

его избыток, приводящий к стабилизационным эффектам при высоких концентрациях полимерной компоненты, что и наблюдается в наших экспериментах.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов показано, что:

— сополимеры акриловой кислоты с акрилонитрилом могут служить эффективными флокулянтами при извлечении ионов меди из сточных вод посредством осаждения в виде гидроокиси меди;

— флокулирующая эффективность находится в зависимости от природы полимера, его концентрации и содержания дисперсной фазы в сточной воде;

— при выборе флокулянта и его оптимальной концентрации необходимо учитывать возможности взаимодействия между частицами дисперсной фазы и макромолекулами флокулирующего агента, между модифицированными частицами и между модифицированными и немодифицированными частицами. При этом, поскольку система гетерофазна, решающее значение имеет отношение количества флокулянта к поверхности раздела фаз.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Запольский А. К., Баран А. А. — Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л., Химия, 1937. 268 с.
2. Баран А. А. — Полимерсодержащие дисперсные системы. Киев, Наукова думка, 1986. 248 с.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 74—78 (1994 г.)

УДК 547.236+678.664/678.026.3

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ 1-КАРБЭТОКСИ-3,5-ДИ(β-ОКСИЭТИЛ)ГЕКСАГИДРО-СИММ- ТРИАЗИНА

Д. И. ОГАНЕСЯН, А. А. АБРААМЯН, Ф. С. КИНОЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 VII 1988

Ранее нами был осуществлен синтез полиуретанов (ПУ) на основе 1,3,5-трис(β-оксиэтил)гексагидро-симм-триазина, на основе которых получены покрытия и изучены некоторые свойства последних [1].

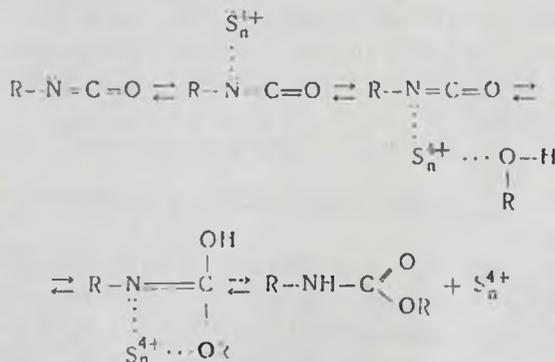
В продолжение исследований по синтезу ПУ, содержащих в главной полимерной цепи триазиновые циклы, и с целью получения полимерных пленок на их основе нами синтезирован и охарактеризован новый триазиносодержащий диол—1-карбэтоксигексагидро-симм-триазин, который с диизоцианатами образует ПУ (II) по схеме:

С целью выяснения каталитического эффекта ДЛО изучено поведение последнего при получении II на основе I и ГМДИ в диоксане ИК спектральным методом. Сняты спектры ДЛО с исходными компонентами в отдельности и в их смеси при 25 и 40°. Установлено, что при 25° в течение 1 ч не наблюдается изменения основных полос поглощений имеющихся групп. Однако с повышением температуры до 40° за этот же период в смеси изоцианат—ДЛО (1:1) наблюдается появление новой полосы—2340 см⁻¹, что, очевидно, является результатом взаимодействия неподеленной электронной пары азота диизоцианата с атомом металла катализатора. Это согласуется с данными работы [3]. В спектре смеси ДЛО, диизоцианата и I (1:1:1), кроме основных областей поглощения, обнаружены узкие полосы поглощения при 3350, 3470 и 1530—1570 см⁻¹, характерные валентным колебаниям NH- и COO- групп.

Таблица 1
Изменение интенсивности полос поглощения групп в процессе образования ПУ

Интегральная интенсивность / I ₀	Время, мин
1,1	150
1,4	120
1,65	90
2,0	60
2,2	30

На основании этих данных, хотя однозначно нельзя конкретизировать механизм катализа, но все же можно предположить вероятность образования комплекса по схеме:



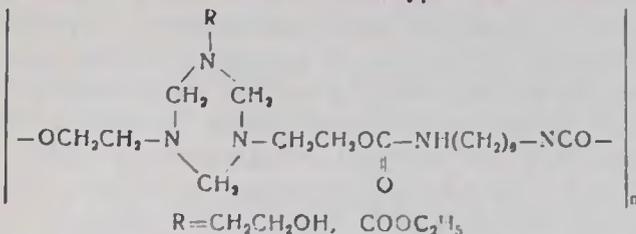
На основе I или 1,3,5-трис(β-оксиэтил)гексагидро-симм-триазина и ГМДИ получены полиуретановые эластичные, прозрачные пленки непосредственно на поверхности целлофановой подложки методом полива 15% раствором с последующим высушиванием. Следует отметить, что

на основе ароматического диизоцианата-4,4'-дифенилметандиизоцианата получаются хрупкие, мутные пленки.

