

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Godovsky Yu. K., Papkov V. S. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 26. P. 92.
2. Годовский Ю. К., Папков В. С. Жидкокристаллические полимеры, М., 1988. 323 с.
3. Antipov E., Kuptsov S., Kulichikhin V., Tur D., Plate N. A. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 26. P. 69.
4. Шнейдер Н. С., Деспер К. Р., Бирс Дж. Дж. // Жидкокристаллический порядок в полимерах/Пер. с англ. под ред. Цветкова В. Н. М., 1981. 314 с.
5. Овчинников Ю. К., Кузьмин Н. Н., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1742.
6. Кузьмин Н. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1982. 132 с.
7. Alexander L. E. // X-ray Diffraction Methods in Polymer Science. N. Y., 1969. P. 476.
8. Tsvankin Yu., Papkov V. S., Shukov K. Yu. // Macromolecules. 1985. V. 7. № 1. P. 49.
9. Asaki T. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 1. P. 175.

Институт
нефтехимического
синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
17.01.91

УДК 541.64 : 547.244

© 1991 г. А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, В. А. Панкратов,
Ш. И. Шукюров, Н. И. Лыкова, Н. И. Курьякова,
[В. В. Коршак]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,2-бис-(4-ЦИАНАТОФЕНИЛ)ПРОПАНА С КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИМИ ЭПОКСИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Методами двойной калориметрии и ИК-спектроскопии измерены скорость и тепловой эффект взаимодействия 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана с карборансодержащими эпоксидными олигомерами и показано, что этот процесс протекает в отсутствие катализатора и при более низких температурах, чем гомоциклотримеризация дицианового эфира, а скорость реакции возрастает с увеличением содержания в композиции олигоэпоксида. Высказано предположение, что карборансодержащие олигоэпоксиды при взаимодействии с дициановым эфиром выполняют также роль катализатора. Величина теплового эффекта взаимодействия 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана с карборансодержащими эпоксидными олигомерами найдена равной -560 Дж/г.

В работах [1, 2] приведены данные о скорости и тепловых эффектах реакции модифицирования полизицианатов эпоксидными олигомерами различной химической природы. Авторами показано, что образование изоциануратных колец в результате циклотримеризации изоцианатных групп и оксазолидоновых циклов путем взаимодействия изоцианатов с α -оксидными циклами, а также свойства образующихся сополимеров существенно зависят от химической природы олигоэпоксидов. При наличии в олигоэпоксидах карборановых группировки взаимодействие групп O=C=N с α -оксидным циклом наблюдается в более низкой по сравнению с обычными ароматическими олигоэпоксидами температурной области, благодаря чему карборансодержащие сополимеры уже на ранних стадиях формирования должны характеризоваться меньшей степенью разветвления и, следовательно, быть пригодными для переработки по препреговой технологии. Кроме того, за счет наличия гибких межузловых фрагментов олигоэпоксидов увеличивается эластичность и улучшаются физико-механи-

ческие показатели, а также повышаются термические характеристики полимеров и выход коксового остатка.

В настоящей работе измерены по ступенчатому режиму нагревания скорость и тепловой эффект реакции дицианового эфира – 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана (ЦФП) с карборансодержащими эпоксидными олигомерами на основе 1,2-бис-(4-оксифенилен)карборана (КЭО-1), 1,2-бис-(оксиметилен)карборана (КЭО-2) и эпоксидированным борзамещенным оксифенилен-карбораном (КЭО-3).

ЦФП очищали перекристаллизацией из *n*-гептана по известной методике [3]. КЭО-1, КЭО-2 и КЭО-3 получали взаимодействием соответственно 1,2-бис-(4-оксифенилен)карборана, 1,2-бис-(оксиметил)карборана и бороксифенилен-*m*-карборана с эпихлоргидрином. ИК-спектры снимали на приборе UR-20. Скорость реакции изучали с помощью двойного калориметра [4].

Объектами исследования служили композиции на основе ЦФП и карборансодержащих эпоксидных олигомеров КЭО-1, КЭО-2 и КЭО-3 соответственно в мольных соотношениях 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1. Скорость реакции измеряли по количеству выделяющейся во времени теплоты с помощью двойного калориметра в течение 2 ч при каждой температуре. Тепловой эффект реакции определяли графическим интегрированием кинетических кривых.

