

УДК 541.64 : 547.491

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ АРИЛДИЦИАНАТОВ

*В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов,
А. Г. Пучин, Л. А. Асланян*

Показано, что сополимеризацией арилдицианатов различного строения можно направленно варьировать физические свойства полидицианатов. При сополимеризации арилдицианатов с фенилдицианатом, в зависимости от соотношения исходных мономеров, могут быть получены полидицианаты с различной частотой спшивки, а также плавкие и растворимые полимеры.

Цель данной работы — изучение возможности варьирования свойств полидицианатов как путем сополимеризации арилдицианатов различного строения, так и посредством изменения частоты спшивки в этих полимерах за счет сополимеризации дициановых эфиров с моноцианатами.

Процесс полидицианатов проходит с высокой селективностью [1] в отличие от ряда описанных в литературе случаев полидицианатов и полидицианатов мономеров с другими функциональными группами.

Совместную полидицианатов [2] осуществляли в массе, в присутствии $ZnCl_2$ в качестве катализатора, контролируя ход процесса методом ИК-спектроскопии.

Гомополимер на основе дицианатодифенилпропана (ДП) значительно превосходит полидицианат на основе дицианового эфира фенолфталеина (ДФ) по показателю удельной ударной вязкости, но уступает ему по теплостойкости (табл. 1) [1]. При мольном соотношении этих дициановых эфиров 1,00 : 0,35 удается получить сополимер, обладающий высокой прочностью на удар и теплостойкостью, близкой к теплостойкости гомополимера на основе ДФ (опыты 1, 5 и 12, табл. 1). Этот полимер превосходит гомополимер из ДП по прочности на изгиб.

При мольном соотношении 1,00 : 0,35 нами были получены также сополимеры ДП с другими арилдицианатами (опыты 13—15, табл. 1). Однако, если сополимер с дициановым эфиром гексафтордиана (ДФП) имел высокие физико-механические показатели, то у сополимеров с 1,3- и 1,4-дицианатобензолами (ДР и ДГ) эти показатели были ниже, чем у гомополимеров [3]. В последнем случае, вероятно, сказывается различие в длине межузловых сегментов у исходных сополимеров, что сильно нарушает упорядоченность строения сетки и способствует ухудшению физико-механических свойств. Аналогичные эффекты наблюдаются и в случае других сополимеров (табл. 1).

Интересные результаты получены при полимеризации ДП с добавкой 0,25 мол. % БК [4]. Отличительной чертой полученного сополимера является то, что его термостойкость на воздухе (по данным ТГА) возрастает на $\sim 40^\circ$ по сравнению с гомополидицианатом.

Особенно заметен эффект от введения небольших добавок карборансодержащего дицианата при сравнении данных по термоокислительной ста-

Таблица 1

**Свойства продуктов совместной полициклотримеризации
арилдицианатов различного строения**

Опыт, №	Исходные мономеры	Мольное соотношение	Удельная ударная вязкость, кГ·см/см ²	Предел прочности на изгиб, кГ/см ²	Твердость по Бринеллю, кГ/см ²
1	ДП : ДФ	1 : 0	25	1400	1600
2	То же	1,0 : 0,1	13	1260	1220
3	»	1,0 : 0,2	15	1390	1320
4	»	1,0 : 0,3	17	1480	1360
5	»	1,0 : 0,35	19	1580	1350
6	»	1,0 : 0,4	16	1590	1330
7	»	1,0 : 0,5	16	1620	1340
8	»	1,0 : 1,0	10	1700	1390
9	»	0,35 : 1,0	9	1800	1430
10	»	0,2 : 1,0	8	1760	1400
11	»	0,1 : 1,0	7	1780	1360
12	»	0 : 1	6	2020	1700
13	ДП : ДФП	1,0 : 0,35	22	1460	1190
14	ДП : ДГ	1,0 : 0,35	9	990	—
15	ДП : ДР	1,0 : 0,35	12	980	1080
16	ДР : ДГ	1,0 : 0,35	20	1180	970
17	ДГ : ДР	1,0 : 0,35	16	1040	1090
18	ДГ : ДФ	1,0 : 0,35	3	650	470
19	ДП : ДФ : БК *	1,0 : 0,35 : 0,002	18	1580	1310

* БК — 1,2-бис-(4-цианатофенил)-о-карборан.

