

снимали на приборе «Брукер АМ-500» с рабочими частотами 500 МГц для ^1H , 76,7 МГц для ^2H и 125 МГц для ^{13}C .

Авторы глубоко признательны Е. И. Тиняковой за «активацию» работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furuta M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 1. P. 135.
2. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 415 с.
3. Rafikov S. R. Monakov Yu. B., Tolstikov G. A., Marina N. G., Minchenkova N. Kh., Savelieva I. G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 2697.
4. Cossee P. // J. Catalysis. 1964. V. 3. № 1. P. 80.
5. Jung K. A., Schnecko H. // Makromolek. Chem. 1972. B. 154. S. 227.
6. Natta G., Porri L. // Makromolek. Chem. 1964. B. 71. S. 207.
7. Burfield D. R. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 11. S. 2709.
8. Hock C. W. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. № 12. P. 3055.
9. Petts R. W., Wangh K. C. // Polymer. 1982. V. 23. № 6. P. 897.
10. Пискарева Е. П., Андрианова Л. Г., Гречановский В. А., Эстрин А. С., Поддубный И. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22 № 1. С. 157.
11. Хачатуров А. С., Иванова В. П., Абраменко Е. Л., Эстрин А. С., Валуев В. И. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С. 390.
12. Монаков Ю. Б., Минченкова Н. Х., Эстрин А. С., Андрианова Л. Г., Пономаренко В. И., Баженов Ю. П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 5. С. 1166.
13. Хачатуров А. С., Иванова В. П., Эстрин А. С., Абраменко Е. Л., Валуев В. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
10.06.89

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, В. А. Панкратов,
Ш. И. Шукюров, А. И. Калачев, Н. И. Лыкова, Н. И. Курьякова,

[В. В. Коршак]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА С КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИМИ ЭПОКСИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Методами калориметрии и ИК-спектроскопии измерены скорости и тепловой эффект реакции 4,4'-дифенилметандиизоцианата с карборансодержащими эпоксидными олигомерами на основе 1,2-бис-(4-оксифенилен)карборана, 1,2-бис-(оксиметил)карборана и бор-оксифенилен-*m*-карборана, протекающей в интервале 393–473 К с образованием оксазолидоновых циклов. Показано, что в изученном ряду олигомеров реакционная способность α -окисных циклов падает. Тепловой эффект реакции составляет –418 Дж/г композиции.

В последние годы вызывают большой интерес модифицированные эпоксидными олигомерами полизицианураты – сополимеры, содержащие изоциануратные и оксазолидоновые циклы и сочетающие в себе повышенную теплостойкость и высокие прочностные свойства, благодаря большей по сравнению с ароматическими полизициануратами эластичности, обусловленной наличием в структуре полимера гибких фрагментов – остатков эпоксидных олигомеров [1]. Эти сополимеры получают совместным структурированием доступных промышленных дизицианатов с эпоксидными олигомерами. При этом наряду с циклотримеризацией дизицианатов с образованием изоциануратных колец образуются оксазолидоновые циклы в результате взаимодействия изоцианатных групп с α -окисными циклами олигоэпоксидов.

Для синтеза полимеров с желаемым комплексом свойств необходимо знать данные о взаимосвязи между химическим строением дизицианатов и эпоксидных олигомеров и свойствами образующихся полимеров. В этой

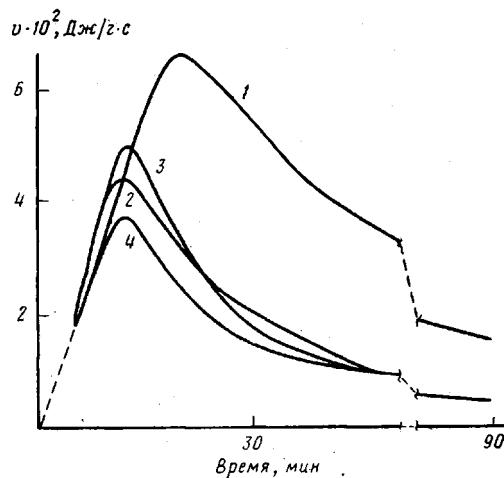


Рис. 1. Изменение скорости тепловыделения во времени при взаимодействии композиции МДИ – КЭО-1 с мольным соотношением компонентов 1 : 1 при ступенчатом нагревании при 393 (1), 413 (2), 443 (3) и 473 К (4)

связи представляло интерес исследовать влияние химической природы олигоэпоксидов, в частности, наличия в олигоэпоксидах карборанового ядра на реакционную способность α -окисного цикла олигоэпоксида и структуру образующихся сополимеров.