Для обеспечения наиболее точного измерения скорости и теплового эффекта в специально проведенных опытах нами были подобраны следующие оптимальные интервалы температур и ступенчатый режим нагревания: 393, 413, 433, 453, 473 К (ЦФП+КЭО-1); 353, 358, 363, 453 К (ЦФП+КЭО-2) и 383, 393, 403, 453 К (ЦФП+КЭО-3). Методом ИК-спектроскопии оценивали после каждого этапа нагревания глубину конверсии групп $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ (уменьшение полосы поглощения в области 2240–2280 см⁻¹) и накопление циануратных циклов (1380 и 1580 см⁻¹). Кроме того, наблюдали по мере повышения температуры за образованием пятичленных оксазолиновых колец (1680 см⁻¹), их последующим исчезновением и появлением при этом полосы поглощения в области 1750 см⁻¹, ха-

рактерной для группы $\text{C}=\text{O}$.

Согласно полученным данным, характерным для совместного структурирования ЦФП с исследованными карборансодержащими олигоэпоксидами является взаимодействие компонентов в отсутствие катализатора и в области более низких температур по сравнению с гомоциклотримеризацией ЦФП. При этом смещение температурного режима реакций различно в зависимости от химического строения карборансодержащих олигоэпоксидов.

Например, глубина конверсии $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ -групп ЦФП после двух часов нагревания на начальном этапе достигает в системах при равномольном соотношении компонентов: ЦФП+КЭО-2 ~70% при 353 К, ЦФП+КЭО-3 ~30% при 373 К и ЦФП+КЭО-1 ~20% при 393 К.

Полученные в этих условиях кинетические кривые представлены на рис. 1. Как видно, исследованные системы по скорости реакции можно расположить в следующий ряд: ЦФП+КЭО-2>ЦФП+КЭО-3>ЦФП+КЭО-1.

Согласно данным ИК-спектроскопии, в исследованных системах на начальной стадии нагревания протекает преимущественно циклотримеризация групп $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ с образованием циануратных циклов. При этом глубина конверсии групп $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ в системах ЦФП+КЭО-2 и ЦФП+КЭО-3 по мере уменьшения в композиции содержания олигоэпоксида (2 : 1 и 4 : 1) падает больше, чем в 2 раза и остается практически постоянной в системе ЦФП+КЭО-1 (рис. 2, *a*). В соответствии с глубиной конверсии групп $\text{N}=\text{C}-\text{O}$ изменяется скорость реакции (рис. 2, *b*).

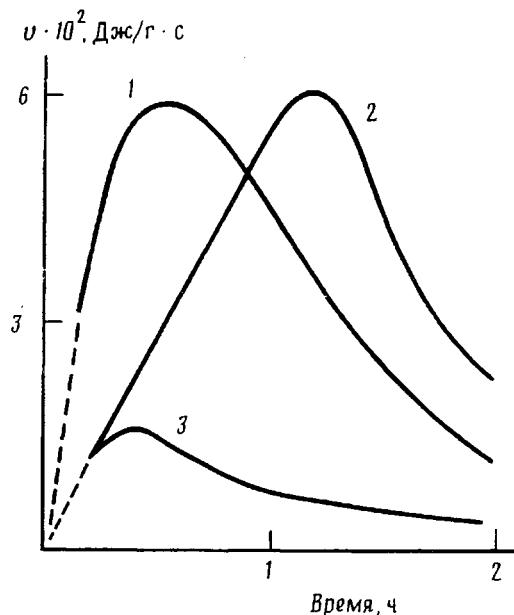


Рис. 1. Изменение скорости тепловыделения во времени при взаимодействии композиций ЦФП+КЭО-2 (1), ЦФП+КЭО-3 (2) и ЦФП+КЭО-1 (3) с равномольным отношением компонентов на начальном этапе нагревания при 353, 383 и 393 К соответственно

Тот факт, что циклотримеризация ЦФП в присутствии карборансодержащих олигоэпоксидов протекает в отсутствие катализатора и в области более низких температур по сравнению с гомоциклотримеризацией ЦФП, а также то, что скорость возрастает по мере увеличения содержания в композиции олигоэпоксида, дает основание полагать, что карборансодержащие олигоэпоксиды выполняют в реакции взаимодействия с дициановыми эфирами также и роль катализатора. Двойная роль карборансодержащего олигоэпоксида различна в зависимости от положения заместителя в карборановом ядре и природы мостиковых групп, отделяющих α -оксидные циклы от карборанового ядра. Из рис. 1 следует, что по реакционной способности α -оксидного цикла исследованные карборансодержащие олигоэпоксиды можно расположить в следующий ряд активности: КЭО-2 > КЭО-3 > КЭО-1.

