

УДК 541.64:547.239.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЕЙ
АРОМАТИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИИЗОЦИАНАТОВ

*Коршак В. В., Биноградова С. В., Слонимский Г. Л.,
Панкратов В. А., Аскадский А. А., Френкель П. М.,
Ларина Л. Ф., Бычко К. А.*

Исследованы термо- и теплостойкость, а также физико-механические свойства гомо- и сополимеров, полученных реакцией полизиклотримеризации различных ароматических и алифатических диизоцианатов. Изучено влияние природы диизоцианата, а также соотношения ароматического и алифатического компонентов на эти показатели. Показано, что при осуществлении селективной полизиклотримеризации образующиеся полизициануры обладают достаточно хорошими физико-механическими свойствами, а также повышенной теплостойкостью, обусловленной в значительной мере полярным взаимодействием C=O-групп, расположенных в узлах полимерной сетки.

Ранее [1] нами была показана возможность осуществления высокоселективной полизиклотримеризации диизоцианатов в массе с количественной конверсией функциональных групп. Селективность полизиклотримеризации достигалась использованием каталитической системы триэтилендиамин — фенилглицидиловый эфир, повышением подвижности полимерной системы в процессе ее получения за счет частичной замены ароматического диизоцианата на алифатический, а также подбором температурного режима.

Цель настоящей работы — получение полизициануров в условиях селективной полизиклотримеризации ароматических и алифатических диизоцианатов при их различном соотношении и изучение ряда свойств синтезированных полимеров.

Объектом исследования служили 4,4'-диизоцианатодифенилметан (I), гексаметилендиизоцианат (II) и смесь мета- и пара-изомеров ксилилендиизоцианата (II) в весовом соотношении 3 : 1.

Совместную блочную полизиклотримеризацию диизоцианатов проводили в атмосфере аргона в присутствии каталитической системы триэтилендиамин — фенилглицидиловый эфир в плоских стеклянных запаянных ампулах, обработанных диметилдихлорсиланом.

Как можно видеть из рис. 1, температуры начала деформации сетчатых гомо- и сополимеров на основе различных диизоцианатов лежат в сравнительно узком интервале (390—410°). Интересно отметить, что примерно такой же интервал температур начала деформации (360—415°) характерен и для различных полиарилциануратов [3]. На основании данных термогравиметрии (рис. 2) можно полагать, что деформируемость полученных сетчатых систем связана с деструктивными процессами, происходящими в них при высоких температурах. Таким образом, в таких частосшитых системах, как полицианураты и полизицианураты, теплостойкость ограничена их термостойкостью.

Однако если природа исходного диизоцианата, а также соотношение ароматического и алифатического компонентов не оказывают существенного влияния на температуры начала деформации и начала разложения, то эти факторы существенно влияют на дальнейший ход деструктивных и деформационных процессов. Как видно из рис. 1 (кривая 4), полизоцианурат на основе соединения II проявляет очень высокую деформируемость уже при 440° , видимо, вследствие интенсивного разложения, что подтверждается данными ТГА (рис. 2, кривая 4). Введение ароматического компонента I в композицию увеличивает теплостойкость сополимера тем значительнее, чем больше содержание дифенилметандиизоцианата (рис. 1, кривые 1–3). Так, при мольном соотношении исходных

