

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 изоцианатосодержащих 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 фенилизотиоцианатом. В качестве катализаторов использовались лактаматы щелочных металлов (Na-капролактат). Реакцию сополимеризации циклических карбонатов с моноизоцианатами проводили в присутствии капролактата натрия в токе инертного газа в трехгорловой колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой при температуре 160 °C. 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 Брегга-Брентано, · щелевая система – фиксированная щель 1 мм x изменяемая щель V20. · Cu K α излучение с длиной волны 1,5406 Å, графитовый монохроматор, · напряжение на трубке 40 кV, сила тока 30 mA, · интервал съемки от 3 до 65 °2 θ ,

шаг дискретного сканирования 0,05 °2θ, · время экспозиции в точке 1 сек.,
Условия съемки информативного участка дифрактограммы: · геометрия Брегга-Брентано, · щелевая система – фиксированные щели 1 мм х 1 мм. · Cu Kα излучение с длиной волны 1,5406Å, графитовый монохроматор, · напряжение на трубке 40 кV, сила тока 30 mA, · интервал съемки от 3 до 45 °2θ, шаг дискретного сканирования 0,02 °2θ, · 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 2θ, межплоскостные расстояния d и интенсивности (абсолютные и относительные) для продукта сополимеризации этиленкарбонат - фенилизоцианат
Этиленкарбонат - фенилизоцианат 2θ, 0 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 2θ, межплоскостные расстояния d и интенсивности (абсолютные и относительные) для исходного этиленкарбоната Этиленкарбонат 2θ, 0 Межплоск. расст-ия, 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 - фенилизоцианат и пропиленкарбонат - фенилизоцианат протекает с вариациями кристаллических структур и размеров

элементарных ячеек. Рис. 2 - Сопоставление обзорных дифрактограмм продукта сополимеризации этиленкарбонат - фенилизоцианат (—) и пропиленкарбонат - фенилизоцианат (---) 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 - фенилизоцианат и пропиленкарбонат - фенилизоцианат 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 - технической сфере и Инвестиционно - венчурным фондом Республики Татарстан. Рис. 3 - Фрагмент обзорной дифрактограммы продукта сополимеризации этиленкарбонат - пропиленкарбонат Рис. 4 - Фрагмент обзорной дифрактограммы продукта сополимеризации пропиленкарбонат - фенилизоцианат