

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XIX

№ 1

1977

УДК 541.64 : 547 (1'128+49)

ПОЛИЦИАНАТЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДИЦИАНОВЫХ ЭФИРОВ

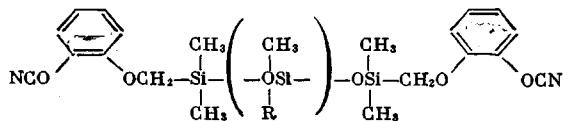
**C. В. Виноградова, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов,
В. В. Коршак, Л. И. Макарова, К. А. Андрианов**

Полициклотримеризацией дициановых эфиров олигосилоксанов осуществлен синтез спиральных полимеров — полицианатов, отличающихся величинами межузловых фрагментов M_c и природой органического обрамления у атома кремния. Исследован ряд закономерностей полициклотримеризации олигодицианатов и найдены условия синтеза полимеров с содержанием гель-фракции до 99%. Изучены некоторые свойства полученных полицианатов и найдено, что путем варьирования величины и химического строения M_c можно в широких пределах изменять такие свойства полицианатов, как температура стеклования, термостойкость, физико-механические показатели и др.

Ранее было показано [1—4], что при полициклотримеризации группы $O-C \equiv N$ арилдицианатов в определенных условиях эта реакция протекает высокоселективно с практической количественной конверсией функциональных групп, способствующей образованию трехмерных полимеров регулярной химической структуры с термически устойчивыми *симв-триазиновыми* циклами в узлах сетки.

Таблица 1

**Свойства полицианатов на основе олигомерных кремнийорганических
дицианатов общей формулы**



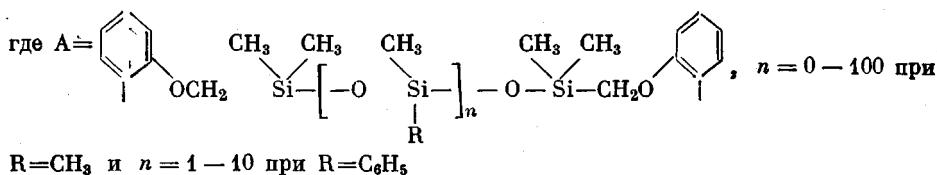
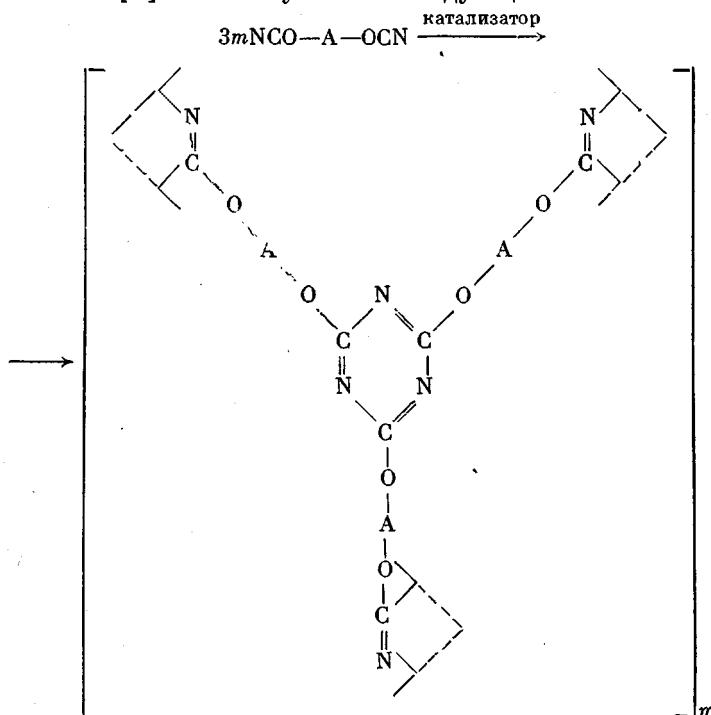
| Полимер, № | R | n | Содержание гель-фрак- ции, % | T_c , °C (из термо- механической кривой) | Температура * начала уменьшения массы, °C | |
|---------------|-------------------------------|-----|------------------------------------|--|--|----------|
| | | | | | на воздухе | в аргоне |
| 1 | CH ₃ | 0 | 99 | 180 | 250 | 260 |
| 2 | » | 1 | 98 | 14 | 260 | -- |
| 3 | » | 5 | 97 | -70 | 290 | 300 |
| 4 | » | 10 | 97 | -75 | 300 | -- |
| 5 | » | 25 | 96 | -96 | 315 | 325 |
| 6 | » | 50 | 95 | -100 | 330 | -- |
| 7 | » | 70 | 92 | -100 | 350 | -- |
| 8 | » | 100 | 91 | -120 | 360 | 300 |
| 9 | C ₆ H ₅ | 3 | 92 | -10 | 280 | -- |
| 10 | » | 5 | 91 | -20 | 300 | -- |
| 11 | » | 10 | 91 | -25 | 300 | -- |

