

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXI

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1979

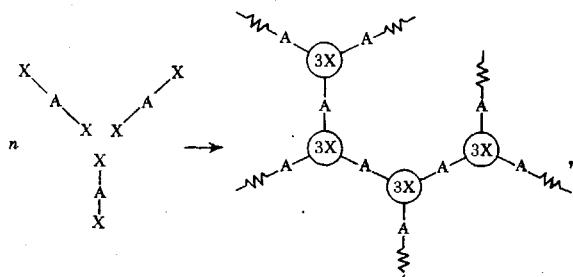
УДК 541.64:542.952

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ С — N

*Панкратов В. А., Ладовская А. А., Коршак В. В.,  
Виноградова С. В.*

Исследованы закономерности формирования трехмерной структуры при полициклотримеризации арилдицианатов и диизоцианатов. Изучено влияние природы растворителя на процесс гелеобразования. Завышение значения критической конверсии объяснено протеканием процесса макроциклизации, нарушающего регулярность топологической структуры формирующегося полимера. Полученные экспериментальные данные со-поставлены с теорией гелеобразования, развитой для процесса полициклотримеризации Ямабэ и Фукуи. Наблюдаемое расхождение обусловлено отсутствием в теории учета реакции макроциклизации, связанной с высокой разветвленностью системы. Исследуемые зависимости носят аналогичный характер для дицианатов и диизоцианатов, что свидетельствует о единстве важнейших закономерностей процесса формирования сетки при реакции полициклотримеризации.

Актуальной задачей исследования процессов образования трехмерных полимеров является поиск путей целенаправленного создания регулярно-сплошных полимерных систем, поскольку наличие в полимерах дефектных структур как химической, так и топологической природы понижает их физико-механические и термические показатели. Как было показано ранее [1, 2], в определенных случаях полициклотримеризацией можно получить химически регулярные сетки, которые представляют собой удобный объект для изучения топологической структуры полимеров. Полимеры, получаемые посредством полициклотримеризации, являются не только удобным объектом изучения процессов формирования трехмерной структуры, но и представляют большой интерес с практической точки зрения. Подобные сетки характеризуются строго заданной величиной межузловых фрагментов, а также определенной функциональностью узлов (равной трем). В этих полимерах узлами сетки являются шестичленные карбо- и гетероциклы, образованные за счет реакции трех функциональных групп мономеров. Для случая бифункциональных мономеров процесс может быть представлен следующей схемой:



где X – функциональная группа, A – межузловой фрагмент,

3Х

узел сетки.

Цель данной работы – изучение общих закономерностей формирования трехмерной структуры в процессе поликлотримеризации бифункциональных мономеров при проведении реакции в растворе и в первую очередь природы растворителя, поскольку в литературе практически отсутствуют сведения, касающиеся влияния природы растворителя на процесс макроциклизации и связанную с ним топологическую структуру образующегося полимера. Ставилась также задача изучения влияния природы и концентрации мономера и других факторов.

Основные закономерности гелеобразования были исследованы на примере поликлотримеризации арилдицианатов. Подобный выбор был обусловлен возможностью осуществления данной реакции высоко селективно до количественных конверсий функциональных групп, повышенной реакционной способностью и хорошей растворимостью мономеров и олигомеров на их основе, а также рядом ценных свойств образующихся спиральных полимеров – полицианатов [2]. Для выяснения общности найденных закономерностей для процессов поликлотримеризации в сравнительном плане исследовали также поликлотримеризацию диизоцианатов. В качестве объекта исследования было выбрано изучение поликлотримеризации на примере 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана (ЦФП) и 4,4'-диизоцианатодифенилметана (МДИ).

2,2-Бис-(4-цианатофенил)пропан получали ацилированием 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана хлорцианатом в присутствии третичного амина. Дважды перекристаллизованный из гептана продукт имел т. пл. 80–81°, что соответствовало литературным данным [3]. Технический 4,4'-диизоцианатодифенилметан очищали двойной перекристаллизацией из пентана, т. пл. 40–41°, что соответствовало литературным данным [4].

Полимеризацию дицианата и диизоцианата проводили в запаянных ампулах, заполненных аргоном, в среде дитолилметана, нитробензола, бензола, хлорбензола и диглима в интервале температур 50–140°. В качестве катализаторов применяли  $\text{SnCl}_4$  и смесь фенилглицидилового эфира (ФГЭ) – триэтиламин (ТЭА) (1 : 1, мол.). Очистку и осушку растворителей и катализаторов проводили по известным методикам [5–7]. Константы используемых соединений соответствовали литературным данным. 4,4'-Динитродифенилметан (ДНД) получали по методике [8], т. пл. дважды перекристаллизованного из бензола соединения составляла 183°, что соответствовало литературным данным [8].