С этой целью в настоящей работе измерены скорость и тепловой эффект взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) с карборансодержащими эпоксидными олигомерами на основе 1,2-бис-(4-оксифенилен)карборана (КЭО-1), 1,2-бис-(оксиметил)карборана (КЭО-2) и бороксифенилен-*m*-карборана (КЭО-3).

МДИ очищали перекристаллизацией из *n*-гептана по известной методике [2]. КЭО-1, КЭО-2 и КЭО-3 получали взаимодействием соответственно 1,2-бис-(4-оксифенилен)карборана, 1,2-бис-(оксиметил)карборана, бороксифенилен-*m*-карборана с эпихлоргидрином. Указанные олигоэпоксиды имели $M=460$, 330, 390 и эпоксидное число 18, 25 и 17% соответственно. Содержание гидроксильных групп в олигомерах не превышало 0,1%. ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Скорость реакций изучали с помощью двойного калориметра [3].

Объектами исследования служили композиции на основе МДИ и эпоксидных олигомеров КЭО-1, КЭО-2 и КЭО-3 соответственно в мольных соотношениях 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1. В качестве катализатора использовали 2-фенилимидазол.

Реакцию МДИ с эпоксидными олигомерами изучали с помощью двойного калориметра при ступенчатом подъеме температуры от 393 до 473 К с выдержкой в ячейке калориметра в течение 90 мин при 393, 413, 443 и 473 К. Скорость реакции измеряли по количеству выделяющейся во времени теплоты. Тепловой эффект реакции определяли графическим интегрированием кинетических кривых. Методом ИК-спектроскопии определяли глубину конверсии групп O=C=N после выдержки при каждой температуре и контролировали структуру образующегося полимера по накоплению изоциануратных и оксазолидоновых циклов.

На рис. 1 приведены в качестве примера кинетические кривые тепловыделения для композиции МДИ – КЭО-1 (1 : 1), полученные при ступенчатом нагревании. Аналогичный характер кинетических кривых наблюдается для других исследованных композиций и систем. Характерным для всех кривых рис. 1 является рост скорости тепловыделения во времени до достижения максимального значения и затем резкое понижение к 90 мин протекания реакции.

Согласно данным ИК-спектроскопии, характер взаимодействия МДИ с КЭО-1, КЭО-2 и КЭО-3 существенно зависит от температуры процесса. При 393 К до глубины конверсии групп O=C=N, равной 50–60%, в основном протекает циклотримеризация групп O=C=N (падение интенсивности полосы поглощения в области 2280 cm^{-1}) с образованием изоциануратных циклов (возрастание интенсивности полосы поглощения в области

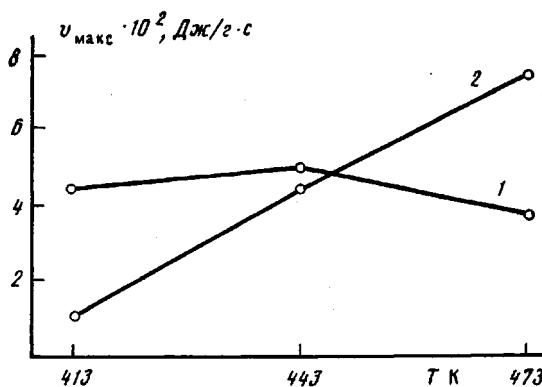


Рис. 2. Температурная зависимость максимальной скорости взаимодействия композиций МДИ - КЭО-1 (1) и МДИ - КЭО-2 (2) с мольным соотношением компонентов 1 : 1 при ступенчатом нагревании

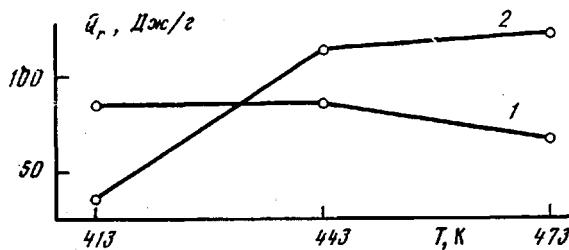


Рис. 3. Температурная зависимость теплового эффекта к моменту окончания наблюдения за реакцией (90 мин) при взаимодействии композиций МДИ - КЭО-1 (1) и МДИ - КЭО-2 (2) при ступенчатом нагревании

1720 см⁻¹) без значительного изменения интенсивности полосы поглощения α -окисного цикла (915 см⁻¹).