При дальнейшем ступенчатом повышении температуры до 413, 358 и 393 К соответственно для ЦФП+КЭО-1, ЦФП+КЭО-2 и ЦФП+КЭО-3 увеличивается интенсивность полосы поглощения в области 1380 см^{-1} и 1580 см^{-1} (цианураты) и появляется отчетливый пик в области 1680 см^{-1} (2-оксазолин), образующийся в результате взаимодействия групп $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-$ с α -оксидным циклом для соотношений компонентов 1 : 1, 2 : 1.

При температурах 433, 363 и 403 К интенсивность полосы поглощения в области 1380 и 1580 см^{-1} (цианураты) остается постоянной, а в области 1680 см^{-1} для соотношений компонентов 1 : 1, 2 : 1 уменьшается с появлением одновременно полосы поглощения 1750 см^{-1} , характерной для молекул, содержащих группу $\text{C}=\text{O}$. При соотношении компонентов 4 : 1 интенсивность пика, характерного для 2-оксазолиновых фрагментов (1680 см^{-1}), выше, чем для двух других соотношений.

При 453 К на ИК-спектрах всех исследованных композиций отчетливо наблюдаются только пики в областях 1380 , 1580 см^{-1} (цианураты) и 1750 см^{-1} (группа $\text{C}=\text{O}$).

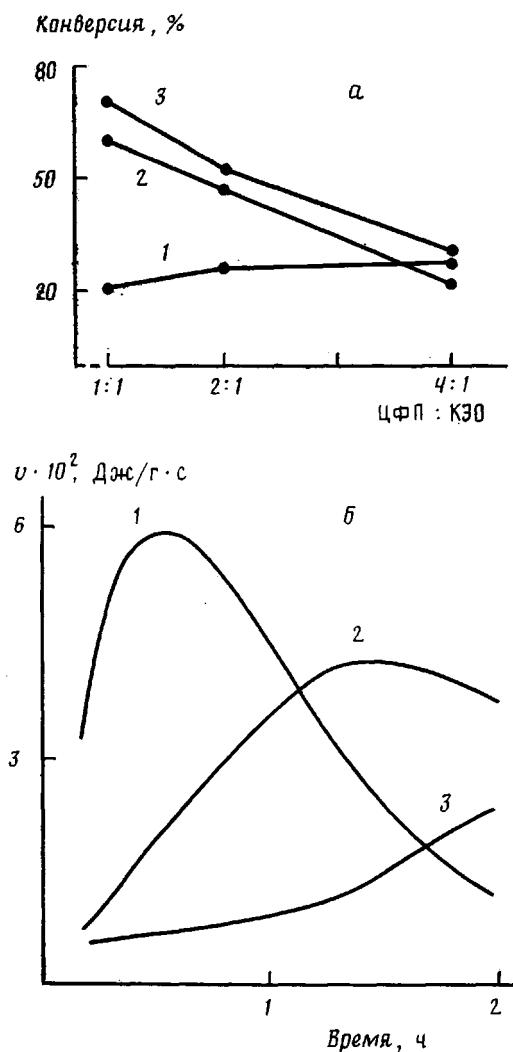


Рис. 2. Зависимость конверсии групп $N\equiv C-O$ для ЦФП+КЭО-1 (1), ЦФП+КЭО-2 (2) и ЦФП+КЭО-3 (3) (а) и скорость циклополимеризации ЦФП+КЭО-2 при 353 К от мольных соотношений компонентов 1:1 (1), 2:1 (2) и 4:1 (3) (б)

Исчезновение пика в области 1680 см^{-1} , характерного для пятичлененного 2-оксазолина, и появление пика в области 1750 см^{-1} , относимого к группе $\text{C}=\text{O}$, может быть связано с изомеризацией 2-оксазолина в циклический 2-оксазолидон [5], либо с изомеризационной полимеризацией 2-оксазолина с раскрытием цикла и переходом в линейный фрагмент [6, 7], либо с изомеризацией цианурата в изоцианурат [8–10]. Об относительной доле этих альтернативных вариантов реакции при повышении температуры имеющиеся экспериментальные данные судить не позволяют.