Конверсию 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана контролировали при помощи ИК-спектроскопии по изменению оптической плотности полосы валентного колебания  $\text{OCN}$ -группы в области 2280–2240  $\text{cm}^{-1}$ . В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения  $\text{CH}_3$ -группы (2970  $\text{cm}^{-1}$ ).

Селективность поликлотримеризации 4,4'-диизоцианатодифенилметана обеспечивали подбором соответствующих условий реакции и контролировали по отсутствию в ИК-спектрах полос поглощения возможных побочных продуктов [9]. Конверсию диизоцианата рассчитывали по изменению оптической плотности полосы валентного колебания  $\text{C}=\text{O}$ -группы в цикле (1720  $\text{cm}^{-1}$ ) с использованием калибровочного графика мономер–полимер.

Точку геля определяли экстраполяцией зависимости выхода геля от конверсии функциональных групп (рис. 1, a). Кроме того, систему с конверсией на 2–4% ниже точки геля проверяли на растворимость.

Образцы полимеров экстрагировали хлористым метиленом в течение 10 час. Причем, гель, образующийся в виде студня, предварительно растирали в среде пентана и экстрагировали пентаном 10 час. Все прокстрагированные образцы сушили в вакууме ( $1 \cdot 10^{-3}$  torr) при 25° до постоянной массы.

Для выяснения влияния природы растворителя на процесс гелеобразования при поликлотримеризации был исследован ряд растворителей, различающихся как по своей полярности, так и по растворяющей способности (таблица).

Из приведенных на рис. 1, a данных о зависимости выхода геля от конверсии ЦФП видно, что при использовании в качестве растворителей нитробензола и хлорбензола полученные результаты совпадают в пределах ошибки опыта, а точка геля имеет самое высокое в изученных усло-

**Влияние природы растворителя на формирование геля при  
полициклотимеризации ЦПФ и МДИ \***

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость	Растворимость мономера при 25°, г/мл	Растворимость ** (г/мл) при 25° олигомера с конверсией функциональных групп		Вид геля
			20%	35%	
Нитробензол	34,8	<u>0,75</u> 1,44	<u>∞</u> ∞	<u>∞</u> ∞	Студень
Хлорбензол	5,6	<u>0,67</u> —	<u>∞</u> —	<u>∞</u> —	Студень
Бензол	2,3	<u>0,18</u> —	<u>∞</u> —	<u>∞</u> —	Студень ***
Дитолилметан	2,2	<u>0,02</u> 1,22	<u>0,04</u> 0,04	<u>0,04</u> п.н.	—
Диглим	7,0	— <u>1,55</u>	— 0,05	— п.н.	Дисперсия
					—
					Дисперсия

\* В числителе — для ЦПФ, в знаменателе — для МДИ.

\*\* п.н. — практически нерастворим; ∞ — смешивается в любых соотношениях.

\*\*\* С признаком гетерогенности.

виях значение ~64%. При проведении реакции в среде бензола критическая конверсия имеет более низкое значение ~59%, а в дитолилметане ~53%. Полученные данные свидетельствуют о том, что, чем лучше растворяются растущие молекулы олигомера в растворителе, тем при большей конверсии образуется гель; при этом растворяющая способность не имеет прямой корреляции с полярностью растворителя.

В реакции полициклотимеризации невозможно завышение критической конверсии вследствие разной реакционной способности функциональных групп, поскольку вступление в реакцию каждой группы сопровождается разветвлением макромолекулы. Это позволяет полагать, что причиной возрастания значения конверсии в точке геля является процесс макроциклизации, т. е. в исследуемых условиях увеличение сольватирующей способности реакционной среды приводит к возрастанию вклада реакции макроциклизации и к соответствующему нарушению регулярности топологической структуры. Причина этого, возможно, заключается в следующем. В сильно сольватирующей среде рост молекулы олигомера происходит как бы в плотной клетке растворителя, пропускающей молекулы мономера, но препятствующей сближению больших растущих молекул олигомера, вследствие чего они растут в виде отдельных микрогелевых частиц до значительных конверсий.

