

приводит к тому, что характер зависимости количества ПМЦ, образующихся в гетерофазной системе при постоянной температуре, с увеличением степени наполнения в случае меди и цинка является различным. Поэтому отверждения гетерофазных систем эпоксидная смола — медь (в отличие от систем с дисперсным цинком) в тех же условиях не наблюдается даже при высоких степенях наполнения и высоких температурах (250°).

1. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1974.— 304 с.
2. *Брык М. Т.* Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.— Киев: Наук. думка, 1981.— 288 с.
3. *Натансон Э. М., Ульберг З. Р.* Коллоидные металлы и металлополимеры.— Киев: Наук. думка, 1971.— 348 с.
4. *Гороховский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф.* Краткий справочник по химии.— Киев: Наук. думка, 1974.— 991 с.
5. *Компаниец В. А., Сироватка Л. А., Гороховский Г. А.* Исследование гетерофазных систем на основе ЭД-20 и меди методом ЯМР-спектроскопии.— Композиционные полимерные материалы, 1979, вып. 4, с. 44—47.
6. *Архангельский И. В., Комиссарова Л. Н., Фаликман В. Р.* О взаимосвязи структурных характеристик и кинетических параметров процесса термического разложения формиатов некоторых металлов.— Координац. химия, 1977, 3, № 3, с. 385—394.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

Поступила 10.12.82

УДК 547.7:66.095.18:543.42

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КСИЛИТАНА В РЕАКЦИИ С ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ

Т. В. Ривкина, С. С. Ищенко, Б. А. Жубанов, Х. М. Мирфаизов

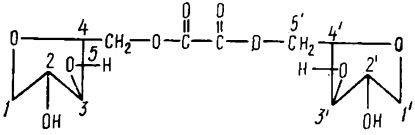
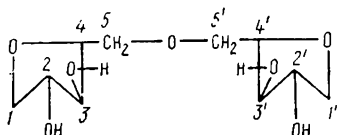
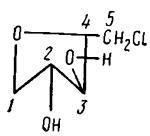
В результате реакции диизоцианатов с полиолами образуются полиуретаны, имеющие большое практическое значение. Введение в цепи полиуретанов многих типов функциональных групп и структурных единиц позволяет широко варьировать свойства полиуретановых материалов [1—3].

В последнее время были синтезированы производные мало используемого в синтезе полиуретанов ОН-содержащего соединения ксилитана [4], являющегося продуктом гидролизного производства. Очевидно, можно ожидать, введение в состав полиуретанов устойчивого ксилитанового кольца, склонного к внутри- и межмолекулярным связям, будет улучшать свойства полиуретанов. Однако, взаимодействие эфиров ксилитана с изоцианатом еще не изучали. Цель настоящей работы — исследовать кинетические закономерности некаталитических реакций производных ксилитана в модельной реакции с фенилизоцианатом. Можно полагать, что полученные результаты позволят судить об активности ОН-групп производных ксилитана в реакции уретанообразования.

Характеристики исходных гидроксилсодержащих производных ксилитана приведены в табл. 1. Молекулярную массу определяли методом эбулиоскопии (М. м. эбул.). Были определены значения кислотных чисел соединений (К. ч.). Перед началом реакции производные ксилитана сушили под вакуумом при температуре 353 К в течение 3 ч. Влага по Фишеру была не более 0,02 %. Кинетику реакций производных ксилитана с фенилизоцианатом проводили на UR-20 и «Specord-75» в области поглощения 2290—2260 см⁻¹ в растворе циклогексанона. Концентрация растворов для сложного и простого эфиров ксилитана составляла: 0,05 кмоль/м³, для 5-хлор ксилитана — 0,1 и для фенилизо-

Таблица 1

Характеристика исходных гидроксилсодержащих производных ксилитана

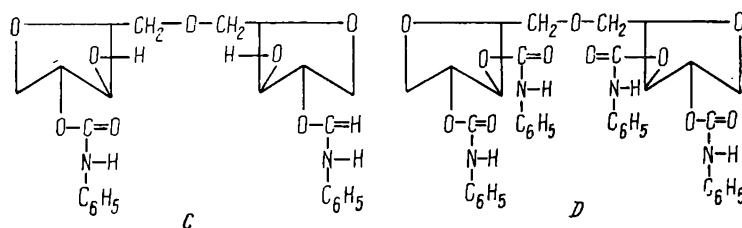
Производные ксилитана	М. м. эбул.	ОН, %	Cl, %	К. ч., мгКОН/г
Сложный эфир ксилитана 	320	21	—	0,9
Простой эфир ксилитана 	250	27	—	—
5-Хлор ксилитан 	153	22	23	0,1

цианата — 0,2 кмоль/м³. ИК-спектры снимали в неразборной кювете из СаF₂, толщиной 40 мк, скорость сканирования составляла 160 см/мин.

