

УДК 541.64:547.491

**СОВМЕСТНАЯ ПОЛИЦИЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ ДИИЗОЦИАНАТОВ  
И ДИЦИАНАТОВ В МАССЕ**

***Панкратов В. А., Ларина Л. Ф., Коршак В. В.,  
Виноградова С. В.***

Изучена возможность селективного проведения полизилотримеризации ароматических диизоцианатов в массе в присутствии дицианатов. Рассмотрено влияние природы катализатора и соотношения исходных сомономеров на структуру и термические свойства образующихся полимеров. Показано, что в присутствии в качестве катализаторов ацетатов натрия, цинка, хлористого цинка, триэтилендиамина при мольном соотношении дицианат:диизоцианат < 1,5 наряду с основным процессом циклотримеризации протекает побочный — декарбоксилирование изоцианатных групп. В присутствии третичного амина имеет место также и димеризация изоцианатных групп, причем образование димерных циклов не зависит от соотношения исходных мономеров и подавляется при повышении температуры и концентрации катализатора. Показано, что наличие димерных групп в полимерах понижает их теплостойкость, наличие же «дефектных» карбодиимиидных структур не оказывает влияния на общую термостойкость сополимеров.

В настоящее время в литературе имеется довольно много данных по циклотримеризацииmono- и дифункциональных изоцианатов [1]. Однако исследования, касающиеся полизилотримеризации диизоцианатов, в большинстве своем направлены на применение ее для структурирования различных полимеров за счет тримеризации концевых изоцианатных групп. Иногда изучение циклотримеризации ограничивалось стадией получения олигомерных изоциануратов. Литературные данные по синтезу высокомолекулярных спиральных полизилоциануратов, представляющих большой интерес своей практической значимостью, ограничены в основном краткими патентными сведениями.

Ранее нами были исследованы некоторые закономерности полизилотримеризации 4,4'-диизоцианатодифенилметана в массе в присутствии различных катализаторов циклотримеризации [2]. Было показано, что проведение ее до высоких степеней конверсии изоцианатных групп осложняется побочными реакциями, подавить которые полностью не удается. В то же время полизилотримеризация таких соединений, как дицианаты, дицианамиды, также содержащих кратные связи C—N, идет высокоселективно, с практическими количественной конверсией функциональных групп и приводит к образованию полимеров с высокими термическими характеристиками [2].

Целью настоящей работы явилось изучение возможности селективного проведения полизилотримеризации диизоцианатов в массе в присутствии ароматических дицианатов, являющихся эфирами циановой кислоты нормальной и изо-формы.

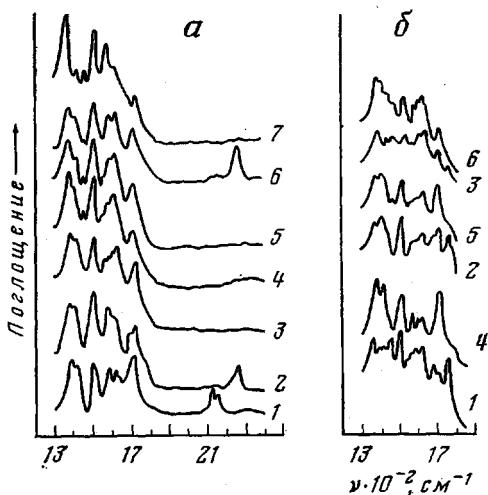
В настоящей статье рассмотрено влияние природы катализатора и соотношения исходных дицианатов и диизоцианатов на структуру и термические свойства образующихся полимеров.

2,2-Бис-(4-цианатофенил)пропан (ЦФП) дважды перекристаллизовывали из гептана (т. пл. 79–80°). 9,9-Бис-(4-цианатофенил)флуорен (ЦФФ) также очищали

двукратной перекристаллизацией из гептана (т. пл. 164,6–165,4°). 4,4'-Дизоцианатодифенилметан перегоняли в токе аргона (т. кип. 182–184°/2 тор), после чего дважды перекристаллизовывали из гептана (т. пл. 39,6–40°). 2,4-Толуилендицианат очищали двукратной перегонкой в вакууме (т. кип. 109°/14 тор). 9,9-Бис-(4-изоцианатофенил)флуорен и 4,4'-дизоцианатодифениллоксайд очищали двукратной перекристаллизацией из гептана (т. пл. 134,5–135,8° и 63,6–64,6° соответственно). Гексаметилендицианат дважды перегоняли в вакууме (т. кип. 83–85°/1 тор). В качестве катализаторов циклотримеризации использовали ацетаты натрия, цинка, хлористый цинк и триэтилендиамин. Ацетаты прокаливали для удаления кристаллизационной воды. Хлористый цинк сушили при 120°/2 тор в течение 3 час, после чего готовили 0,8%-ный раствор в абсолютированном серном эфире. Триэтилен-