В случае «плохого» растворителя (дитолилметан), с трудом растворяющего мономер и являющегося осадителем для растущих молекул олигомера, процесс формирования геля носит специфичный характер. После достижения определенной конверсии происходит выпадение наиболее высокомолекулярных разветвленных частиц из раствора (в отличие от нитробензола) (таблица) с одновременной их агрегацией и последующей сшивкой в макрогель. Доказательством такой последовательности процесса является тот факт, что при охлаждении реакционного раствора перед началом гелеобразования наблюдается выпадение небольшого количества осадка, который растворяется при быстром нагревании. Но если охлажденный раствор с выпавшим осадком оставить на 5–10 мин. при комнатной температуре, то осадок переходит в неплавкий нерастворимый гель. Подтверждением предлагаемой картины процесса является также следующий:

факт. Поскольку при высоких конверсиях ММР сильно разветвленных полимеров бывает довольно широким, то выход геля должен возрастать постепенно по мере увеличения конверсии, что и наблюдается в случае дитолилметана (рис. 1, а, кривая 1).

Учитывая специфику гелеобразования в плохом растворителе, логичным было предположить, что изменение температуры должно влиять на ход процесса. Оказалось, что при температуре 50° значение критической конверсии составляет ~49% в отличие от ~53% при 140°. При проведении же реакции в нитробензоле подобной зависимости не обнаружено.

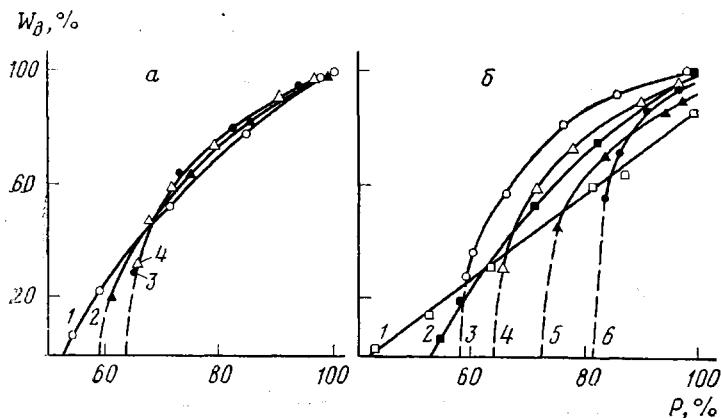


Рис. 1. Зависимость выхода геля  $W_g$  от конверсии  $P$  при поликyclотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана в присутствии  $\text{SnCl}_4$  (0,001 моль/л) при 140° в среде: 1 — концентрация мономера 0,5 моль/л, растворители: 1 — дитолилметан, 2 — бензол, 3 — хлорбензол, 4 — нитробензол; 6 — растворители: дитолилметан (1—3) и нитробензол (4—6); концентрация ЦФП, моль/л: 1, 6 — 0,2; 5 — 0,3; 2, 4 — 0,5, 3 — 0,7

Представлялось интересным выяснить влияние концентрации мономера на процесс гелеобразования в различных по своей природе растворителях. Известно [10], что с разбавлением раствора происходит возрастание числа макроциклов в системе и соответственно увеличивается значение критической конверсии. В нашем случае такого рода зависимость была получена при поликyclотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана в среде нитробензола (рис. 1, б). При проведении же реакции в дитолилметане исследуемая зависимость носит аномальный характер, т. е. с уменьшением концентрации мономера гель появляется при более низких конверсиях.

По-видимому, при увеличении концентрации мономера в сильно сольватирующей среде происходит уменьшение вклада реакции макроциклизации и возрастание доли межмолекулярной спивки. Подтверждением этого является сопоставление соответствующих кривых рис. 1, б и 2. При возрастании концентрации формирование геля происходит равномернее с ростом конверсии из более разветвленных молекул с большим числом непрореагировавших функциональных групп.

Из рис. 1, б видно, что чем выше значение точки геля, тем больше выход геля после начала гелеобразования. Так, при значении точки геля ~82% (кривая 6) незначительное изменение конверсии системы на ~3% приводит к нарастанию геля от 0 до ~60%. Это позволяет предположить, что при низких концентрациях мономера в сильно сольватирующей среде формирование макрогеля происходит за счет взаимодействия небольшого количества внешних функциональных групп интрамолекулярно связанных макромолекул (микрогелей), образовавшихся в предгелевый период. Прямыми доказательством высокой макроциклизации процесса в данных условиях служит зависимость количества непрореагировавших функциональных групп в геле от конверсии системы (рис. 2, кривая 7).