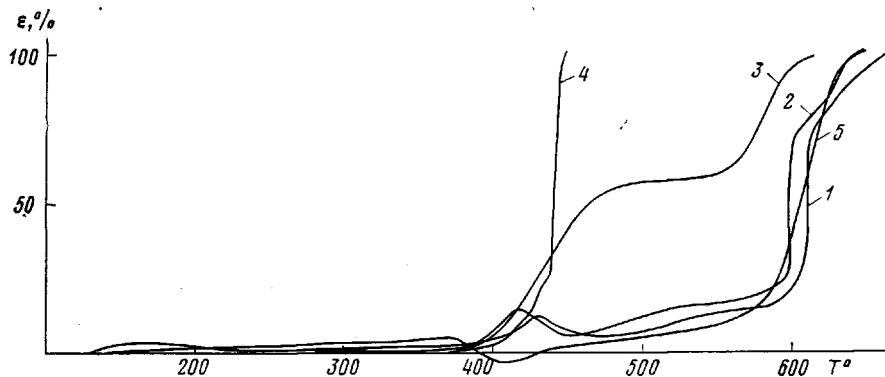


Рис. 1. Термомеханические кривые полизоциануратов. Здесь и на рис. 2–3 номера кривых соответствуют номерам полимеров в таблице

компонентов I : II = 1 : 0,5 интенсивный рост деформации наблюдается после 600° (рис. 1, кривая 1). Более чем на 100° повышается и температура интенсивного разложения полизоцианурата на основе ароматического компонента I ($>500^\circ$) по сравнению с полизоциануратом на основе алифатического компонента II (рис. 2, кривые 1', 4'). В инертной среде (аргоне) температуры начала уменьшения веса и интенсивного разложения полизоциануратов несколько сдвинуты в область более высоких температур по сравнению с деструкцией на воздухе (рис. 2, кривые 3 и 3'). Наличие относительно небольшого количества алифатического компонента (0,5–1 молей II на 1 моль I) существенно не понижает термо- и теплостойкость сополимера по сравнению с полизоциануратом на основе изоцианата I. Использование же в исходной смеси большего количества алифатического диизоцианата приближает полученный сополимер по термическим характеристикам к гомополимеру на основе соединения II.

Нами было изучено также влияние природы исходного диизоцианата и соотношения ароматического и алифатического компонентов на физико-механические свойства получаемых полизоциануратов. Как и следовало ожидать, из полимеров 1–4 (таблица) наиболее высокая удельная ударная вязкость (до $10 \text{ кДж}/\text{м}^2$) свойственна полимеру, полученному полициклотримеризацией изоцианата II, в котором изоциануратные узлы полимерной сетки разделены лишь гибкими метиленовыми цепочками (таблица, полимер 4). Этот полимер обладает и наибольшей прочностью на изгиб (110 МПа), однако такие показатели, как модуль упругости, прочность на сжатие, твердость по Бринеллю, имеют наименьшие величины. В свою очередь, последние три характеристики достигают наибольших величин для сополимеров с максимальным содержанием ароматического диизоцианата (таблица, полимер 1).

Как видно из таблицы, полизоцианураты обладают достаточно высокими прочностными показателями, однако все же уступают полициануратам, удельная ударная вязкость которых в среднем составляет $10-20 \text{ кДж}/\text{м}^2$, прочность на изгиб $(0,15-0,20) \cdot 10^3 \text{ МПа}$, а модуль упругости достигает $(3-5) \cdot 10^3 \text{ МПа}$ [4, 5]. Видимо, в полизоциануратах из-за высокой склонности дизоцианатов к побочным реакциям образуются все же не столь регулярные бездефектные сетки, как в случае полициануратов, обусловливающие аномально высокие прочностные характеристики последних по сравнению со всеми известными частосетчатыми ароматическими полимерами. Кроме того, совместная полициклотримери-

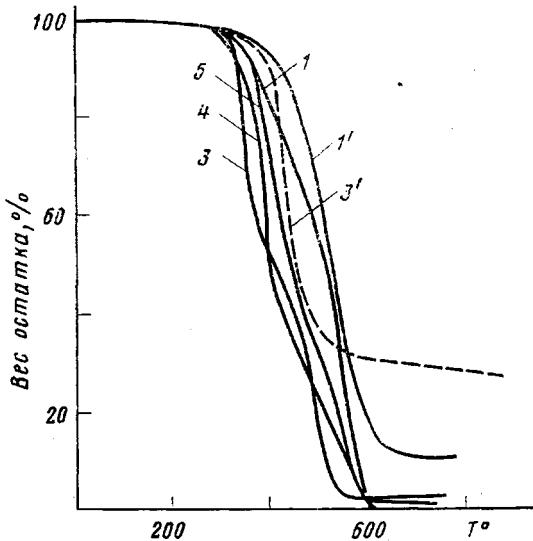


Рис. 2. Кривые ТГА различных полизоциануратов на воздухе (1, 1', 3, 4) и в аргоне (5). 1' — полимер на основе соединения I

