

УДК 678.742

И. Л. Бейлин

НОВЫЕ ПРОДУКТЫ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ С МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ИЗОЦИАНАТАМИ: СИММЕТРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Ключевые слова: рентгенографический анализ, кристалличность, симметрия, элементарная ячейка, анионная сополимеризация, циклические карбонаты, изоцианаты, полиамидоэферы, надмолекулярная структура.

Синтез сополимерного продукта этиленкарбонат - фенилизоцианат протекает с изменением элементарной ячейки и кристаллической структуры с резким понижением симметрии. Как видно из сопоставления профилей дифрактограмм синтез сополимерных продуктов этиленкарбонат - фенилизоцианат и пропиленкарбонат - фенилизоцианат сопровождается вариациями кристаллических структур и размеров элементарных ячеек. В результате проведенного рентгенографического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии можно отметить, что синтезированные вещества этиленкарбонат - фенилизоцианат и пропиленкарбонат - фенилизоцианат обладают высокой степенью кристалличности с достаточно большой и сложной элементарной ячейкой низкой сингонии (например, моноклинная или триклинная).

Keywords: rentegenograficheskyy analysis, crystallinity, the symmetry of the unit cell, anionic copolymerization, cyclic carbonates, isocyanates, polyesteramides, supramolecular structure.

The synthesis of ethylene copolymer product - phenyl isocyanate proceeds with the change of the unit cell of the crystal structure and the sharp lowering of symmetry as seen from the comparison of diffraction profiles synthesis of ethylene copolymer products - phenyl isocyanate and propylene carbonate - phenyl isocyanate is accompanied by variations in the crystal structures and the size of the unit cells. As a result of X-ray analysis and differential scanning calorimetry can be noted that the synthesized substance ethylene - propylene, and phenylisocyanate - phenylisocyanate possess high crystallinity with a rather large and complex unit cell symmetry low (e.g., monoclinic and triclinic).

Введение

В настоящее время полимеризация различных карбоциклических и гетероциклических соединений приобретает все большее значение как наиболее удобный и эффективный метод синтеза ряда высокомолекулярных соединений. К настоящему времени достигнуты значительные успехи в этой области и получено большое количество как карбоцепных, так и гетероцепных полимеров, содержащих в качестве гетероатомов кислород, азот, серу и другие элементы. Примером широкого промышленного использования этих реакций является производство таких крупнотоннажных пластиков и эластомеров, как полиамиды, простые и сложные полиэферы, полисульфиды, полисилоксаны и др.

Опубликованные в отечественных и зарубежных изданиях в последние годы многочисленные научные статьи и патенты свидетельствуют об интенсивном развитии этой области макромолекулярной химии. Учитывая специфические особенности полимеризации различных циклов, главным образом зависящие от их состава и наличия полярных группировок атомов, нам представлялось целесообразным выделить из большого многообразия карбо- и гетероциклических соединений кислородосодержащие циклы (циклические карбонаты, лактамы, лактоны), полимерные материалы на основе которых представляют наибольший практический интерес [1-6].

Освоение производства полимерных композиций на основе циклокарбонатов и изоцианатосо-

держащих соединений имеет целый ряд рисков, к числу которых нужно отнести финансовые, инновационные, конъюнктурные, коммерческие, сырьевые и отраслевые риски [7-8].

Экспериментальная часть

Закономерности взаимодействия изучались на примере реакций сополимеризации таких циклических карбонатов, как этиленкарбонат, пропиленкарбонат и олигоэфирциклокарбонат марки «Лапролат» (Лапролат) с фенилизоцианатом. В качестве катализаторов использовались лактаматы щелочных металлов (Na-капролактамы).

Реакцию сополимеризации циклических карбонатов с моноизоцианатами проводили в присутствии капролактамата натрия в токе инертного газа в трехгорловой колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой при температуре 160 °С. В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид. Синтез осуществляли при различных мольных соотношениях мономеров в исходной мономерной смеси. Все образцы после получения подвергались очистке с помощью переосаждения гексаном, после чего приобретали вид порошка белого цвета.

Порошковый препарат предварительно просеивался через сито 0,01 мм и затем прессовался в кварцевую кювету. Рентгенографический анализ приготовленного препарата проводился на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE (фирма Брукер, Германия).

