ным раствором уксусной кислоты для нейтрализации щелочи и отделяли водный слой от органического. Органический слой тщательно промывали несколько раз дистиллированной водой и отгоняли метиленхлорид с водяным паром. В зависимости от условий проведения синтеза были получены эпоксиполикарбонаты в виде светло-желтой вязкой массы или в виде белого порошка с т. пл. от 50–60 до 160–170°.

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальных условий синтеза эпоксиполикарбоната была исследована зависимость содержания эпоксигрупп [2], температуры плавления, коэффициента полимеризации и содержания гидроксильных групп от концентрации: NaOH, фосгена и ЭХГ.

Зависимость содержания эпоксигрупп в полимере от концентрации щелочи была определена при следующих постоянных концентрациях компонентов: ДОФП : COCl₂ : ЭХГ = 0,25 : 0,25 : 0,4 моль/л; концентрацию NaOH изменяли от 0,5 до 1,5 моль/л. Результаты этой серии опытов представлены ниже.

Концентрация NaOH, моль/л	0,5	0,75	0,875	1,0
Содержание эпоксигрупп, %	0	3,0	0	0

Как видно из приведенных данных, только при избытке щелочи, равном 0,25 моль/л по отношению ДОФП, полученный полимер содержит до 3% эпоксигруппы. При низких концентрациях NaOH эпоксигруппы в полимере отсутствуют (или содержатся их следы), так как из-за низкой концентрации щелочи существуют феноксидные ионы, способные к взаимодействию с ЭХГ. Отсутствие эпоксигрупп в полученном полимере при очень большом избытке щелочи можно объяснить, по-видимому, полимеризацией ЭХГ, которая в присутствии щелочи может протекать с большой скоростью. Это подтверждается наличием в этих случаях в поликарбонате значительного количества фракции, нерастворимой в метиленхлориде.

Влияние концентрации COCl₂ на свойства полученного полимера определяли при постоянных соотношениях концентрации ДОФП: щелочь : ЭХГ = 0,25 : 0,75 : 0,4 моль/л. Концентрацию фосгена изменяли от 0,175 до 0,5 моль/л.

Концентрация COCl ₂ , моль/л	0,5	0,4	0,25	0,2	0,175
Коэффициент полимеризации	45	38	33	21	13
Содержание эпоксигрупп, %	0	1,9	3,0	8,1	15,2
Приведенная вязкость	1,7	1,63	0,9	0,143	0,28
Т.пл., °C	160—170	160—170	160—170	70—80	50—60

Как было сказано выше, до введения ЭХГ в реакционную смесь были отобраны пробы поликарбоната, для которых был определен средний молекулярный вес вискозиметрическим методом [3], и на основании полученных данных определены коэффициенты полимеризации, приведенные выше. Было найдено, что с увеличением концентрации фосгена в реакционной смеси содержание эпоксигрупп в полимере уменьшается: это связано, по-видимому, с тем фактом, что при избытке фосгена на концах макромолекулы образуются хлорформиатные группы, которые не реагируют с ЭХГ. Как видно, с уменьшением концентрации фосгена, взятого для синтеза полимера, содержание эпоксидных групп в полимере возрастает до 15,2% и получается полимер с низкой температурой плавления; одновременно резко уменьшается молекулярный вес.

При изучении влияния концентрации ЭХГ на свойства полимера, содержащего эпоксигруппы, применяли следующие концентрации реагентов: ДОФП : NaOH : фосген = 0,25 : 0,75 : 0,25 моль/л; концентрацию ЭХГ изменяли от 0,2 до 0,4 моль/л. Результаты опытов таковы:

Концентрация ЭХГ, моль/л	0,4	0,35	0,3	0,25	0,2
Приведенная вязкость	0,91	0,195	0,13	0,25	0,8
Содержание эпоксигрупп, %	3,0	3,0	2,9	2,7	—
Содержание OH-групп, %	1,0	0,8	1,5	2,3	2,3

Из этих данных видно, что изменение концентрации ЭХГ в пределах от 0,2 до 0,4 моль/л не приводит к заметному изменению содержания эпоксигрупп в полимере. Приведенная вязкость полимера меняется значительно, проходя через минимум и достигая максимального значения при концентрации ЭХГ, равной 0,4 моль/л. Содержание групп OH возрастает с уменьшением концентрации ЭХГ вследствие того, что его концентрация была недостаточной для взаимодействия со всеми оксифенильными группами, присутствующими в полимере.