зация ароматического и алифатического дизоцианатов хотя и позволяет достаточно селективно и с высокой конверсией проводить процесс, однако, вероятно, нарушает регулярность межузловых фрагментов полимерной сетки по сравнению с гомополициклотримеризацией в связи с большей разнозвенностью такого полимера [13].

В случае же использования смеси *m*- и *n*-ксилилендиизоцианатов, содержащих наряду с ароматическими ядрами гибкие алифатические метиленовые мостики в межузловых фрагментах, удается проводить полиполициклотримеризацию высокоселективно с количественной конверсией функциональных групп, получая, по-видимому, достаточно регулярные полимерные сетки. Этим, видимо, и обусловлены повышенные физико-механические показатели полизоцианурата на основе ксилилендиизоцианата по сравнению с сополимерами, получаемыми из других дизоцианатов (таблица, полимер 5).

Для более детального сравнения теплостойкости различных частосетчатых гомо- и сополимеров были определены области работоспособности этих полизоциануратов в широком интервале температур и механических напряжений. Измерение проводили по ранее описанной методике [6].

На рис. 3 представлены кривые 1—5, ограничивающие области работоспособности полизоциануратов с различным соотношением ароматического и алифатического фрагментов между узлами полимерной сетчатки (таблица, полимеры 1—5). Для сравнения приведены также кривые 6 и 7, ограничивающие области работоспособности известных полицианурат-

Физико-механические показатели полизоциануратов на основе динизоцианатов I, II и III

Полимер, №	Мольное отношение I:II	Концентрация триизоцианата, мол. %	Предполагаемая среднестатистическая структура повторяющегося звена*	УД. Ударная вязкость, кДж/м ²	МПа			
					$\sigma_{\text{И}}$	$\sigma_{\text{СЖ}}$	$E_{\text{СЖ}} \cdot 10^{-4}$	Твердость по Бринеллю
1	1:0,5	0,1		4,0	70,0	125,0	0,21	160,0
2	1:1	0,1		4,5	70,0	120,0	0,19	130,0
3	1:2	0,3		7,0	85,0	90,0	0,14	120,0
4	0:1	0,5		40,0	110,0	75,0	0,12	100,0
5	III	0,5		11,0	120,0	—	0,34	—

* Структуры 1–5 в таблице изображены на основе данных ИК-спектроскопии, соотношения взятые в реакцию исходных динизоцианатов, отсутствия золь-фракции при экстракции сополимеров ацетоном, хорошо растворяющим исходные мономеры, и по аналогии с ранее приведенными данными [2]. R=(CH₂)_n, Ar=

Примечание. $\sigma_{\text{И}}$ и $\sigma_{\text{СЖ}}$ —прочность на изгиб и на сжатие, $E_{\text{СЖ}}$ —модуль упругости при сжатии.

тов, в том числе наиболее теплостойкого полицианурата на основе 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорена (кривая 7).

Известно, что на теплостойкость сетчатых систем влияет как химическое строение и частота сетки, так и специфическое межмолекулярное взаимодействие, возникающее между отдельными полярными группами. Синтезированные нами полимеры позволяют оценить вклад как первых, так и вторых факторов в теплостойкость.