Фенилизоцианат очищали двойной перегонкой; т. кип. 298 К/266,6 Н/м². Циклогексанон сушили над свежепрокаленным сульфатом магния в течение 2 сут, затем перегоняли; т. кип. 303 К/266,6 Н/м². Остаточная влага по Фишеру была не более 0,02 %.

Благодаря пространственному строению ксилитана его производные содержат вторичные гидроксильные группы разной реакционной способности [5]. В результате этого взаимодействие исходных гидроксилсодержащих производных ксилитана можно отнести к последовательно-параллельным реакциям.

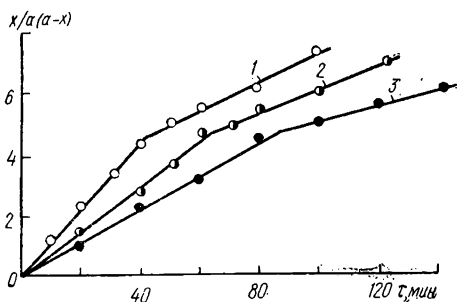
Следовательно, в результате реакций сложного и простого эфиров ксилитана с фенилизоцианатом на первой стадии идет реакция по ОН-группам в положении 2,2', с образованием вещества С, а на второй — по группам 3,3', с образованием вещества D. Например, для простого эфира ксилитана:



В результате реакции 5-хлор ксилитана с фенилизоцианатом на первой стадии идет образование вещества по ОН-группе в положении 2, а на второй — по ОН-группе в положении 3. Скорость реакции описывается во всех случаях уравнением второго порядка:

$$\frac{d|v|}{d\tau} = K_1[A][B] + K_2[C][B].$$

Согласно уравнению, вид кинетической кривой и ее анаморфозы должен зависеть от констант скоростей индивидуальных реакций. Анаморфоза кинетической кривой, рассчитанная по общему расходу изоцианата в координатах второго порядка, имеет два участка (см. рисунок). Для простого и сложного эфиров ксилитана первый участок соответствует реакции образования вещества С, а второй — D. Для 5-хлор ксилитана первый участок описывает реакцию по ОН-группе



Анаморфозы кинетических кривых реакций взаимодействия сложного эфира ксилитана с фенилизоцианатом при различных температурах, К: 1—333; 2—343; 3—353. Концентрация фенилизоцианата 0,2 кмоль/м³, эфира 0,066 кмоль/м³.

в положении 2, а второй — в положении 3. Тогда наблюдаемая константа скорости K , вычисленная по первому участку анаморфозы кинетической кривой, должна отвечать значению K_1 , по второму — K_2 .

Анаморфозы кинетических кривых идентичны для всех реакций исходных гидроксилсодержащих веществ с фенилизоцианатом. Аналогичные изломы на анаморфозах наблюдали в ряде работ для реакционных систем, в которых присутствовали изоцианат и смесь гидроксилсодержащих соединений с разной реакционной способностью (например, [6]).

Константы скоростей некаталитических реакций сложного и простого эфиров ксилитана, 5-хлор ксилитана с фенилизоцианатом приведены в табл. 2, из которой видно, что гидроксильные группы различаются по своей реакционной способности. Это связано с образованием внутримолекулярных водородных связей [7] и со стерическими затруднениями. Рассчитанные энергии активации E исследуемых реакций хорошо согласуются с литературными данными для некаталитических реакций уретанообразования [8].

Сравнивая кинетические параметры реакций фенилизоцианата с производными ксилитана, последние можно расположить по своей активности в следующий ряд: сложный эфир ксилитана > простой эфир ксилитана > 5-хлор ксилитан.

Таким образом, изученные производные ксилитана являются перспективными реакционноспособными олигомерами в реакциях образования полиуретанов.

