

УДК 541.64:547(491+551)

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИЦИАНАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЕЙ АРИЛДИЦИАНАТОВ,
НА ИХ ТЕРМОСТОЙКОСТЬ**

***B. B. Коршак, B. A. Панкратов, A. Г. Пучин,
C. A. Павлова, И. В. Журавлева, B. Г. Данилов,
C. B. Виноградова***

Проведено сравнительное исследование термической и термоокислительной деструкции в динамических и изотермических условиях полицианатов — частосетчатых полимеров, полученных поликисклотримеризацией ряда арилдицианатов, отличающихся в основном заместителями у центрального углеродного атома.

Показано, что все исследованные полицианаты начинают разлагаться в довольно узком интервале температур ($385\text{--}405^\circ$) и характер разложения большинства полимеров однотипен.

Полицианаты представляют собой частосетчатые гетероцепные полимеры, полученные поликисклотримеризацией арилдицианатов различного строения. Узлами сетки этих полимеров являются 1,3,5-замещенные ядра S-триазина, а межузловые сегменты представляют собой группы $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$, где A — ароматический остаток [1].

Цель настоящей работы — оценка влияния строения группы $-\text{A}-$ на термостойкость ряда полицианатов, в частности характера заместителей у центрального углеродного атома исходного арилдицианата типа

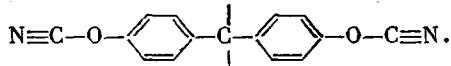


Таблица 1

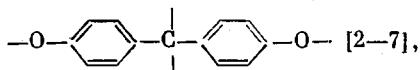
Результаты ТГА полицианатов при нагревании на воздухе
со скоростью 4,5 град./мин

Полицианат	Исходный арилдицианат	Уменьшение веса (%) при нагревании до температуры						
		300°	350°	400°	450°	500°	550°	600°
ПЦ-19	NCO—C ₆ H ₄ —CH ₂ —C ₆ H ₄ —OCN	--	1	3	19	27	56	73
ПЦ-1	NCO—C ₆ H ₄ —C(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₄ —OCN	--	2	9	42	51	65	93
ПЦ-15	NCOC ₆ H ₄ —C(CF ₃) ₂ —C ₆ H ₄ OCN	1	2	5	17	27	58	82
ПЦ-17	NCOC ₆ H ₄ —C(H)(C ₆ H ₅)—C ₆ H ₄ OCN	--	--	2	20	31	46	78
ПЦ-34	NCOC ₆ H ₄ —C(CH ₃)(C ₆ H ₅)—C ₆ H ₄ OCN	1	4	16	41	52	75	95
ПЦ-23	NCOC ₆ H ₄ —C(C ₆ H ₅) ₂ —C ₆ H ₄ OCN	--	--	6	26	32	45	70
ПЦ-2	3,3-Бис-(4-цианатофенил)фталид	--	1--2	2	20	33	50	80
ПЦ-9	9,9-Бис-(4-цианатофенил)флуорен	--	--	--	17	22	38	72
ПЦ-10	9,9-Бис-(4-цианатофенил)антрон-10	--	2	6	19	28	50	79
ПЦ-1В	1,2-Бис-(4-цианатофенил)карборан	--	--	--	10	4	0	4,5 (привес)
ПЦ-Р	<i>n</i> -NCO—C ₆ H ₄ —OCN	--	1	11	23	31	46	71
ПЦ-Г	<i>n</i> -NCO—C ₆ H ₄ —OCN	--	5	17	36	45	58	92
ПЦ-4	<i>n,n'</i> -NCO—C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄ —OCN	--	5	18	27	37	67	96

В случае линейных ароматических гетероцепных полимеров характер заместителя у центрального углеродного атома ряда бифункциональных соединений оказывает существенное влияние на термостойкость [2–7].

В связи с тем, что в нашем распоряжении имелся последовательный ряд полицианатов с постепенно усложняющимся строением заместителей у центрального углеродного атома исходных дицианатов от двух атомов водорода до циклической антроновой группировки, мы сочли интересным и целесообразным с помощью ДТА, совмещенного с термогравиметрией, провести сравнительную оценку этого ряда полицианатов. Деструкции подвергали тонкодисперсные порошки полицианатов, полученных поликлотримеризацией арилдицианатов в массе в присутствии небольших добавок катализатора $ZnCl_2$.