Рис. 1. ИК-спектры:

*а* — сополимеры на основе ЦФП (1–4) и ЦФФ (5–7) с 4, 4'-дизоцианатодифенилметаном (1, 2, 5–7), 4, 4'-дизоцианатодифениллоксидом (3) и 9,9-бис-(4-изоцианатофенил)флуореном (4). Мольное соотношение дицианат:дизоцианат = 1 : 1 (1, 2, 6), 2 : 1 (3, 4), 4 : 1 (5) и 9 : 1 (7). 1 — ацетат натрия (0,15 мол.%), конечная температура 300° (2 час), 350° (4 час); 2–7 — ZnCl<sub>2</sub> (0,15 мол.%), конечная температура 250° (4 час); *б* — сополимеры на основе ЦФП и 4, 4'-дизоцианатодифенилметана (1, 4), 9,9-бис-(4-изоцианатофенил)флуорена (2, 5) и гексаметилендицианата (3, 6). Мольное соотношение дицианат:дизоцианат = 2 : 1; катализатор — триэтилендиамин (1, 3, 5 — 0,15 и 2, 4, 6 — 0,25 мол.%)



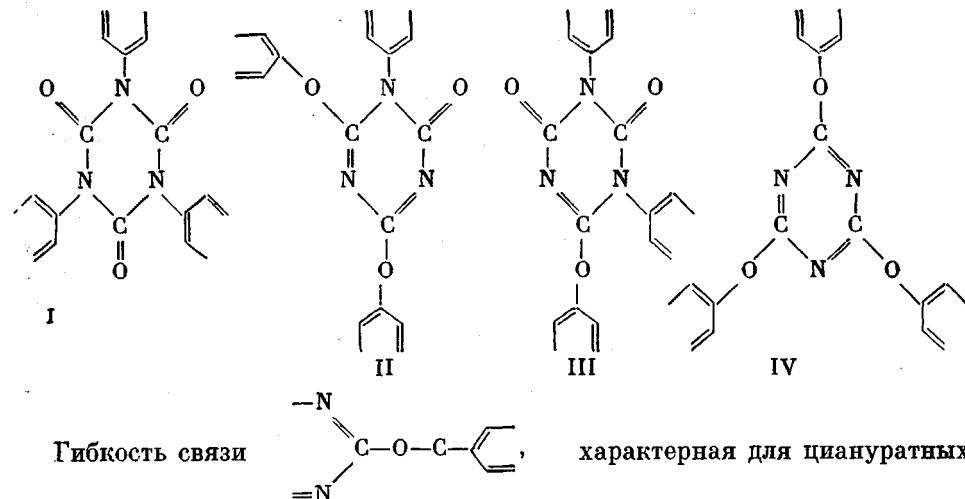
диамин очищали перекристаллизацией из толуола с предварительной отгонкой азотропа толуол — вода (т. пл. 155–157°). Температуры плавления и кипения очищенных соединений соответствовали литературным данным. При очистке реагентов использовали сухие растворители и сухой аргон с целью исключения гидролиза изоцианатных групп, приводящего к образованию мочевинных фрагментов в полимере. Совместную полициклотримеризацию дицианатов и дизоцианатов осуществляли в ампулах из стекла «Пирекс», заполненных аргоном в присутствии 0,05–0,25 вес.% катализатора. Подъем температуры от 100 до 250–350° проводили ступенчато, со скоростью 20 град/час и выдержкой при начальной и конечной температурах реакции по 3–5 час. Контроль за ходом процесса осуществляли с помощью ИК-спектроскопии.