Таким образом, на основании проведенного исследования было установлено, что: 1) при концентрации ДОФП : щелочь : фосген : ЭПГ = 0,25 : 0,75 : 0,25 : 0,4 моль/л может быть получен эпоксиполикарбонат с содержанием около 3,0% эпоксигрупп и т. пл. 160–170°; 2) количество введенных в полимер эпоксидных групп зависит, в основном, от концентрации фосгена, взятого для синтеза, и в данных условиях может изменяться от 3,0 до 15,2%; 3) при увеличении содержания эпоксидных групп в полимере температура плавления понижается с 170 до 50°.

Исследование эпоксиполикарбонатов

Для полученных полимеров была определена приведенная вязкость, температура плавления, растворимость в различных растворителях и условия отверждения при повышенной и комнатной температурах при применении различных отвердителей (гексаметилендиамина, полиэтиленполиамина и фталевого ангидрида).

Для получения лаковых покрытий на стекле или металле полимер растворяли в метиленхлориде или этилцеллозольве, и в раствор вводили рассчитанное количество отвердителя, исходя из содержания эпоксидных групп и эпоксидного эквивалента. В качестве катализатора применяли триэтиламин. Пластины выдерживали сначала 3–4 часа при комнатной температуре, а затем нагревали при 50–100° в течение 2–3 час. После отверждения полимер и пленки на его основе теряли растворимость, имели хорошую адгезию к стеклу и металлам, обладали хорошей прозрачностью. Ниже приведены результаты испытаний покрытий, отверженных полиэтиленполиамином (ПЭПА) при различном содержании эпоксигрупп в полимере.

Содержание эпоксигрупп, %	9,3	3,0
Прочность на удар (по ГОСТу 4765–49), кГсм	10	10
Эластичность (по ОСТу 10086–39), мм	20	20
Относительная твердость (по ГОСТу 5233–50)	0,950	0,944

Выводы

1. Найдены оптимальные условия получения эпоксиполикарбонатов на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, фосгена и эпихлоргидрина. В зависимости от концентрации фосгена можно получить модифицированный поликарбонат с содержанием от 3,0 до 15,2% эпоксидных групп и т. п. (соответственно) от 160—170 до 50—70°.

2. Подобраны условия отверждения модифицированного поликарбоната гексаметилендиамином, полиэтиленполиамином и ангидридами дикарбоновых кислот при комнатной и повышенной температурах.

3. Проведены некоторые физико-механические испытания лаковых покрытий, отверженных полиэтиленполиамином.

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

Поступила в редакцию
17 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония, Мухамед Сайд Мухи, Высокомолек. соед., Б9, 49, 1967; Пат. ФРГ 1108433, 1961; Auszüge aus den Patentanmeldungen, 21, 1861, 1961.
- M. Nicolet, L. Paulte, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1186, 1930.
- H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.

УДК 66.095.26:678.744:678-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА. I

Н. К. Маратова, О. М. Климова

Сополимер виниленкарбоната (ВК) и метилметакрилата (ММА) впервые был получен Хаяси и Сметсом в ацетоновом растворе при 70° в присутствии перекиси бензоила. Константы сополимеризации были найдены равными $r_1 = 0,005$ и $r_2 = 70$. Выход сополимеров составлял от 14 до 28%. Никаких других характеристик сополимера не было дано [1]. Проведенные за последнее время работы [2, 3] показывают, что полимеризация и сополимеризация ВК с винильными мономерами может протекать в водной среде в статических условиях в присутствии кислорода воздуха без введения инициирующих добавок. Инициатором в этом случае является окисительно-восстановительная система, образующаяся при взаимодействии продуктов гидролиза ВК с кислородом воздуха.

Целью данной работы является изучение сополимеризации ВК с MMA в водной среде.

Сополимеризацию ВК и MMA проводили при 20° в колбе с притертой пробкой, помещенной в термостат, в котором поддерживали заданную температуру с точностью $\pm 0,1^\circ$. Полученные сополимеры переосаждали из ацетонового раствора водой, промывали горячей водой, этиловым спиртом и сушили до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по данным элементарного анализа. Наличие группы ВК в сополимере подтверждалось ИК-спектроскопией.

Сополимеры ВК с MMA растворяются в ацетоне, диметилформамиде (ДМФА), этилацетате и не растворяются в серном эфире, этиловом спирте, воде. Полное растворение в этилацетате указывает на отсутствие в продукте гомополимера ВК.

Были рассмотрены закономерности, наблюдающиеся при сополимеризации в двух фазах, т. е. при содержании мономеров в системе, превышаю-