Следовательно, в процессе ступенчатого нагревания композиций на основе систем ЦФП+КЭО-1, ЦФП+КЭО-2 и ЦФП+КЭО-3 протекают по меньшей мере три экзотермические реакции – циклополимеризация ЦФП с образованием циануратных циклов, взаимодействие $N\equiv C-O$ -групп ЦФП с α -оксидным циклом карборансодержащих олигоэпоксидов с образованием пятичлененного оксазолина и превращение оксазолина в соединение с группой $\text{C}=\text{O}$ в молекуле.

Поскольку вклад каждого процесса в отдельности при ступенчатом нагревании точно неизвестен, измеряемый при каждой температуре тепловой эффект оказалось невозможным отнести к определенной реакции. Поэтому для исследованных систем ЦФП+КЭО-1, ЦФП+КЭО-2, ЦФП+КЭО-3 приведено среднее значение суммарного теплового эффекта, равное -560 Дж/г композиции¹.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Панкратов В. А., Бонецкая А. К., Френкель Ц. М., Кравченко М. А. // Пласт. массы. 1987. № 1. С. 4.
2. Бонецкая А. К., Кравченко М. А., Панкратов В. А., Шукюров Ш. И., Калачев А. И., Лыкова Н. И., Курьякова Н. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 190.
3. Виноградова С. В., Панкратов В. А., Пучин А. Г., Коршак В. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 4. С. 837.
4. Чиль-Геворгян Г. М., Бонецкая А. К., Скуратов С. М. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 34. № 7. С. 1794.
5. Чистяков А. Л., Панкратов В. А., Станкевич И. В., Шукюров Ш. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 7. С. 1666.
6. Simionescu C. Y., David G., Grigoras M. // Europ. Polymer J. 1987. V. 23. № 9. P. 689.
7. David G., Grigoras M., Simionescu O. Y. // Europ. Polymer J. 1988. V. 24. № 4. P. 347.
8. Коршак В. В., Панкратов В. А., Комарова Л. И., Френкель Ц. М., Файнлейб А. М., Виноградова С. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 10. С. 2369.
9. Bauer M., Tanzer W., Much H., Ruhmann R. // Acta Polymericia. 1989. V. 40. № 5. P. 335.
10. Bauer M., Bauer J., Ruhmann R., Kühn G. // Acta Polymericia. 1989. V. 40. № 6. P. 397.

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

Поступила в редакцию
20.01.91

УДК 541.64 : 547.1'128

© 1991 г. Н. Г. Василенко, Е. А. Ребров, В. Д. Мякушев,
А. М. Музафаров

СИНТЕЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ КОРОТКОЦЕПНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ С НЕЗАВИСИМЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Исследованы процессы получения реакционноспособных олигомеров с независимыми функциональными группами взаимодействием алкоголов щелочных металлов с органоциклическими соединениями. Найдены условия синтеза индивидуальных соединений. Полученные результаты рассматриваются как расширение возможностей молекулярного конструирования при синтезе объемно-растущих органосилоксанов.

Новые полимерные формы, появившиеся в последнее время, так называемые звездно-взрывные дендримеры [1, 2], каскадные [3] или объемно-растущие [4], вызывают интерес как с точки зрения исследования их необычной структуры и свойств, так и с точки зрения совершенствования путей их синтеза. В частности, для объемно растущих органосилоксанов

¹ Среднее значение суммарного теплового эффекта реакции приведено без погрешности определения, так как погрешность к этой величине помимо ошибок калориметрического метода и ИК-спектроскопии ($\pm 5\%$) связана еще с экспериментальными трудностями определения концентраций функциональных групп α -оксидных циклов и групп $N=C-O$ при глубокой (80–100%) их конверсии в системе.