Влияние дицианата на селективность циклотримеризации дизоцианатов было изучено при изменении содержания дицианата в реакционной смеси от 0,1 до 10 молей на 1 моль дизоцианата. При проведении процесса во всем исследуемом диапазоне соотношений исходных мономеров было обнаружено наличие циануратной и изоциануратной структур в образующихся полимерах. Об этом свидетельствуют полосы поглощения валентных колебаний C=O изоциануратного цикла при 1720 и 1420 см<sup>-1</sup>, а также полосы поглощения в области 1580 и 1380 см<sup>-1</sup>, характерные для циануратного цикла (рис. 1, *a*). При содержании в реакционной смеси <1,5 моля дицианата на 1 моль дизоцианата наряду с циклотримеризацией групп N=C—O— и O=C=N— происходит частичное декарбоксилирование изоцианатных групп, протекающее тем интенсивнее, чем меньше цианата в исходной реакционной смеси. Превалирование процесса образования карбодиимидов перед циклотримеризацией групп O=C=N— подтверждает увеличение отношения оптических плотностей карбодиимидной связи и групп O=C=N— при возрастании содержания дицианата в реакционной системе. Кроме того, как видно из ИК-спектров (рис. 1, *a*), при мольном соотношении дицианат:дизоцианат <1,5 даже при температуре реакции 250° не достигается полной конверсии изоцианатных групп. Качественное их превращение наблюдается лишь при увеличении тем-

пературы до 350°. При этом на более глубоких степенях превращения наблюдается увеличение интенсивности поглощения связи  $-N=C=N-$ , а также появление полос поглощения в области 1690 и 1640  $\text{cm}^{-1}$ , что может быть связано с образованием вторичных структур, возникающих при реакциях карбодиимидных групп [3]. Дальнейшее увеличение содержания дицианата от 1,5 до 10 молей на 1 моль диизоцианата приводит к повышению селективности циклотримеризации с практическими количественной конверсией реакционных групп при температуре реакции 250°. Это подтверждается наличием в ИК-спектрах сополимеров полос поглощения, характерных для циануратного и изоциануратного циклов, а также отсутствием полос поглощения, характерных для карбодиимидных звеньев (2140  $\text{cm}^{-1}$ ) свободных изоцианатных (2270  $\text{cm}^{-1}$ ) и цианатных групп (2240  $\text{cm}^{-1}$ ). При этом возрастание относительной доли дицианата в исходной реакционной смеси приводит к увеличению интенсивности полос поглощения, характерных для циануратного цикла.

Таким образом, граничное количество дицианата, позволяющее исключить декарбоксилирование изоцианатных групп, определяется мольным соотношением цианатных и изоцианатных групп  $\sim 1,5-2 : 1$ .

Согласно литературным данным, успешное протекание совместной циклотримеризации монофункциональных соединений с кратными связями C—N обусловлено их способностью образовывать диены и соотношением «диенофенильных» активностей сомономеров. Подобные реакции исследовали при сотримеризации нитрилов, имеющих различные заместители [4]. Рассматривая дицианаты как соединения, способные образовывать диены, и исходя из соотношения реакционноспособных цианатных и изоцианатных групп  $\sim 1,5-2 : 1$ , обуславливающего течение реакции только в направлении циклотримеризации, можно предположить, что при совместной циклотримеризации цианатов и изоцианатов идет образование «смешанных» циклов, являющихся узлами полимерной сетки (структура II). Однако вполне вероятно образование в полимере и всех четырех структур I—IV



фрагментов, способствует уменьшению жесткости полимерной системы. Вследствие этого возможное включение жестких изоциануратных циклов (структуре I), по-видимому, не может значительно понизить сегментальную подвижность сетчатого полимера, что является, на наш взгляд основной причиной отсутствия процесса декарбоксилирования изоцианатных групп.

В присутствии всех исследуемых катализаторов, как и при гомополициклотримеризации ароматических диизоцианатов, протекает побочное декарбоксилирование изоцианатных групп. Однако при мольном соотноше-

ний дицианата и дизоцианата в реакционной смеси  $\geq 1,5$  образование карбодиимидных групп не наблюдается. В присутствии же триэтилендиамина имеет место и димеризация изоцианатных групп. Причем образование димерных циклов не зависит от соотношения исходных мономеров в реакционной системе. Подавить этот побочный процесс удается только при увеличении концентрации катализатора. Так, при содержании 0,15 мол. % триэтилендиамина в ИК-спектрах сополимеров 2,2-бис-(4-цианатофенил)-пропана с 4,4'-дизоцианатодифенилметаном, а также с 9,9-бис-(4-изоцианатофенил)флуореном и гексаметилендиизоцианатом не наблюдалось димерных циклов.