Как видно из рисунка и из данных табл. 1, для исследованных полицианатов в отличие от линейных гетероцепных полимеров, содержащих фрагменты



не наблюдается столь значительного влияния характера заместителей у центрального углеродного атома на термические характеристики полученных полимеров — все они начинают разлагаться на воздухе в довольно узком интервале температур (385 – 405°).

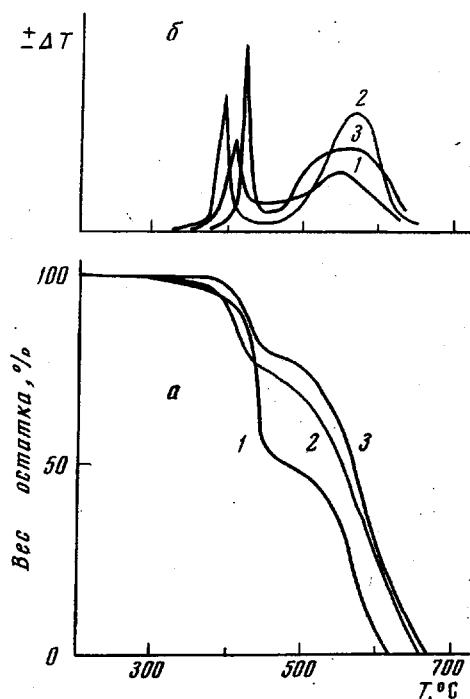
При этом процесс разложения полицианатов различного строения однотипен — он происходит в несколько стадий и сопровождается выделением тепла. Об этом свидетельствуют экзотермические эффекты, наблюдаемые в интервале температур 380 – 420 и 490 – 580° , а также изменения скорости уменьшения веса в тех же интервалах температур (рисунок).

На первой стадии разложения уменьшение веса составляет 20 – 40% , а на второй — до 90% . При 650° большинство полимеров сгорает полностью.

Исключением является термоокислительная деструкция полицианата на основе дицианатодифенилкарборана. Этот полимер начинает разлагаться при 390° , а при 450° уменьшение веса составляет 10% . При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение веса полимера, который при 650° составляет 107% от первоначального. Затем вновь вес медленно уменьшается и при 850° составляет $\sim 96\%$ исходного (табл. 1).

Динамический ТГА полицианатов в инертной атмосфере показал, что разложение большинства из них протекает также в две ступени — в интервалах температур 390 – 450 и 500 – 600° . Причем, если на первой стадии уменьшение массы составляет от $6,5$ до 28% , то на второй — от 24 до 61% , в зависимости от строения полицианата (табл. 2).

Из сравнения данных термоокислительной и термической деструкции полицианатов в динамических условиях (табл. 1 и 2) можно заключить, что как температуры начала разложения, так и температурные интервалы



ТГА (a) и ДТА (b) на воздухе ПЦ-1 (1),
ПЦ-Р (2) и ПЦ-9 (3)

Таблица 2

Результаты ТГА полицианатов при нагревании в атмосфере гелия

Полицианат	Уменьшение веса (%) при нагревании до температуры							
	350°	400°	450°	500°	550°	600°	700°	900°
ПЦ-19	2	7	25	31	38	46	40	55
ПЦ-1	4	9	25	37	53	57	60	65
ПЦ-15	3	8	25	31	54	61	65	68
ПЦ-17	4	12	17	29	40	50	54	57
ПЦ-34	—	1	12	21	31	37	40	43
ПЦ-23	—	1	7	13	20	28	32	33
ПЦ-2	1	3	12	22	33	39	43	46
ПЦ-9	—	1	6	13	17	24	28	31
ПЦ-10	1	5	17	23	31	35	39	42
ПЦ-1В	2	7	12	14	14	14	15	16
ПЦ-Р	4	10	28	34	38	42	48	57
ПЦ-Г	1	5	22	36	41	45	51	59
ПЦ-4	3	9	22	27	31	34	40	47