* За температуру начала уменьшения массы принята температура, соответствующая точке пересечения с осью температур касательной к наклону кривой ТГА в области начала уменьшения массы.

Учитывая эти особенности полициклотримеризации циановых эфиров, представлялось интересным и перспективным осуществить синтез полицианатов с различными, заданными по длине и химической природе межузловыми фрагментами. Это в свою очередь дает возможность направленного регулирования таких показателей полимеров, как тепло- и термостойкость, физико-механические показатели и др.

Для синтеза таких полицианатов нами были использованы дициановые эфиры олигосилоксанов [5, 6], полученные ацилированием хлорцианом ряда кремнийорганических бисфенолов с диметил- и метилфенильными заместителями у атома кремния [7, 8].

Полицианаты с кремнийорганическими цепями различной длины между узлами сетки [9] были получены по следующей схеме:



Полициклотримеризацию осуществляли в массе в ампулах из стекла пирекс. Ампулу с определенной навеской дицианата и катализатора вакуумировали ($1 \cdot 10^{-5}$ torr) при постепенном подъеме температуры от 20 до 100° в течение 4 час., заполняли аргоном и запаивали. Затем ампулу нагревали от 100 до 200° со скоростью 20 град/час и термостатировали при 200° . Содержание гель-фракции в полимерах определяли путем экстракции хлороформом в аппарате Сокслета в течение 16 час. Содержание концевых цианатных групп контролировали методом ИК-спектроскопии. Скорость полициклотримеризации цианатных групп измеряли по изменению оптической плотности поглощения валентных колебаний этих групп ($2245 - 2275 \text{ cm}^{-1}$), используя в качестве внутреннего эталона полосу 850 cm^{-1} , соответствующую ко-

лебаниям группы $\text{---Si}(\text{CH}_3)_2\text{---CH}_2$. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20.

Термогравиметрический анализ на воздухе тонкоизмельченных образцов полимеров

(предварительно высушенных в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ тор при 100° в течение 2 час.) проводили на дериватографе со скоростью подъема температуры $4,5$ град/мин; а в атмосфере аргона — на электронных термовесах типа «B-60» (Франция) при скорости подъема температуры 5 град/мин.

Известно [1, 2], что протеканию процесса полициклотримеризации арилдицианатов способствует применение таких катализаторов, как кислоты и основания Льюиса. Однако в случае полициклотримеризации кремнийорганических дицианатов при выборе катализатора следовало учитывать специфику химической структуры самих дициановых эфиров, так как применение ионных катализаторов наряду с циклотримеризацией