#### Сополимеры ЦФП с дизоцианатами и их свойства

Поли-мер, №	Исходный дизоцианат	Мольное соотношение дизоцианат : дицианат	Катализатор	Температура начала деформации *, °C	Температура начала уменьшения веса, °C **	Удельная ударная вязкость, кГ·см/см <sup>2</sup>
1	4,4'-Дизоцианатодифенилметан	1 : 0	ZnCl <sub>2</sub>	380	400	—
2	То же	1 : 1	»	—	310	—
3	2,4-Толуилендиизоцианат	1 : 1	»	—	260	—
4	4,4'-Дизоцианатодифенил-2,2-гексафтпропан	1 : 1	»	—	320	—
5	4,4'-Дизоцианатодифенилметан	1 : 1	Ацетат патрия	310	300	—
6	То же	1 : 1	»	430 ***	—	—
7	9,9-Бис-(4-изоцианатофенил)флуорен ****	1 : 1	Без катализатора	410 ***	390 ***	—
8	4,4'-Дизоцианатодифенилметан	1 : 1,5	Триэтилендиамин	320	370	2,3
9	9,9-Бис-(4-изоцианатофенил)флуорен	1 : 1,5	»	360	400	5,5
10	4,4'-Дизоцианатодифенилметан	1 : 1,5	»	340	380	6,3
11	Гексаметилендиизоцинат	1 : 1,5	»	330	350	9,8

\* Определена по термомеханической кривой при нагрузке 0,8 кГ/см<sup>2</sup> и скорости подъема температуры 80 град/час.

\*\* Температура, соответствующая точке пересечения касательных к кривой в области начала уменьшения веса (скорость подъема температуры 4,5 град/мин).

\*\*\* Конечная температура реакции составляла 300° (2 час) и 350° (4 час).

\*\*\*\* Исходный дицианат — ЦФФ.

патофенил)флуореном и с гексаметилендиизоцианатом, взятых в мольном соотношении 2:1 (во всех случаях), наблюдаются полосы валентных колебаний карбонила уретидинионового цикла. Димерные циклы не разрушаются даже при температурах реакции 250°. Увеличение содержания катализатора до 0,25 мол. % позволяет осуществить реакцию без образования димерных групп. В то же время в присутствии 0,15 мол. % ацетатов металлов или хлористого цинка совместная полициклотримеризация 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана с теми же дизоцианатами, а также с 4,4'-дизоцианатодифенилоксидом протекает без побочного процесса димеризации (рис. 1, б).

В таблице приведены условия сополимеризации дизоцианатов и дицианатов и свойства сополимеров на их основе.

На рис. 2, а представлены термомеханические кривые сополимеров, полученные в присутствии триэтилендиамина. Как видно из рис. 1, б и 2, а, наличие «дефектных» димерных фрагментов в полимерах (рис. 2, а, полимеры 1—3) понижает их теплостойкость. Сравнение термогравиметрических и термомеханических кривых и кривых ТГА сополимеров (рис. 2, б и 3) показывает, что в отличие от димеров «дефектные» карбодиимидные структуры не уменьшают общей термостойкости полимеров. Так, наибо-

лее высокую температуру начала разложения, а также более высокую теплостойкость имеет гомополимер на основе 4,4'-дизоцианатодифенилметана, имеющий преимущественно карбодиимидную структуру. Сополимер, содержащий в качестве изоцианатного компонента 2,4-толуилендиизоцианат, имеет наименьшую термостойкость в сравнении с другими сополимерами, полученными в аналогичных условиях. Относительно низкая термостойкость такого сополимера обусловлена наличием «дефектных» звеньев в макромолекуле, которыми являются остаточные группы