Таблица 3

Результаты ТГА полицианатов в изотермических условиях

Полицианат	Уменьшение веса * (%) при нагревании в течение					
	5 мин.	10 мин.	20 мин.	30 мин.	40 мин.	60 мин.
ПЦ-19	1/5	2/8	3/12	4/15	4/17	4/20
ПЦ-1	2/23	4/31	7/42	8/49	9/54	10/58
ПЦ-15	4/7	4/8	5/12	5/13	5/13	5/14
ПЦ-17	11/63	15/69	18/73	19/75	20/75	20/77
ПЦ-34	2/3	2/6	2/10	2/12	2/15	2/18
ПЦ-23	3/7	4/9	4/10	5/11	5/12	5/14
ПЦ-2	2/4	2,6	2/8	2/8	2/8	2/9
ПЦ-9	2/3	2/4	2/5	2/6	2/6	2/6
ПЦ-10	2/3	3/4	3/5	3/5	3/5	3/6
ПЦ-1В	0/0	0/0	0/1	0/1	0/1	0/1
ПЦ-Р	3/7	5/10	7/13	8/16	8/17	8/18
ПЦ-Г	2/—	4/—	5/—	5/—	5/—	5/—
ПЦ-4	1/3	2/6	3/8	4/9	4/10	4/10

* В числителе — при 300, в знаменателе — при 350°.

интенсивного разложения этих полимеров на воздухе и в инертной атмосфере близки и несколько сдвинуты в область более высоких температур в случае термического разложения. Основные отличия заключаются в том, что, начиная с 600° в инертной атмосфере, уменьшение веса полицианатов практически прекращается и при 900° коксовые остатки составляют еще от 33 до 85 %, в то время как на воздухе уже при 650° происходит полное сгорание полимеров.

Так же как и на воздухе, полимер на основе дицианатодифенилкарбоната (табл. 2), в отличие от всех исследованных нами полицианатов, в токе инертного газа разлагается в одну стадию с уменьшением массы при 500° на 14 %, а при дальнейшем подъеме температуры уменьшение веса практически прекращается (при 900° оно составляет 16 %).

Из рассмотренных данных видно, что полицианаты представляют собой довольно термостойкие системы, температуры начала разложения которых на воздухе и в инертной атмосфере лежат в области 350–400°.

Из результатов изотермического ТГА (табл. 3) видно, что при 250° уменьшение веса полицианатов на воздухе в течение 1 часа не превышает 0,35–0,8 %. В случае термостатирования при 300° обращает на себя

внимание тот факт, что у большинства полицианатов основное уменьшение веса происходит в начальный период нагревания (5–10 мин.) и в дальнейшем остается постоянным. Особенно это заметно для полицианатов на основе дициановых эфиров дioxидифенилметилфенилметана (ПЦ-34), фенолфталеина (ПЦ-2), фенолфлуорена (ПЦ-9), фенолантрона (ПЦ-10), фенолкарборана (ПЦ-1В) (табл. 3).

Такой характер уменьшения веса у данных полимеров при 300° может быть связан с удалением сорбционной влаги из мелкодисперсных порошков полицианатов в начальный момент прогревания, тем более, что при более длительном (10 час) термостатировании этих полимеров кривая уменьшения массы запределяется. Сравнение ряда полицианатов на основе арилдицианатов, отличающихся природой заместителей у центрального углеродного атома, показывает, что наибольшей термической устойчивостью на воздухе обладают полимеры на основе дициановых эфиров с объемистыми циклическими группировками у центрального углеродного атома (табл. 3; ПЦ-2, ПЦ-9, ПЦ-10).

Арилдицианаты получали по известным методикам с константами, аналогичными описанным в [8].

Полициклотримеризацию арилдицианатов в массе проводили в одинаковых условиях в атмосфере аргона в присутствии катализатора ZnCl₂ (0,025 мол. %). Предварительно ампулы с арилдицианатами вакуумировали при 1·10⁻⁵ тор и заполняли аргоном, после чего постепенно поднимали температуру от температуры плавления соответствующего дицианата до 250° со скоростью 10 град/час и выдерживали при 250° 4 часа.

Термогравиметрический анализ тонкоизмельченных образцов полимеров на воздухе проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия), а в атмосфере гелия — на электронных термовесах типа В-60 фирмы «ДАМ» (Франция). Скорость подъема температуры составляла 4,5 и 5 град/мин соответственно.

В изотермических условиях исследования проводили на весах непрерывного взвешивания на воздухе.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
8 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Докл. АН СССР, 202, 347, 1972.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 156, 880, 1964.
3. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., 7, 1614, 1965.
4. В. В. Коршак, И. Ф. Манучарова, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., 7, 1813, 1965.
5. P. W. Morgan, Macromolecules, 3, 536, 1970.
6. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1912.
7. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
8. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 837.