Таблица 2

Свойства продуктов совместной полициклотримеризации ДП и ФЦ

Опыт, №	Мольное соотношение ДП : ФЦ	$\eta_{\text{пр}}$ в ДМФА при 25°, дЛ/г	M *	Уменьшение массы (%) при экстрагировании в течение 16 час.		d_4^{20} , г/см ³	Удельная ударная вязкость, кГ·см/см ²	Предел прочности на изгиб, кГ/см ²
				этиловым спиртом	ацетоном			
1	1 : 0,1	--	--	0,01	4,1	1,212	7	1100
2	1 : 0,5	--	--	0,01	17,1	1,225	12	1350
3	1 : 0,9	--	--	0,01	27,7	1,235	8	1200
4	1 : 1,0	--	--	0,01	32,1	1,238	6	1000
5	1 : 1,1	--	--	0,03	52,0	1,238	3	850
6	1 : 1,3	--	--	0,11	68,7	1,240	2	650
7	1 : 1,5	0,50**	3000***	0,21	89,7	1,248	1,5	300
8	1 : 2,0	0,22	2000	0,63	98,9	1,250	1	150
9	1 : 2,5	0,14	1500	1,17	99,0	1,252	--	--
10	1 : 3,0	0,13	1050	2,58	99,0	1,253	--	--
11	1 : 3,5	0,12	850	3,75	99,0	1,256	--	--
12	1 : 4,0	0,11	750	--	100,0	1,258	--	--

* Здесь и в табл. 3 — методом эбуллиоскопии в бензоле.

** Данные относятся к фракции, растворимой в ДМФА.

*** Данные относятся к фракции, растворимой в бензоле.

структуре полицианатов в изотермических условиях. Так, полимер на основе ДП без карборансодержащей добавки при прогревании на воздухе в течение 1 часа при 300° уменьшается в массе на ~10%; уменьшение массы в этих же условиях полицианата с добавкой 0,25 мол. % БК составляет ~5%. При 350° потери массы за 1 час составляют 58 и 27% соответственно.

Таким образом, видно, что комплекс свойств сополимеров можно изменять в определенном направлении, изменения природу и соотношение исходных дицианатов.

К преимуществам синтеза сополимеров следует отнести также то, что смеси дицианатов переходят в расплав при более низких температурах, чем исходные дицианаты и не выкристаллизовываются из расплава при их охлаждении и длительном хранении. Это значительно упрощает технологию переработки таких полимеров.

Представлялось также интересным получение сополимеров арилдицианатов с арилмоноцианатом [5].

С этой целью нами были получены сополимеры ДП с фенилцианатом (ФЦ) с мольным соотношением от 1,0 : 0,1 до 1,0 : 4,0 (табл. 2) и исследованы некоторые их свойства.

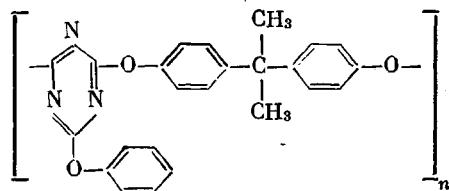
Контроль за возможностью гомоциклотримеризации ФЦ осуществляли определением потери массы при экстракции тонкодисперсных порошков продуктов совместной полициклотримеризации кипящим спиртом, в котором хорошо растворим трифенилцианурат (ТФЦ) и не растворимы даже низкомолекулярные моноцианаты.

Предварительно контрольным опытом было установлено, что ТФЦ (5 вес. %), введенный в сополимер (мольное соотношение исходных мономеров 1 : 1), количественно экстрагируется спиртом.

Данные табл. 2 показывают, что потери массы при экстракции спиртом продуктов совместной полимеризации ДП с ФЦ до мольного соотношения 1 : 1 составляют всего 0,01 %, или не более 0,1 % от исходного ФЦ. При увеличении содержания в исходной смеси ФЦ потери массы несколько увеличиваются, однако даже при значительном избытке моноцианата количество образующегося ТФЦ составляет только 6,2 % от взятого в реакцию ФЦ (табл. 2, опыт 11).