Условия съемки обзорных дифрактограмм:

- геометрия Брега-Брентано,
 - щелевая система – фиксированная щель 1 мм х изменяемая щель V20.
 - Cu K α излучение с длиной волны 1,5406Å, графитовый монохроматор,
 - напряжение на трубке 40 кV, сила тока 30 mA,
 - интервал съемки от 3 до 65 °2 θ , шаг дискретного сканирования 0,05 °2 θ ,
 - время экспозиции в точке 1 сек.,
- Условия съемки информативного участка дифрактограммы:
- геометрия Брега-Брентано,
 - щелевая система – фиксированные щели 1 мм х 1 мм.
 - Cu K α излучение с длиной волны 1,5406Å, графитовый монохроматор,
 - напряжение на трубке 40 кV, сила тока 30 mA,
 - интервал съемки от 3 до 45 °2 θ , шаг дискретного сканирования 0,02 °2 θ ,
 - время экспозиции в точке 5 сек.

Обсуждение результатов

Синтез образца этиленкарбонат - фенилизоцианат из протекает с изменением элементарной ячейки и кристаллической структуры с резким понижением симметрии (рис. 1, таблица 1, 2).

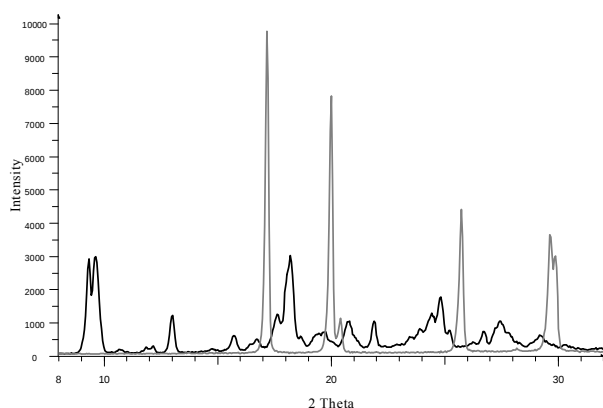


Рис. 1 - Сопоставление исходного этиленкарбоната (—) и продукта сополимеризации этиленкарбонат - фенилизоцианат (—) (фрагменты дифрактограмм)

Таблица 1- Рентгенографические данные на медном излучении – углы отражения 2 θ , межплоскостные расстояния d и интенсивности (абсолютные и относительные) для продукта сополимеризации этиленкарбонат - фенилизоцианат

Этиленкарбонат - фенилизоцианат			
2 θ , °	Межплоскостные расстояния, Å	Интенсивность, Cps*	Интенсивность, %
1	2	3	4
9,32	9,486	3439	96
9,63	9,179	3589	100
12,13	7,290	343	10
12,99	6,810	1226	34
15,74	5,626	725	20
16,43	5,390	394	11

16,70	5,303	455	13
17,42	5,087	945	26
17,62	5,030	1209	34
18,05	4,911	2975	83
18,70	4,742	625	17
19,47	4,556	716	20
19,72	4,499	846	24
20,04	4,427	490	14
20,59	4,310	810	23
20,78	4,271	996	28
21,02	4,223	779	22
21,91	4,053	981	27
23,16	3,838	399	11
23,50	3,783	510	14
23,89	3,722	673	19
24,50	3,631	1122	31
24,87	3,577	1866	52
25,26	3,523	760	21
25,71	3,462	379	11
25,92	3,435	386	11
26,31	3,385	335	9
26,77	3,328	664	19
27,53	3,238	938	26
27,87	3,199	804	22
28,29	3,153	378	11
28,90	3,087	348	10
29,31	3,045	550	15
29,85	2,991	354	10

Таблица 2 - Рентгенографические данные на медном излучении – углы отражения 2 θ , межплоскостные расстояния d и интенсивности (абсолютные и относительные) для исходного этиленкарбоната

Этиленкарбонат			
2 θ , °	Межплоскостные расстояния, Å	Интенсивность, Cps	Интенсивность, %
1	2	3	4
17,14	5,169	9799	100
20,01	4,434	7850	80
20,50	4,329	886	9
25,71	3,462	4415	45
28,19	3,163	211	2
29,67	3,009	3627	37
29,92	2,984	3007	31
33,50	2,673	166	2
33,96	2,637	274	3
34,83	2,574	286	3
37,92	2,371	765	8
38,56	2,333	487	5
39,21	2,296	348	4
40,75	2,213	216	2
44,24	2,046	318	3
44,75	2,024	351	4
46,09	1,968	286	3
48,99	1,858	144	2

Окончание табл. 2

1	2	3	4
50,28	1,813	248	3
50,95	1,791	182	2
53,49	1,712	1552	16
56,77	1,620	387	4
57,95	1,590	385	4
59,07	1,563	173	2
60,12	1,538	154	2
62,08	1,494	167	2

Соотношения межплоскостных расстояний и относительной интенсивности является индивидуальным для всех веществ. Полученные значения не значатся в картотеке международного комитета по порошковым дифракционным данным (ICPDF), что подтверждает образование принципиально новых продуктов.