Наличие гибких $-(CH_2)_6-$ -групп в системе при получении сетчатых сополимеров позволяет, как было отмечено выше, проводить полициклическую тримеризацию до высоких степеней конверсии с образованием в качестве узлов полимерной сетки только изоциануратных колец. Естественно, что

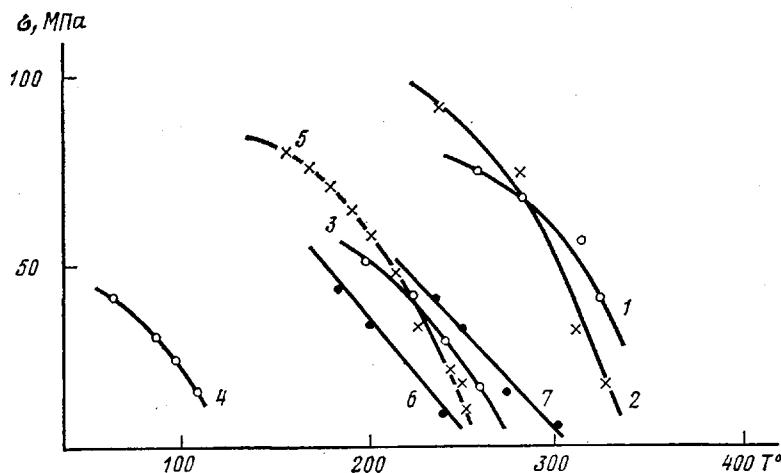


Рис. 3. Кривые, ограничивающие области работоспособности полизоциануратов (1–5) и полициануратов на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана (6) и 9,9-бис-(4-цианатофенил)флуорена (7)

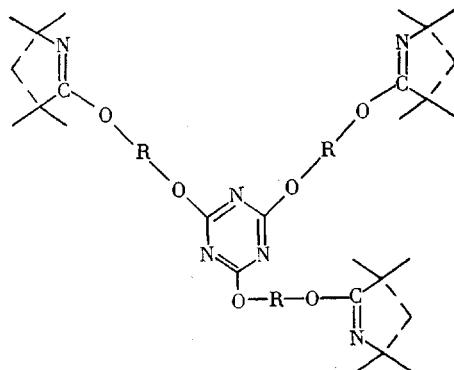
такая селективность процесса облегчает получение регулярной сетки, что должно способствовать повышению теплостойкости. Однако в данном случае наблюдается все же значительно большее повышение теплостойкости (рис. 3, кривые 1 и 2), чем можно было бы ожидать на основании только сказанного выше.

Действительно, если сравнить сополимер 1 с полизоциануратом 5 на основе смеси *m*- и *n*-ксилилендиизоцианатов (таблица), в которых соотношение CH_2 -групп и ароматических ядер межузловых фрагментов в повторяющемся звене полимера одно и то же, то, как видно из рис. 3, теплостойкость сополимера 1 (кривая 1), значительно превосходит теплостойкость полизоцианурата 5 (кривая 5).

Помимо соотношения метиленовых групп и ароматических ядер на теплостойкость может оказывать влияние и средняя длина межузловых фрагментов. Однако в случае сополимера 1, несмотря на содержание длинных алифатических фрагментов $-(CH_2)_6-$ ($\sim 10,5 \cdot 10^{-10}$ м) и остатков $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ ($\sim 13,4 \cdot 10^{-10}$ м) между узлами полимерной сетки, теплостойкость оказалась значительно выше, чем для полимера 5, имеющего более короткие межузловые фрагменты $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ ($\sim 9,6 \cdot 10^{-10}$ м) (рис. 3, кривые 1 и 5). Это позволяет полагать, что такое повышение теплостойкости обусловлено межмолекулярным (в данном случае межузловым) взаимодействием из-за наличия в узлах полимерной сетки полярных групп $C=O$. В сополимере 1 благодаря наличию длинных

более гибких алифатических фрагментов¹ подобное диполь-дипольное взаимодействие между вышеуказанными группами может осуществляться в большей степени из-за меньших стерических препятствий, чем в случае более жесткоцепных межузловых фрагментов сетчатой структуры полизицианурата 5.