Из вышеупомянутых данных, а также из значений молекулярных масс сополимеров с большим содержанием ФЦ можно заключить, что процесс сополимеризации является преобладающим.

Теоретически для образования регулярно построенного сополимера линейного строения



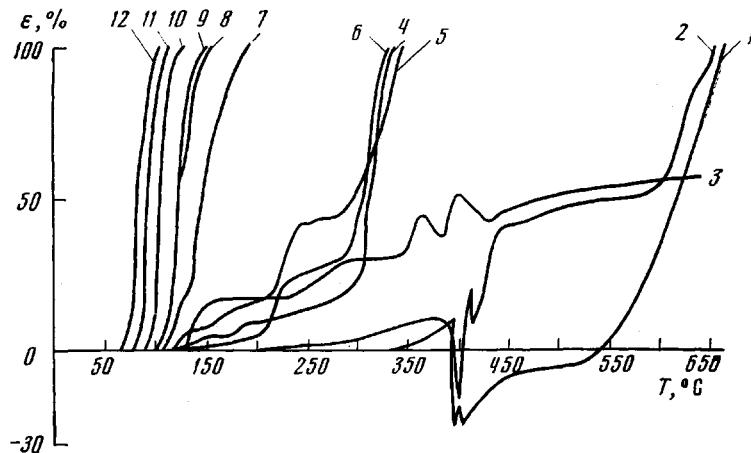
мольное соотношение моно- и дицианата должно быть 1 : 1. Подобные полимеры, полученные поликонденсацией из соответствующего замещенного дихлортриазина и диана, растворимы в хлороформе, *o*-дихлорбензоле, ДМФА и других органических растворителях [6]. Однако при совместной полициклотримеризации ФЦ и ДП полностью растворимые в этих растворителях полимеры образуются только начиная с мольного соотношения 1,0 : 2,0.

В табл. 2 приведены количественные данные о росте золь-фракции с увеличением мольного содержания моноцианата в сополимерах при экстракции ацетоном, в котором растворим ТФЦ и низкомолекулярные фракции сополимеров.

Степень завершенности полициклотримеризации по группам O—C≡N, спределенная методом ИК-спектроскопии, как для сплошных, так и для плавных растворимых сополимеров, составляла 96—98 %.

Сополимеры арилдицианатов с ФЦ представляют собой слабоокрашенные, чаще всего прозрачные монолитные образцы.

Физико-механические показатели этих сополимеров значительно уступают гомополимерам дицианатов (табл. 1, 2) и резко убывают с уменьшением частоты спшивки. Это, по-видимому, обусловлено нарушением регулярности спшивки, реализуемой при гомополимеризации дицианатов. Поэтому



Термомеханические кривые сжатия сополимеров на основе ДП и ФЦ. Цифры у кривых — номера опытов в табл. 2

му наблюдаемые показатели спищих сополимеров арилдицианатов с моноцианатом становятся аналогичными для хаотически спищих жесткоцепных полимеров (эпоксидным, фенольно-формальдегидным, полифениленового типа и др.).

Характер термомеханических кривых растворимых сополимеров (опыты 7–12, табл. 2) соответствует низкомолекулярным аморфным плавким полимерам (рисунок). Сополимеры с содержанием в исходной смеси ФЦ от 1,3 до 1,0 молей, имеющие небольшую частоту спшивки, полностью деформируются под нагрузкой при 300–350°. С увеличением частоты спшив-

Таблица 3

Свойства продуктов совместной поликлотримеризации арилдицианатов различного строения и фенилдицианата

(Мольное соотношение арилдицианат : ФЦ = 1 : 2)