При дальнейшем ступенчатом нагревании от 413 до 473 К наблюдалось заметное уменьшение интенсивности полосы поглощения α -окисного цикла (915 см⁻¹) и увеличение характерной для оксазолидонового цикла полосы поглощения в области 1750 см⁻¹. Это свидетельствует о том, что в интервале 413–473 К возрастает роль реакции взаимодействия групп O=C=N с α -окисным циклом олигоэпоксида. Вследствие этого вклад теплоты данной реакции по сравнению с циклотримеризацией групп O=C=N возрастает, поэтому скорость тепловыделения и тепловой эффект также увеличиваются, так как энталпия реакции взаимодействия групп O=C=N с α -окисным циклом с образованием оксазолидоновых фрагментов (-175 кДж/моль) превышает энталпию циклотримеризации групп O=C=N с образованием изоциануратных циклов (-92,0 кДж/моль) [4].

В отличие от карборансодержащих олигоэпоксидов КЭО-1, КЭО-2 и КЭО-3, взаимодействие МДИ с α -окисными циклами обычных ароматических олигоэпоксидов (ЭХД и ЭД-20), проведенное в аналогичных условиях, наблюдалось только вблизи 473 К [5]. Очевидно, что наблюдаемый сдвиг по температурной шкале при образовании оксазолидоновых циклов связан с увеличением реакционной способности α -окисного цикла в карборансодержащих олигоэпоксидах в реакциях с изоцианатной группой вследствие сильного электроноакцепторного характера карборанового ядра.

Естественно предположить, что в зависимости от структуры карборансодержащего олигоэпоксида реакционная способность α -окисных циклов будет различной. Действительно, измерение скорости и теплового эффекта взаимодействия МДИ с КЭО-3 оказалось в наших условиях возможным

только при концентрации катализатора 0,4 вес. %, вместо 0,1 вес. % в случае КЭО-1 и КЭО-2.

Интересно влияние на реакционную способность α -окисного цикла электроноакцепторного *o*-карборанового ядра, отделенного от цикла различными мостиковыми группами (КЭО-1 и КЭО-2).

В системе МДИ – КЭО-1 (1 : 1) при 413 К максимальная скорость тепловыделения (рис. 2) и тепловой эффект к 90 мин протекания реакции (рис. 3) превышает (при практически одинаковых глубинах конверсии групп $O=C=N \sim 5\%$ в максимуме скорости и 20% при 90 мин соответственно) в 4 и 2 раза соответствующие параметры в системе МДИ – КЭО-2 (1 : 1) (рис. 2 и 3). Можно допустить, что это различие связано с большим вкладом реакции групп $O=C=N$ с α -окисным циклом в системе МДИ – КЭО-1 из-за большей реакционной способности α -окисного цикла в КЭО-1 по сравнению с КЭО-2.

При условии справедливости этого предположения после окончания нагревания обеих систем при 413 К в течение 90 мин концентрация α -окисных циклов в системах МДИ – КЭО-1 и МДИ – КЭО-2 должна быть различной и значительно больше в МДИ – КЭО-2, чем в МДИ – КЭО-1. Тогда легко представить себе, что при дальнейшем ступенчатом повышении температуры (443–473 К) характер тепловыделения в максимуме скорости и теплового эффекта к моменту окончания наблюдения за реакцией за 90 мин в системе МДИ – КЭО-1 и МДИ – КЭО-2 должен быть различным. Действительно, в то время как в системе МДИ – КЭО-2 тепловыделение в максимуме скорости и теплового эффекта к моменту окончания наблюдения за реакцией за 90 мин возрастают по мере повышения температуры (443–473 К) (рис. 2 и 3), в системе МДИ – КЭО-1 эти параметры остаются в том же температурном интервале практически постоянными.

На основании этих данных и работы [3], исследованные олигомеры по реакционной способности α -окисных циклов можно расположить по активности в следующий ряд: КЭО-1 > КЭО-2 > КЭО-3 > ЭХД, ЭД-20.