Таблица 2

Кинетические параметры реакций производных ксилитана с фенилизоцианатом

Производные ксилитана	$K \cdot 10^{-2}$, м ³ /кмоль · с			E , кДж/моль
	333 К	343 К	353 К	
Сложный эфир ксилитана				
I стадия	0,9	1,2	1,7	32
II стадия	0,4	0,6	0,9	33
Простой эфир ксилитана				
I стадия	0,6	0,9	1,3	40
II стадия	0,3	0,5	0,7	43
5-Хлор ксилитан				
I стадия	0,2	0,3	0,5	50
II стадия	0,1	0,2	0,3	53

1. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов.— Киев : Наук. думка, 1970.— 279 с.
2. Юрженко В. А., Попов И. А., Гриценко Т. М. Влияние состава гликолевой компоненты на свойства линейных аморфных полиуретанов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1975, вып. 16, с. 91—94.
3. К исследованию взаимосвязи строения и свойств полиуретановых пленкообразующих материалов / С. И. Омельченко, Н. П. Сметанкина, В. П. Кузнецова и др.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, 14, № 9, с. 1891—1896.
4. Бейсебаев М. Ж. Синтез и исследование простых эфиров и сложных полиэфиров ксилитана. Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Алма-Ата, 1976.— 19 с.
5. Мирфаизов Х. М., Хлебова С. В., Жубанов Б. А. Диглицидиловые эфиры ксилитана.— Пласт. массы, 1981, № 10, с. 56—57.
6. Мюллер Б. Е., Панова Н. В., Апухтина Н. П. О связи между реакционной способностью гидроксилсодержащих, составляющих системы, и свойствами уретановых эластомеров.— Синтез и физико-химия полимеров, 1968, № 5, с. 89—95.
7. Активность гидроксильных групп ксилитана в реакции с фенилизоцианатом / Т. В. Ривкина, С. С. Ищенко, Х. М. Мирфаизов, Б. А. Жубанов, Б. Н. Корчиев.— Чпмкент, 1982.— 7 с. (Каз. хим-технол. ин-т).— Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ 16.07.82, № 827 хп-Д82.
8. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов.— М. : Химия, 1968.— 469 с.

Институт органической химии АН УССР, Киев
Казахский химико-технологический институт,
Чимкент

Поступила 25.04.83

УДК 678.84:620.12:549.67

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ПРИРОДНЫМ И МОДИФИЦИРОВАННЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

В. Я. Круглицкая, О. Г. Ломтадзе, Н. Н. Круглицкий, О. К. Коваленко

Среди новых материалов, имеющих промышленное значение, все более широкое применение находят наполненные полимеры, поскольку наряду с улучшением физико-химических, механических и защитных свойств дешевые минеральные наполнители и армирующие добавки обеспечивают более экономичный расход полимера. В последние годы внимание исследователей привлекли полиорганосилоксаны, отличающиеся термостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами и стойкостью к агрессивным средам. Однако несмотря на такие ценные свойства, низкая адгезия к металлическим поверхностям и высокая стоимость ограничивает их широкое промышленное использование [1—4]. Наряду с исследованиями, направленными на решение возникшей проблемы путем синтеза новых кремнийорганических соединений в литературе с каждым годом появляется все больше работ по наполненным полиорганосилоксанам [5—8]. Тем не менее многие процессы, протекающие в системе кремнийорганический полимер — наполнитель, определяющие усиливающее действие наполнителя, изучены недостаточно.

Цель данной работы — разработать на основе дешевого минерального сырья активные наполнители полиорганосилоксанов, что позволило бы существенно удешевить защитные покрытия на их основе, и наряду с указанным путем модификации поверхности наполнителя получить композиционные покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами.

В качестве объекта исследования выбрали широко распространенный цеолитсодержащий туф — клиноптилолит, отличающийся высокой термостабильностью и устойчивостью к действию кислот, что обусловлено высоким значением соотношения кремнезема к глинозему.

Формирование композиционных покрытий зависит от характера взаимодействия между частицами наполнителя, а также наполнителя с полимером. Регулировать эти процессы можно изменением химического состава модификатора поверхности наполнителя и полимерного связующего. Исходя из этих соображений, исследовали кремнийорга-