Исходный арилдицианат	$\eta_{\text{пр}}^{\text{ДМФА}}$, dl/g	$M \cdot 10^{-2}$	d_4^{20} , g/cm^3
4,4'-Дицианатодифенилметан	0,17	—	1,284
ДП	0,22	20	1,250
ДФП	0,15 *	—	1,458
4,4'-Дицианатодифенилфенилметан	0,12	—	1,274
4,4'-Дицианатодифенилфенилметилметан	0,14	21	1,259
4,4'-Дицианатодифенилдифенилметан	0,29	—	1,281
3,3-Бис-(4-цианатофенил)фталид	0,21	21	1,312
9,9-Бис-(4-цианатофенил)флуорен	0,26	—	1,274
9,9-Бис-(4-цианатофенил)антрацен-10	0,26	—	1,292
БК	0,20 *	—	1,263
ДР	0,12	16	1,312
ДГ	0,10 *	—	1,343
4,4'-Дицианатодифенил	0,12 *	—	1,336

* Данные относятся к фракции, растворимой в ДМФА, гель-фракция составляла 0,75–2,5%.

ки увеличивается температура начала деформации, и характер термомеханических кривых становится подобным характеру деформации гомополимеров [1].

Характер разложения сополимеров при нагревании однотипен. Процесс происходит в две стадии при ~ 400 и $\sim 520^\circ$. Однако с увеличением количества ФЦ, взятого в сополимеризацию, температура начала уменьшения массы постепенно сдвигается в область более низких температур. Так, для сополимера 1 (табл. 2) эта температура составляет $\sim 310^\circ$, а для сополимера 10 $\sim 250^\circ$.

Нами были также синтезированы сополимеры дицианатов различного строения с ФЦ (табл. 3).

Так же, как и сополимеры (ДП), эти полимеры имеют небольшую молекулярную массу. Все они хорошо растворимы во многих органических растворителях. Только в случае сополимеров на основе ДФП, БК, ДГ и дицианатодифенила (табл. 3) наблюдается небольшое содержание (0,75—2,50%) гель-фракции, не растворимой в ДМФА. Это, вероятно, обусловлено большим различием в реакционной способности этих дицианатов и ФЦ, в результате чего увеличивается вероятность протекания гомополиклопримеризации дицианатов с образованием сшитых структур.

Сополимеры представляют собой слабоокрашенные, чаще всего прозрачные монолитные образцы, плотность которых колеблется в пределах 1,23—1,46 $\text{г}/\text{см}^3$. Повышенной плотностью обладают образцы сополимеров на основе ФЦ с одноядерными арилдицианатами и 4,4'-дицианатодифенилом. Самую высокую плотность имеют сополимеры на основе фторсодержащего дицианата (табл. 3). Аналогичные закономерности наблюдали и ранее в случае гомополицианатов тех же мономеров [3].

Арилдицианаты и ФЦ были получены по известным методикам и имели константы, аналогичные описанным [7, 8].

Совместную полициклопримеризацию цианатов проводили в одинаковых условиях в атмосфере аргона в присутствии катализатора ZnCl_2 (0,025 мол.%). Предварительно ампулы с мономерами вакуумировали при 10^{-5} тор и заполняли аргоном. Запаянные ампулы термостатировали при постепенном подъеме температуры от температуры плавления соответствующей смеси мономеров до 250° со скоростью ~ 10 град/час и выдерживали 4 часа при 250° .

Плотность полимеров определяли методом градиентных трубок [9].

Показатели удельной ударной вязкости и прочности на изгиб (прибор типа «Динстат», ГДР) и твердость по Бринеллю получали усреднением результатов пяти измерений образцов размером $4 \times 8 \times 15$ мм.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
28 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. Г. Пучин, Plaste und Kautschuk, 30, 481, 1973.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Авт. свид. 392698, 1971; Бюлл. изобретений, 1974, № 13, 226.
3. В. В. Коршак, В. А. Панкратов, А. А. Аскадский, А. Г. Пучин, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A15, 981, 1973.
4. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Е. К. Ляменкова, П. М. Валецкий, В. В. Коршак, В. И. Станко, Авт. свид. 347339, 1971; Бюлл. изобретений, 1972, № 24, 74.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Авт. свид. 382654, 1970; Бюлл. изобретений, 1973, № 23, 66.
6. K. Seta, K. Tamura, Y. Saito, Y. Nakamura, Kagaku Zasshi, 70, 588, 1967.
7. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 837.
8. E. Grigat, R. Pütter, Chem. Ber., 97, 3012, 1964.
9. J. M. Mills, J. Polymer Sci., 19, 93, 585, 1956.