Согласно этому ряду активности, можно регулировать в полимере образование изоциануратных и оксазолидоновых циклов при одинаковых температурных и временных режимах взаимодействия дизоцианатов с олигоэпоксидами. Если учесть, что образование оксазолидоновых циклов способствует росту цепи полимера без ее разветвления, то карборансодержащие сополимеры на ранних стадиях формирования должны характеризоваться меньшей степенью разветвления, чем сополимеры, не содержащие карборановых ядер. Это в свою очередь делает карборансодержащие сополимеры более перспективными для переработки по препрерговой технологии. Кроме того, за счет наличия гибких межузловых фрагментов олигоэпоксидов увеличивается эластичность и улучшаются физико-механические показатели полимеров. Введение карборановых ядер, как правило, повышает также термические характеристики полимеров и увеличивает выход коксового остатка.

Суммарный тепловой эффект реакции МДИ с карборансодержащими олигоэпоксидами в изученных условиях имеет величину порядка –418 Дж/г композиции. Погрешность в этой величине, помимо ошибок калориметрического метода и ИК-спектроскопии ($\pm 5\%$), связана с экспериментальными трудностями определения концентрации функциональных групп α -окисных циклов и групп $O=C=N$ при глубокой (80–100%) конверсии их в системе. Однако суммарная погрешность в определении не может изменить найденное значение теплового эффекта более, чем на несколько единиц Дж/г композиции.

Таким образом, в результате исследования взаимодействия дизоцианата с карборансодержащими олигоэпоксидами обнаружен ряд особенностей, связанных с наличием в молекуле олигоэпоксида карборановых ядер. Во-первых, наблюдается резкое увеличение реакционной способности α -окисного цикла по сравнению с обычными олигоэпоксидами вследствие

сильного электроноакцепторного характера карборанового ядра. Образование на ранних стадиях процесса оксазолидоновых циклов и формирование сополимеров с меньшей степенью разветвления позволяет получать карборанодержащие сополимеры с высокими термическими и физико-механическими показателями. Во-вторых, реакционная способность α -окисного цикла различна и зависит от положения заместителей в карборановом ядре и природы мостиковых групп, отделяющих α -окисный цикл от карборанового ядра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 6. С. 1018.
2. Барашков Н. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2749.
3. Чиль-Геворгян Г. М., Бонецкая А. К., Скуратов С. М. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 34. № 7. С. 1794.
4. Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Френкель Ц. М., Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1269.
5. Коршак В. В., Панкратов В. А., Бонецкая А. К., Френкель Ц. М., Кравченко М. А. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 4.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
22.06.89

УДК 541.64:536.4:547.256.2

© 1990 г. Ф. Р. Халафов, Ф. А. Новрузова, Б. А. Кренцель,
О. И. Джагаров, С. А. Мехтиев, А. М. Кулиев, Г. Г. Нуруллаев

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $AlEtCl_2$ В РАСТВОРЕ

В низкотемпературном вакуумном адиабатическом калориметре с автоматической системой терmostатирования адиабатических экранов в интервале 55–300 К исследованы теплоемкости образцов ПИБ, полученных катализитической деструкцией под действием катализатора Фриделя – Крафтса в растворе. В зависимости от времени реакции теплоемкости, приращения энталпии и энтропии уменьшаются, а температура стеклования возрастает, что свидетельствует о структурных изменениях в деструктированных ПИБ. Избыточность энтропии исходного ПИБ свидетельствует о метастабильности структуры по сравнению с полимерами, на деструкцию которых затрачено >3 ч.

Ранее в работах [1–3] было показано, что катализитическая деструкция ПИБ под действием катализаторов Фриделя – Крафтса ($AlBr_3$, $AlEtCl_2$) в алифатических растворителях в мягких условиях (20 – 60°) протекает по радикально-цепному механизму. Протекание деструкции по такому механизму предполагает образование наряду с линейными макромолекулами макромолекулы и с разветвленной структурой. Поэтому для выявления структурных видоизменений в ПИБ представляет интерес проведение калориметрических исследований деструктированных образцов ПИБ.

Исследования теплоемкости ПИБ проводили в низкотемпературном вакуумном адиабатическом калориметре с автоматическим регулированием адиабатических условий. Методика измерений теплоемкости и аппаратура такие же, как и в работе [4]. Вес используемой медной ячейки 6 г, а навески исследованных образцов ПИБ