В случае же плохого растворителя (дитолилметана), судя по данным рис. 2, увеличение концентрации мономера способствует, как и в хорошем растворителе, возрастанию доли межмолекулярных реакций, так как число функциональных групп в гелее возрастает. Но, как видно из рис. 1, б, при этом также увеличивается и значение критической конверсии. Это яв-

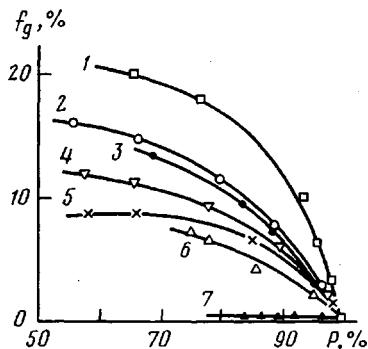


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость количества непрореагировавших функциональных групп в гелее  $f_g$  от конверсии 2,2-бис-(4-цианатофенил)-пропана при  $140^\circ$  и концентрации  $\text{SnCl}_4$ , 0,001 моль/л:

Растворители: дитолилметан (1, 2, 4, 5) и нитробензол (3, 6, 7); концентрация ЦФП, моль/л:  
1 — 0,7; 2 — 0,5; 4, 6 — 0,3; 5, 7 — 0,2

Рис. 3. Зависимость конверсии в точке геля  $P_g$  от концентрации мономера  $c_m$ . Реакция при  $140^\circ$  в среде нитробензола (1) и дитолилметана (2—4):

1 — ЦФП в присутствии 0,001 моль/л  $\text{SnCl}_4$  и АДИ в присутствии ФГЭ:ТЭА (1:1) в количестве 0,03 моль/л; 2 — ЦФП+ДНД в присутствии 0,01 моль/л  $\text{SnCl}_4$ ; 3 — ЦФП с 0,001 моль/л  $\text{SnCl}_4$ , 4 — МДИ с 0,03 моль/л системы ФГЭ:ТЭА (1:1)

Рис. 4. Зависимость конверсии системы в точке геля  $P_g$  при поликлиотримеризации ЦФП и МДИ в растворе нитробензола при  $140^\circ$  от соотношения  $c : c_1$ :

1 — ЦФП в присутствии 0,01 моль/л  $\text{SnCl}_4$  и МДИ с 0,03 моль/л системы ФГЭ:ТЭА (1:1);  
2 — теоретическая зависимость.

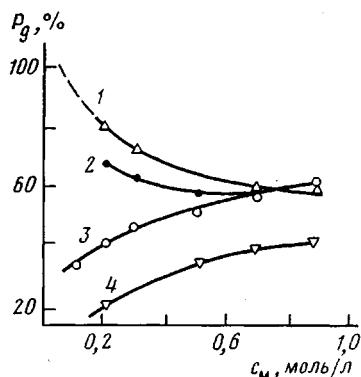


Рис. 3

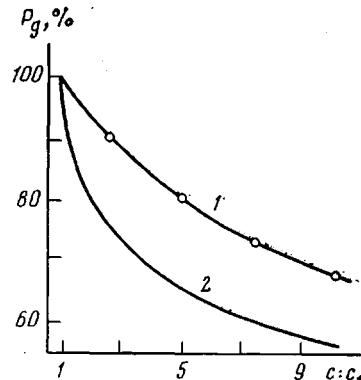


Рис. 4

ление, вероятно, связано со спецификой формирования геля в дитолилметане.

Из рис. 2 следует, что в среде нитробензола реакционных групп в гелее меньше, чем в среде дитолилметана (при равных концентрациях). Это подтверждает высказанное выше предположение об уменьшении вклада реакции макроциклизации в среде плохого растворителя по сравнению с хорошим.

Представлялось интересным сопоставить закономерности гелеобразования при поликлиотримеризации различных классов соединений. С этой целью было проведено исследование влияния природы растворителя на зависимость значения критической конверсии от концентрации мономера на примере ЦФП и МДИ (рис. 3).

При проведении реакции в нитробензоле (рис. 3, кривая 1) исследуемая зависимость совпадает для цианата и изоцианата в пределах ошибки опыта. Как и в случае дицианата, гель, полученный при поликлиотриме-

ризации дизицианата в нитробензоле, представляет собой гомогенный студень, а в дитолилметане – дисперсию.

При равных концентрациях мономера в среде дитолилметана критическая конверсия в случае изоцианата имеет более низкие значения, чем при полициклотримеризации дизицианата. Это, по-видимому, связано с меньшей растворимостью растущего олигомера на основе МДИ в дитолилметане по сравнению с олигомером на основе цианата (таблица).

Характер исследуемой зависимости для обоих мономеров в таких растворителях как диглим и дитолилметан (рис. 3, кривые 3 и 4) в отличие от описанного в литературе можно объяснить следующим. С уменьшением концентрации мономера растворяющая способность системы (растворитель+мономер) падает за счет увеличения доли неполярного растворителя. А как было отмечено выше, чем меньше растворяющая способность реакционной среды, тем ниже значение точки геля.