Как видно из сопоставления профилей дифрактограмм (рис. 2) синтез сополимерных продуктов этиленкарбонат - фенилизотиоцианат и пропиленкарбонат - фенилизотиоцианат протекает с вариациями кристаллических структур и размеров элементарных ячеек.

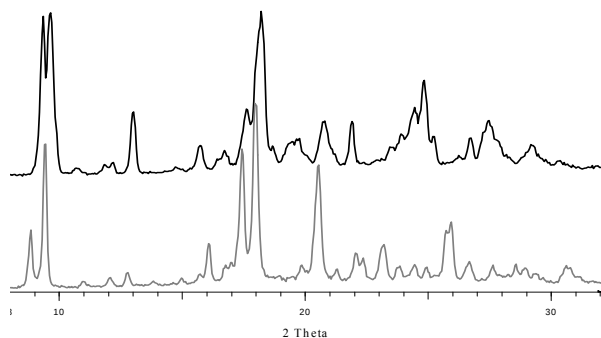


Рис. 2 - Сопоставление обзорных дифрактограмм продукта сополимеризации этиленкарбонат – фенилизотиоцианат (—) и пропиленкарбонат - фенилизотиоцианат (---) в информативной области (со смещением по оси ординат)

В результате проведенного рентгенографического анализа (рис. 3,4) и дифференциально-сканирующей калориметрии можно отметить, что синтезированные вещества этиленкарбонат - фенилизотиоцианат и пропиленкарбонат - фенилизотиоцианат обладают высокой степенью кристалличности с достаточно большой и сложной элементарной ячейкой низкой сингонии (например, моноклинная или триклинная).

Работа поддержана Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно – техни-

ческой сфере и Инвестиционно – венчурным фондом Республики Татарстан.

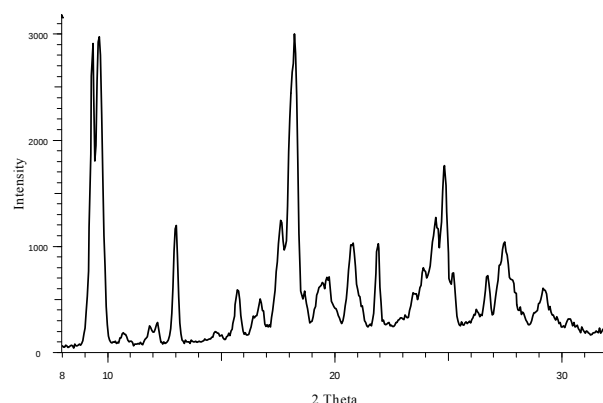


Рис. 3 - Фрагмент обзорной дифрактограммы продукта сополимеризации этиленкарбонат – пропиленкарбонат

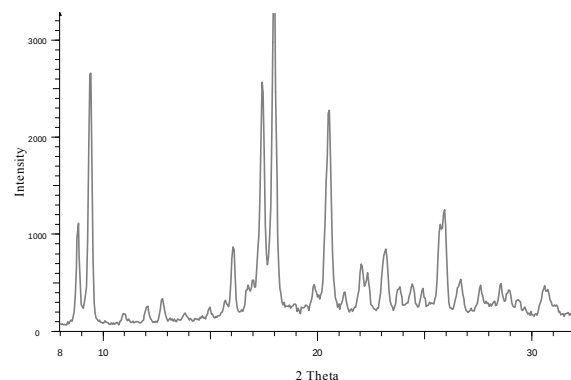


Рис. 4 - Фрагмент обзорной дифрактограммы продукта сополимеризации пропиленкарбонат – фенилизотиоцианат

Литература

1. I.L. Beilin, V.P. Arkhireev. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **47**, 4, 478-483 (2011).
2. I.L. Beilin, V.P. Arkhireev. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **45**, 4, 450-454 (2009).
3. I.L. Beilin, V.P. Arkhireev. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **79**, 1, 133-136 (2006).
4. И.Л. Беилин, В.П. Архиреев *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 163-169 (2006).
5. И.Л. Беилин, В.П. Архиреев *Вестник Казанского технологического университета*, **1**, 369-375 (2005).
6. И.Л. Беилин, В.П. Архиреев *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 246-249 (2004).
7. И.Л. Беилин. *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 21, 173-175 (2012).
8. И.Л. Беилин. *Вестник Казанского технологического университета*, **4**, 284-286 (2013).