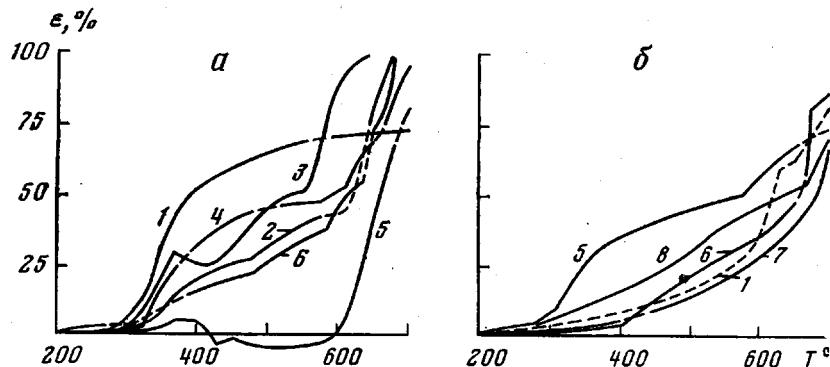


Рис. 2

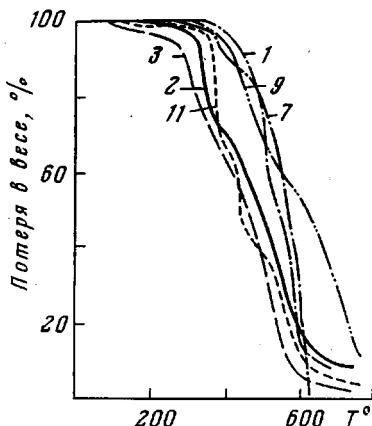


Рис. 3

Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров:

*a* — номера кривых соответствуют номерам кривых на рис. 1 *б*; *б* — номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

Рис. 3. Термогравиметрические кривые на воздухе сополимеров (номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице)

$O=C=N-$ . Неполная конверсия изоцианатных групп обусловлена, по-видимому, образованием весьма жесткой полимерной сетки за счет жестких межузловых фрагментов, которыми являются фениленовые радикалы.

Термическая сополимеризация дифункциональных циановых эфиров нормальной и изо-формы в отсутствие катализаторов также приводит к образованию сополимеров, в ИК-спектрах которых содержатся полосы поглощения, характерные для циануратной и изоциануратной структур. Так, после сополимеризации дицианатов и дизоцианатов, содержащих флуореновые группировки, при температуре 250° в спектрах сополимеров наблюдается наличие обеих структур, а также свободных групп  $O=C=N-$  и  $N=C-O$ . Повышение температуры реакции до 300—350° приводит к количественной конверсии цианатных групп, однако в полимере остаются непрореагировавшие группы  $O=C=N-$  и, кроме того, появляются карбодиимидные структуры. По-видимому, в этом случае большую роль играет стерический эффект объемных флуореновых группировок.

Следует отметить, что сополимеры, полученные при мольном соотношении дицианат : дизоцианат  $< 1,5$  и содержащие карбодиимидные группы, имеют низкую удельную ударную вязкость. Сополимеризация же исходных мономеров в выбранных оптимальных условиях (мольное соотношение дицианат : дизоцианат 1,5:2) позволяет получить полимеры с хорошим комплексом свойств: теплостойкостью от 350 до 400° и удельной ударной вязкостью 5—10  $\text{kG} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ .

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. П. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энгелис, Успехи химии, 41, 1672, 1972.
2. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Успехи химии, 46, 530, 1977.
3. R. Tsuzuki, J. Iwakura, J. Organ. Chem., 30, 2665, 1965.
4. Д. Мартин, М. Баузэр, В. А. Панкратов, Успехи химии, 47, 1814, 1978.

---

#### JOINT POLYCYCLOTRIMERIZATION OF DIISOCYANATES AND DICYANATES IN BULK

Pankratov V.A., Larina L.F., Korshak V.V., Vinogradova S.V.

#### Summary

The possibility of selective polycyclotrimerization of aromatic diisocyanates in bulk in the presence of dicyanates, has been studied. The influence of catalyst nature and of initial comonomers ratio on the structure and thermal properties of resulting polymers was considered. It was shown that in the presence of sodium and zinc acetates, zinc chloride, triethylendiamine as a catalyst at molar ratio of dicyanate : diisocyanate  $T < 1,5$ , the concurrent process of decarboxylation of isocyanate groups takes place along with the main cyclotrimerization process. In the presence of the tertiary amine the dimerization of isocyanate groups also takes place, moreover, the formation of dimeric cycles does not depend on ratio of initial monomers and is suppressed at the increase of temperature and catalyst concentration. It was shown that the presence of the dimeric groups in polymers decreases their heat resistance, but the presence of «defective» carbodiimide structures does not effect on the overall thermal stability of the copolymers.

---