В связи с этим интересно сравнить поведение полизициануратов с полизициануратами, в узлах полимерной сетки которых отсутствуют полярные группы С=О, т. е. с полимерами типа



где R — различные ароматические и элементоорганические радикалы.

Как видно из рис. 3, теплостойкость полизициануратов [4] (кривые 6 и 7) существенно ниже теплостойкости полизициануратов, в которых реализуется взаимодействие за счет полярных групп С=О (кривые 1 и 2), и приближается к теплостойкости полизициануратов, где реализация этого взаимодействия затруднена (кривая 5).

Большая роль межмолекулярного взаимодействия, которая отчетливо проявляется при сравнении сетчатых систем указанного типа, позволяет выделить полизицианураты в особый и пока единственный класс спицовых полимеров, который обладает полярными группами в узлах полимерных сеток, приводящими к сильному межмолекулярному (межузловому) взаимодействию. Если обычно свойства сетчатых полимеров связывают с частотой сетки (или расстоянием между узлами) и химическим строением межузловых фрагментов, то в данном случае существенную роль играет уже строение и самого узла. Наличие в этом узле полярных групп приводит к существенному возрастанию теплостойкости. При этом очень важно создать условия, при которых межмолекулярное взаимодействие за счет указанных групп будет реализовываться. В нашем случае этого удается достигнуть введением определенного количества алифатических фрагментов между узлами полимерной сетки.

Таким образом, получение сетчатых полимеров на основе дизицианатов реакцией поликликотримеризации позволяет регулировать теплостойкость конечных продуктов в широких пределах как за счет природы межузлового фрагмента и частоты спицки, так и в значительной степени благодаря наличию полярных групп в узлах полимерной сетки, приводящих к сильному межмолекулярному взаимодействию.

4,4'-Дизицианатодифенилметан очищали перекристаллизацией из гептана, т. пл. 39–40°, что соответствует лит. данным [7].

Гексаметилендиизицианат перегоняли в вакууме; т. кип. 159°/2,66 кПа (по лит. данным [8] т. кип. 130–132°/1,33 кПа), n_D^{25} 1,4515.

Смесь *m*- и *n*-изомеров ксилилендиизицианата (75 : 25 вес.%) перегоняли в вакууме; т. кип. 118–120°/0,2 кПа, n_D^{20} 1,5430, что соответствует лит. данным [9].

¹ Введение избыточного количества гибких алифатических фрагментов между узлами полимерной сетки приводит, естественно, к снижению теплостойкости, что наглядно иллюстрируется сравнением кривых 1–3 рис. 3.

Триэтилендиамин перекристаллизовывали из толуола с предварительной азеотропной перегонкой избытка растворителя со следами воды. Продукт представлял собой белые игольчатые кристаллы с т. пл. 157–158°; по лит. данным [10] т. пл. 159–160°.

Фенилглицидиловый эфир перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 79–81°/0,133 кПа (по лит. данным [11] т. кип. 133°/3,06 кПа).

Совместную блочную полициклотримеризацию дизоцианатов проводили в запаянных стеклянных ампулах, предварительно обработанных диметилхлорсиланом, в атмосфере аргона. Так, например, для мольного соотношения I : II = 1 : 2, 1,060 г I растирали с 0,0044 г триэтилендиамина, переносили в стеклянную плоскую ампулу, добавляли 1,350 г (1,4 мл) II, вакуумировали 3–5 мин при 60° для удаления летучих, продували ампулу аргоном, добавляли 0,0480 г фенилглицидилового эфира. После перемешивания ампулу защищали и помещали в термостат при 120°. Через 2 ч за 15 мин поднимали температуру до 140° и вновь выдерживали 2 ч. Аналогичным образом осуществляли подъем температуры и выдержку при 160, 180, 200° и т. д. вплоть до 260°.