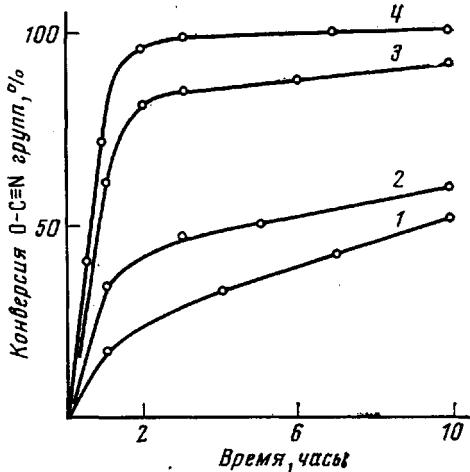


Рис. 1

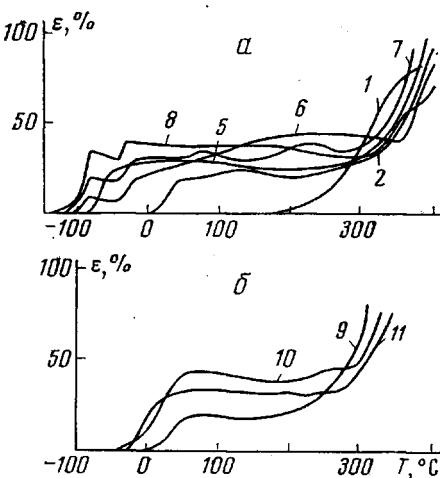


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии OCN-групп от продолжительности поликлоциклотримеризации бис-(2-цианатофеноксиметил)тетраметилдисилоксана в массе при концентрации катализатора 3 мол. %: 1 — 80, 2 — 120, 3 — 150, 4 — 180°

Рис. 2. Термомеханические кривые кремнийорганических полицианатов с диметилсилоксановыми (а) и метилфенилсилоксановыми звенями (б). Удельная нагрузка $0,8$ кГ/см², скорость подъема температуры 80 град/час (номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1)

цианатных групп могло способствовать протеканию побочных процессов (вызывать разрывы силоксановых связей, приводящий к деструкции полимерной цепи и др. [10]).

На примере кремнийорганического дицианата с $n=50$ (полимер 6, табл. 1) была исследована сравнительная катализитическая активность в процессе циклотримеризации различных классов соединений. В качестве катализаторов были взяты $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_2$, $Be(C_6H_5O_2)_2$, $P(C_6H_5)_3$, $N(Et)_3$.

Лучшие результаты по выходу полимера получены при использовании ацетилацетоната бериллия (содержание гель-фракции составляло 93—95%), в то время как в случае остальных катализаторов содержание гель-фракции не превышало 60%. По-видимому, кислоты и основания Льюиса при температурах порядка 200° способствуют протеканию побочных реакций, приводящих к снижению содержания гель-фракции, чего не наблюдается при использовании ацетилацетоната бериллия.

Следует отметить также, что в отличие от ранее исследованных ароматических дицианатов, у которых функциональные группы находились в *пара*-положении относительно других групп или заместителей в бензольном ядре, в нашем случае эти группы расположены в *ортого*-положении, что могло отразиться на их реакционной способности в реакции поликлоциклотримеризации.

На примере *bis*-(2-цианатофеноксиметил)тетраметилдисилоксана (полимер 1, табл. 1) нами с помощью ИК-спектроскопии были изучены зависимости степени конверсии OCN-групп от продолжительности реакции при различных температурах (рис. 1).

Оказалось, что по характеру зависимости конверсии от температуры полученные результаты (рис. 1) близки к аналогичным, приведенным в литературе данным по поликлотримеризации ароматических дицианатов, таких, как дицианатодифенилпропан и др. [11].

Однако в нашем случае наблюдается практически количественная конверсия OCN-групп уже за 3 часа при 180°, в то время как у арилдицианатов в подобных условиях она составляет 80% и практически не увеличивается со временем.

Этот факт, по-видимому, обусловлен преобладающим влиянием диффузионных факторов на кинетику процесса поликлотримеризации арилдицианатов. Поскольку температура стеклования полицианатов на основе арилдицианатов значительно превышает 180°, для количественной циклизации необходимо проведение процесса при более высоких температурах. В то же время полимер на основе *bis*-(2-цианатофеноксиметил)тетраметилдисилоксана имеет значительно более низкую T_c (~180°), и поэтому уменьшаются диффузионные ограничения для его количественной циклизации при этой температуре. Этому способствуют также большие конформационные возможности благодаря свободному вращению по связям $-O-$, $-CH_2-$ и $Si-O-$.

В связи с тем, что с увеличением молекулярной массы исходного олигомерного дицианата уменьшается концентрация функциональных цианатных групп в единице объема реакционной системы, подобное исследование процесса поликлотримеризации с помощью ИК-спектроскопии на олигомерных дицианатах с большой молекулярной массой осуществить практически невозможно. Поэтому влияние таких факторов, как концентрация катализатора, температура, продолжительность реакции и др., на процесс поликлотримеризации олигомерных кремнийорганических дицианатов контролировали по выходу гель-фракции.