Некоторые свойства полученных пленок представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства полиуретановых пленок



R	Растворитель	Прочность на разрыв, кгс/см ²	Относительное удлинение, %	Многократный изгиб	Водостойкость, %	Водопоглощение, %
CH ₂ CH ₂ OH	диоксан	36,3	83,3	911	22,6	6,49
	хлороформ	13,8	78,7	804	1,7	5,40
	ацетон	50,5	55,0	—	6,2	12,48
	ДМФА	40,1	71,6	—	15,2	4,65
COOC ₂ H ₅	диоксан	129,2	93,3	980	5,9	15,7

Из таблицы видно, что свойства пленок отличаются в зависимости от природы растворителя, остаточное количество которого имеет пластифицирующий эффект.

Следует отметить, что полученные таким образом ПУ не устойчивы к атмосферной влаге. Диэлектрические потери в ходе хранения возрастают. Причиной такого поведения могут быть остаточные изоцианатные группы ПУ.

Экспериментальная часть

Гексаметилен- и 4,4'-дифенилметандиизоцианаты были очищены согласно [6]. ДЛО применяли без дополнительной очистки. Используемые амины очищали перегонкой [7]. Этилуретан марки «х. ч.». Используемые растворители очищали общепринятыми методами [8].

1-Карбэтокси-3,5-ди(β-оксиэтил)гексагидро-симм-триазин (I). К 15 г 30% раствора формалина (0,015 моля) при перемешивании прикапывали раствор 4,45 г (0,05 моля) этилуретана в 6,1 г (0,1 моля) моноэтаноламина в течение 5—10 мин. Температура реакционной смеси поднималась до 45°, которую поддерживали в течение 1 ч. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 2,5 ч при 60—65°. После удаления воды и остатка формалина в вакууме водоструйного насоса продукт перегоняли при 140°/5 мм. Выход I 7 г (56%); n_D^{20} 1,4810; Найдено, %: N 17,58. C₁₀H₂₁N₃O₄. Вычислено, %: N 17,00.

Синтез ПУ. В четырехгорлую колбу с мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, защищенную хлоркальциевой трубкой для ввода аргона, помещали 0,01 моля 1, 0,05% ДЛО (от суммарной массы реагентов) и 5 мл свежеперегнанного диоксана. К полученной смеси при 40° в течение 10 мин прикапывали раствор 0,01 моля соответствующего динизоцианата в 10 мл диоксана. Смесь нагревали 3 ч при этой температуре. После охлаждения содержимое колбы разбавляли диоксаном и осаждали из дистиллированной воды. Образовавшийся полимер фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при 54° /13 мм до постоянной массы. В случае ПУ II, где R = (CH₂)₆—выход 82% (от теоретич.): Т. размягч. 225—235°; [η] = 0,29; Найдено, %: N 17,0. C₁₈H₃₂ N₅O₆. Вычислено, %: N 16,6. ПУ II, где R = (C₆H₅)₂CH₂—выход 71% (от теоретич.); Т. размягч. 241—248°; [η] = 0,26. Найдено, %: N 14,6. C₂₅H₃₀N₅O₆. Вычислено, %: N 14,1.

Т. размягч. ПУ определяли на микронагревательном столике «Вое-тиус» с наблюдательным устройством «РНМК-05». ИК спектры снимали на спектрометре «Спексод-75-IR». Образцы отбирали через каждые 30 мин для спектрометрического исследования. Характеристическую вязкость определяли в капиллярном вискозиметре Уббелоде при 20° в ДМФА.

Пленки, полученные при мольном соотношении динизоцианат-триол (диол)-диэтанолламин-1,3:1:0,5, соответственно, высушивали в течение 24 ч при 20° и 45 ч при 50°/14 мм. Механические свойства (прочность на разрыв, относительное удлинение и многократный изгиб) пленок, толщина которых равна 0,16—0,18 мм, определяли на разрывной машине «ZE-10» (по ГОСТ 11262—30) и на приборе «ДП-5/3». Водопоглощение и водостойкость пленок определяли согласно [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Оганесян Д. Н., Абрамян А. А., Аванесян Э. С., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М.— Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 10, с. 667.
2. Рашип А. М.— Вег, 1949, v. 82, p. 316.
3. Пронина И. А., Спирип Ю. Л., Благодравова А. А., Арефьева С. М., Гентмахер А. Р., Медведев С. С.— ДАН СССР, 1965, т. 101, с. 362.
4. Энтелис С. Г., Нестеров О. В.— Усп. хим., т. 35, № 12, с. 2194.
5. Smith H. A.— J. Appl. Polymer Sci., 1963, № 7, p. 65.
6. Мономеры для поликонденсации/под ред. В. В. Коршака, М., Мир, 1976, с. 328, 330.
7. Гаттерман Л., Виланд Г.— Практические работы по органической химии, М.-Л., Госхимиздат, 1948, 335 с.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Раддик Дж., Туле Э.— Органические растворители, М.-Л., 1958, 319 с.
9. Карякина М. И.— Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий, М., Химия, 1977, 238 с.