Эти представления были подтверждены следующим экспериментом. Была изучена зависимость конверсии в точке геля от концентрации ЦФП в дитолилметане с добавкой 4,4'-динитродифенилметана – соединения, близкого по полярности к мономеру ( $\mu=4,86$  Дебая) и инертного в изучаемой реакции. Модельное соединение добавляли в таком количестве, чтобы в сумме с мономером концентрация системы составляла 0,7 моль/л. Как видно из данных рис. 3 (кривая 2), характер исследуемой зависимости становится подобным поведению системы в полярных растворителях.

Исследуемые зависимости имеют аналогичный характер для дицианатов и изоцианатов, что свидетельствует о единстве важнейших закономерностей процесса формирования сетки при реакции полициклотримеризации.

Теория гелеобразования, развитая для полициклотримеризации, учитывает фактор макроциклизации, связанный с разбавлением раствора [11]. Теоретическую зависимость между концентрацией раствора и значением критической конверсии рассчитывали по следующей формуле:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{\sqrt{3} \exp[2(1-P_g)]}{\sqrt{(2P_g-1)(4P_g-1)}}$$

где  $c$  – исследуемая исходная концентрация,  $c_1$  – исходная концентрация мономера, при которой конверсия в точке геля равна 100%,  $P_g$  – конверсия функциональных групп в точке геля.

На рис. 4 представлены экспериментальная зависимость, полученная нами при изучении полициклотримеризации цианата и изоцианата в нитробензоле, а также теоретическая кривая. Значение  $c_1 \approx 0,04$  моль/л для экспериментальной зависимости получено экстраполяцией соответствующей зависимости к значению 100%-ной конверсии (рис. 2, кривая 1). Как видно из рисунка, наблюдается значительное расхождение теоретических и экспериментальных зависимостей.

Можно полагать, что такое завышение критической конверсии в точках геля по сравнению с теоретическими значениями является следствием более высокой степени циклизации в реальном процессе, чем предусмотрено теорией. Это, вероятно, обусловлено отсутствием в теории учета реакции макроциклизации, связанной с высокой разветвленностью системы уже на ранних стадиях процесса.

Следовательно, изучение процесса гелеобразования при синтезе регулярно спищих полимеров путем полициклотримеризации мономеров с кратными связями C–N позволяет выяснить многие аспекты сеткообразования и топологической структуры образующихся полимеров. Как видно из представленных данных, изменяя условия синтеза (природу растворителей, концентрацию мономера и другие параметры), можно направленно регулировать топологическую структуру полимеров, что в свою очередь оказывает влияние на свойства таких спищих полимеров.

В заключение авторы выражают благодарность С. А. Павловой за участие в обсуждении результатов работы.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:  
16 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. V. Korshak, Pure Appl. Chem., 39, 65, 1974.
2. B. A. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Успехи химии, 46, 530, 1977.
3. С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Г. Пучин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 837.
4. Н. В. Каракина, М. Г. Селезнева, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 75, 1976.
5. А. Вайсбергер, Э. Проккауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
6. H. Ulrich, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 93, 1976.
7. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Ц. М. Френкель, Л. И. Комарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1222.
8. E. Haase, Liebigs Ann. Chem., 283, 151, 1895.
9. P. H. Tager, L. И. Сарынина, С. Г. Энгелис, Успехи химии, 41, 1672, 1972.
10. R. F. T. Stepto, Faraday Disc. Chem. Soc., 57, 69, 1974.
11. T. Yamabe, K. Fukui, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 84, 686, 1963.

---

THE STUDY OF THE GEL FORMATION PROCESS  
AT THE POLYCYCLOTIMERIZATION OF MONOMERS WITH  $^{14}\text{C}$ -N  
ALIQUOT BONDS

Pankratov V. A., Ladovskaya A. A., Korshak V. V., Vinogradova S. V.

#### Summary

The regularities of the formation of three-dimensional structure are studied at the polycyclotrimerization of arylidcyanates and diisocyanates. The effect of solvent nature on the gel formation process is studied. The larger values of critical conversion are explained by carrying out the macrocyclization process distorting the regularity of a topological structure of the polymer being formed. The experimental data obtained are compared to the theory of gel formation developed for the polycyclotrimerization process by Jamabe and Fukui. The divergence observed is caused by disregard in the theory for the macrocyclization reaction related to high branching of the system. The relationships under study have analogous character for dicyanates and diisocyanates that testifies the unity of the most important regularities of the network formation process at the polycyclotrimerization reaction.

---