Влияние указанных факторов изучали на примере кремнийорганического дицианата с $n=50$ (полимер 6, табл. 1). Лучшие результаты были получены при проведении реакции в течение 6 час. при 200° и концентрации катализатора 3 мол. %.

Полученные в этих условиях полимеры на основе других кремнийорганических дицианатов содержали от 91 до 99% гель-фракции в зависимости от длины силоксановой цепи между фениленовыми радикалами в исходных олигомерах (табл. 1).

Следует отметить, что увеличение M_c как в случае диметил-, так и метилфенилсилоксановых фрагментов приводит к некоторому снижению содержания гель-фракции. Это, по-видимому, связано с уменьшением концентрации функциональных групп в единице объема реакционной массы. В случае низкой концентрации функциональных групп в исходных олигомерах количественная конверсия их в симм-триазиновые циклы имеет кинетические и диффузионные затруднения, что в свою очередь приводит к некоторому увеличению содержания золь-фракции в полимерах.

Данное предположение подтверждено анализом золь-фракции рассматриваемых полимеров. Так, например, в ИК-спектрах золь-фракции полимера 6, табл. 1 ($n=50$) наблюдаются полосы поглощения в области 2245–2275 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний OCN-групп, а элементный состав золь-фракции хорошо согласуется с составом исходного дицианата.

Высокое содержание гель-фракции у всех синтезированных полицианатов (табл. 1) позволяет считать, что поликлотримеризация олигодицианатов протекает с высокой степенью завершенности реакции, подобно известным арилдицианатам [1, 11].

Исследование термических свойств полицианатов на основе олигосилоксановых дицианатов показало, что на них существенное влияние оказывает величина межузлового фрагмента и химическая природа обрамления у атома кремния. Так, при термомеханических исследованиях синтезированных нами полимеров было найдено, что в зависимости от величины M_c они имеют $T_c +180 - -120^\circ$ (табл. 1 и рис. 2). Следует отметить, что на величину T_c полицианатов с кремнийорганическими межузловыми фрагментами паряду с величиной M_c оказывает влияние и природа заместителей у атома кремния.

Таблица 2

Физико-механические свойства полицианатов с олигодиметилсилоксановыми межузловыми фрагментами

| Число повторяющихся звеньев n | Предел прочности на разрыв, $\text{kg}/\text{см}^2$ | Удлинение при разрыве, % | Модуль упругости при разрыве, $\text{kg}/\text{см}^2$ |
|---------------------------------|---|--------------------------|---|
| 1 | 25 | 12 | 200 |
| 5 | 4 | 40 | 10 |
| 25 | 2 | 50 | 3 |
| 50 | 1 | 90 | 1 |
| 70 | 1 | 120 | 1 |

При сравнении температур стеклования полимеров на основе диметил- и метилфенилсилоксановых олигомеров с одинаковыми значениями n (полимеры 3 и 10, табл. 1) видно, что полицианаты с диметилсилоксановыми межузловыми фрагментами имеют значительно более низкую T_c по сравнению с полимерами с метилфенилсилоксановыми звеньями. Это, вероятно, обусловлено большей конформационной подвижностью диметилсилоксановых групп по сравнению с метилфенилсилоксановыми звеньями.

Из рис. 2, а видно, что, начиная с полицианата, в межузловом фрагменте которого три диметилсилоксановые группы (кривая 2, рис. 2, а), на термомеханических кривых полимеров появляется область высокоэластического состояния, температурный интервал которой расширяется с ростом содержания этих групп в цепи олигомера.

Верхняя температурная граница области высокоэластического состояния для большинства полицианатов приблизительно одинакова и составляет $320 - 340^\circ$, после чего наблюдается быстрый рост деформации, что, по-видимому, обусловлено уже началом деструктивных процессов.