Образцы представляли собой прозрачные однородные блоки с окраской от темно-желтой до светло-коричневой.

Термомеханические исследования проводили в условия пенетрации пuhanсона диаметром 4 мм при нагрузке в 1 Н и скорости подъема температуры 1,5 град/мин [12].

Термогравиметрический анализ тонкоизмельченных образцов полимеров на воздухе осуществляли на дериватографе, а в атмосфере аргона на электронных термовесах типа В-60 фирмы «ДАМ» (Франция). Скорость подъема температуры 5 град/мин.

Области работоспособности, а также зависимость напряжения от деформации определяли на приборе Дубова – Регеля на микрообразцах размером 3×3×4,5 мм или 2×2×3 мм, которые вырезали из блоков больших размеров. Скорость подъема температуры составляла 4 град/мин.

Удельную ударную вязкость и прочность на изгиб определяли на приборе «Дин-старт» (ГДР).

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова С. В., Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Ларина Л. Ф., Комарова Л. И., Коршак В. В. Исследование полициклотримеризации изоцианатов. – Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1238.
2. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Синица Л. А., Стаховская М. А., Гавrilова И. А. Двухкомпонентные полиуретановые композиции и покрытия на их основе. – Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 3, с. 4.
3. Коршак В. В., Виноградова С. В., Панкратов В. А., Пучин А. Г. Полициклотримеризация арилцианатов и исследование свойств полимеров. – Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 2, с. 347.
4. Коршак В. В., Панкратов В. А., Аскадский А. А., Пучин А. Г., Виноградова С. В. О зависимости физических свойств полицианатов от их строения. – Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 981.
5. Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. Синтез полицианатов полициклотримеризацией ароматических и элементоорганических циановых эфиров. – Успехи химии, 1977, т. 46, вып. 3, с. 530.
6. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. Определение параметров температурной зависимости времени релаксации напряжения. – Механика полимеров, 1965, № 1, с. 36.
7. Барашков Н. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. Кинетическое исследование синтеза полицианмочевин и модельной N-фенил-N'-(o-цианфенил)мочевины. – Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2749.
8. Мономеры для поликонденсации. Под ред. Стилла Дж. и Кембелла Т. М.: Мир, 1976, с. 292.
9. Журавлев Е. З., Мулянов П. В., Селиванов В. Д., Богданова Т. М., Константинов И. И. Физико-химические свойства 1,4-ксиллендиизоцианата. – Тр. ГИАП. М.: 1975, вып. 34, с. 13.
10. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970, т. 3, с. 458.
11. Boyd D. R., Marle E. R. The condensation of epichlorohydrin with Phenols. – J. Chem. Soc., 1908, v. 93, № 1, p. 838.
12. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В. Прибор для исследования термомеханических характеристик полимеров. – Заводск. лаб., 1956, т. 22, № 3, с. 352.
13. Коршак В. В. Разволненность полимеров. М.: Наука, 1977, с. 239.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.III.1980

**PROPERTIES OF POLYISOCYANURATES SYNTHESIZED
BY POLYCYCLOTRIMERIZATION OF AROMATIC
AND ALIPHATIC DIISOCYANATES**

*Korshak V. V., Vinogradova S. V., Slonimskii G. L.,
Pankratov V. A., Askadskii A. A., Frenkel' Ts. M.,
Larina L. F., Bytchko K. A.*

S u m m a r y

The thermal and heat resistance as well as physico-mechanical properties of homo- and copolymers synthesized by polycyclotrimerization of various aromatic and aliphatic diisocyanates have been studied. The influence of diisocyanate nature and aromatic and aliphatic components ratio was considered. It has been shown that polyisocyanurates formed during the selective polycyclotrimerization have good physico-mechanical properties and enhanced heat resistance due to the polar interaction of C=O groups placed in points of cross-linking of polymer network.