У полицианатов, содержащих в качестве межузлового фрагмента сетки 50 и более диметилсилоксановых звеньев, на термомеханических кривых в низкотемпературной области обращают на себя внимание два перегиба: один при -85° , а второй при -45° , связанных с кристаллизацией исследуемых образцов, как это имеет место в случае других сетчатых диметилсилоксановых полимеров [12].

После расстекловывания образца происходит рост деформации вплоть до -85° . При этой температуре в полимере образуются кристаллические участки макромолекул и наблюдается прекращение роста деформации до -45° . При -45° начинается плавление кристаллических участков и соответственно несколько увеличивается деформация, что и отражается на термомеханической кривой в виде второго перегиба.

То обстоятельство, что диметилсилоксановые полимеры имеют склонность к кристаллизации, ограничивает возможность их применения в качестве морозостойких эластомеров. В связи с этим нахождение путей устранения кристаллизации с сохранением низких температур стеклования является весьма актуальной задачей.

При рассмотрении термомеханических кривых полицианатов с диметилсилоксановыми межузловыми фрагментами обращает на себя внимание полимер 5, табл. 1 ($n=25$, кривая 5, рис. 2 а). Этот полимер имеет тем-

пературу стеклования -96° ; на его термомеханической кривой отсутствуют перегибы, характерные для кристаллизующихся полицианатов. Вероятно, длина цепи межузлового фрагмента в нем еще недостаточна для реализации процесса кристаллизации, чем и объясняется отсутствие характерных для кристаллизующихся полимеров перегибов.

Исследование термостойкости синтезированных полицианатов на воздухе методом динамического ТГА показало, что увеличение M_c приводит к смещению температуры начала уменьшения массы в сторону более высоких значений. Так, например, температура начала уменьшения массы на воздухе полицианата 1 ($n=0$) составляет 250° и увеличивается до 360° для полимера 8 ($n=100$). В инертной атмосфере наиболее термостойким оказался полимер 5, содержащий 25 диметилсиликсановых звеньев (табл. 1).

Частота сетки синтезированных полимеров оказывает значительное влияние и на ряд физико-механических показателей этих полимеров.

Данные табл. 2 показывают, что уменьшение M_c приводит к возрастанию предела прочности на разрыв, понижению удлинения образцов полимеров и повышению модуля упругости при растяжении.

Таким образом, регулирование длины цепи и природы радикалов у атома кремния олигосиликсановых дицианатов позволяет осуществлять на их основе направленный синтез сплошных термостойких полимеров, имеющих температурный интервал области высокоэластического состояния $-120 - +340^\circ$. Более высокие, чем у линейных полиорганосиликсанов, физико-механические показатели, а также простота их переработки в изделия дают основание рассматривать эти полимеры как интересные в практическом отношении.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Панкратов, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. Г. Пучин, Plaste und Kautschuk, 20, 481, 1973.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Докл. АН СССР, 202, 347, 1972.
3. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, В. В. Коршак, Ц. М. Френкель, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А17, 282, 1975.
4. Б. В. Лебедев, Б. М. Арон, Е. Г. Кипарисова, И. Б. Рабинович, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А17, 2694, 1975.
5. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Л. И. Макарова, М. М. Пацурия, Ц. А. Гогуадзе, Л. М. Митина, Авт. свид. 496292, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 47, 64.
6. В. В. Коршак, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Л. И. Макарова, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1375.
7. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, Л. И. Макарова, В. А. Панкратов, М. М. Пацурия, С. В. Виноградова, Л. М. Митина, Ц. А. Гогуадзе, В. А. Дмитриев, Авт. свид. 487911, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 38, 62.
8. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, М. М. Пацурия, В. А. Панкратов, Л. И. Макарова, С. В. Виноградова, Ц. А. Гогуадзе, Л. М. Митина, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1671.
9. К. А. Андрианов, В. В. Коршак, В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, М. М. Пацурия, Л. И. Макарова, Ц. А. Гогуадзе, Л. М. Митина, Авт. свид. 493487, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 44, 61.
10. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцова, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., А13, 1727, 1971.
11. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, Деп. № 6457-73, 1973; РЖХим., 1974, 1C157.
12. В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. А. Любавская, А. П. Малыхин. Высокомолек. соед., А16, 88, 1974.