

УДК 541.64:547.467

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЦИАНОВЫХ ЭФИРОВ
И бис-МАЛЕИНИМИДОВ**

© 1999 г. И. И. Пономарев, И. В. Благодатских, А. Г. Чернышева

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в печать 30.07.98 г.

Принята в печать 04.11.98 г.

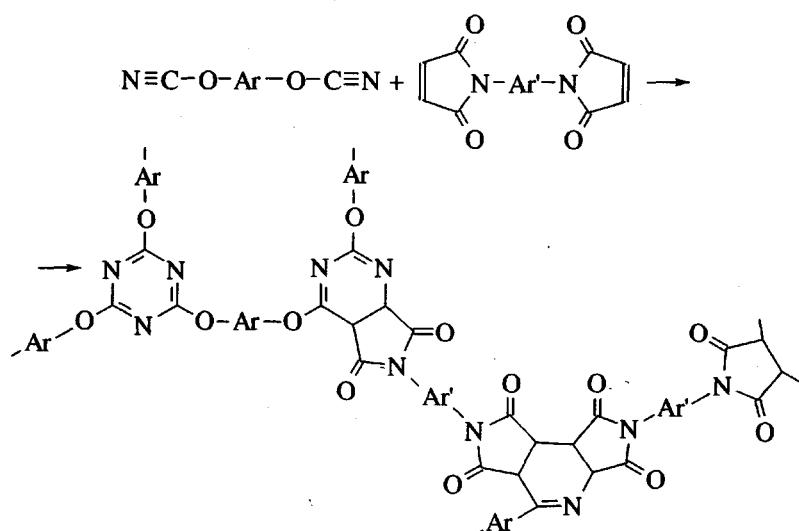
Исследована модельная реакция сополимеризации дицианового эфира диана с бис-малеинимидом на примере взаимодействия N-фенилцианата с N-фенилмалеинимидом. Исходные компоненты вступают в сложную ступенчатую реакцию с образованием полимера циклоцепного строения и набора полициклических олигомеров различной ММ и состава. В реальных условиях получения полимера возможно возникновение привитых взаимопроникающих сеток.

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры на основе дициановых эфиров – полицианураты (ПЦУ) находят широкое применение в различных областях техники. Циклотримеризация циановых эфиров изучена достаточно глубоко. Доказано, что реакция протекает селективно, достигая конверсии 100%. Полимеры на основе циановых эфиров обладают высокими физико-механическими показателями, например, уникально высоким для густосетчатых полимеров значением удельной ударной вязкости. При этом одним из недостатков ПЦУ является их сравнительно невысокая теплостойкость [1, 2].

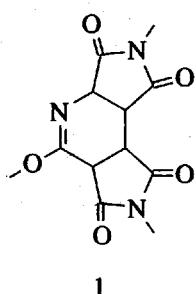
Для улучшения теплостойкости ПЦУ, сохранения их физико-механических свойств при $T > 200^{\circ}\text{C}$ применяется модификация циановых эфиров, в частности бис-малеинимидами (БМИ). Полимеры на основе дициановых эфиров, модифицированных БМИ, нашли применение в промышленности под названием БТ-смол. Публикации по БТ-смолам носят в основном патентный характер [3–5].

В 1978 г. была предложена гипотетическая схема взаимодействия цианового эфира с БМИ [5], которая не была строго подтверждена экспериментальными данными



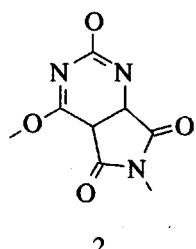
Лишь в последние годы появились работы по исследованию механизма модификации и химического строения таких полимеров [6–8].

Bauer с сотрудниками склоняется к выводу, что при модификации дициановых эфиров БМИ образуются взаимопроникающие сетки и нет прямых доказательств наличия ранее предложенных гипотетических структур [6]. Другие авторы [7] методом ДСК исследовали термические свойства функциональных олигомеров арилцианатов и высказали предположение о гомополимеризации цианового эфира и БМИ с образованием смеси полимеров. В работе [8] предпринята попытка экспериментально доказать наличие предполагаемых структур с использованием ИК-фурье спектроскопии и ДСК. Авторы считают, что при мольном соотношении дицианового эфира диана с метилен-бис-малеинимидом, равном 2 : 1, протекает преимущественно циклотримеризация цианового эфира, а при мольном соотношении компонентов 1 : 1 не наблюдается заметной циклотримеризации. На начальной стадии преобладает полимеризация БМИ и сополимеризация БМИ с дициановым эфиром. При соотношении 1 : 2 циклотримеризация идет, но на более поздней стадии. Появление структуры



1

авторы считают маловероятным и предполагают преимущественное протекание полимеризации БМИ и образование структуры



2

Появление в ИК-спектрах нового пика 1507 cm^{-1} авторы относят к структурам 1 и 2. Однако в работе не были изучены модельные реакции, не выделены индивидуальные соединения и не подтверждено

предположение о присоединении БМИ к димеру цианового эфира по типу реакции Дильса–Альдера.

Цель настоящей работы – изучение продуктов модельной реакции N-фенилмалеинимида с циановым эфиром фенола и исследование их химического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали циановый эфир фенола (**ФЦ**), полученный по методике [9], дважды перегнанный под вакуумом ($T_{\text{кип}} = 72^\circ\text{C}$ (4 мм рт. ст.)), и фенилмалеинимид (**ФМИ**), перекристаллизованный из гептана ($T_{\text{пл}} = 89\text{--}90^\circ\text{C}$) [10].

Реакцию проводили в стеклянных ампулах при мольном соотношении **ФЦ** : **ФМИ** = 1 : 1 в атмосфере азота при 250°C в течение 3 ч. Для предотвращения полимеризации **ФМИ** в реакционную массу добавляли ионол (0.01 мол. %), а для создания в ампуле избыточного давления >2.5 атм вводили бензол.

Реакционная смесь после термостатирования превращалась в темно-коричневую твердую массу, растворимую без остатка в ТГФ. Осажденный гептаном из ТГФ продукт реакции представлял собой порошок кремового цвета с $T_{\text{пл}} > 350^\circ\text{C}$. Элементный анализ: С 68.5%; Н 4.52%; N 9.22%.

В аналогичных условиях раздельно термостатировали **ФЦ** и **ФМИ**. Показано, что **ФМИ** не претерпевает превращений, в то время как **ФЦ** образует циклотример (**ТФЦ**).

При проведении тонкослойной ТСХ использовали пластины Silufol UV-254, а в качестве элюента – смесь ацетона и бензола в объемном соотношении 10 : 1.

ММР продуктов реакции исследовали методом эксклюзионной хроматографии (ЭХ) на приборе фирмы “Waters” с двумя детекторами (рефрактометрическим и ультрафиолетовым) на двух колонках U-Styragel Linear с ТГФ в качестве элюента. Анализ олигомерных продуктов проводили дополнительно, в условиях ЭХ высокого разрешения на колонках U-Styragel 1000 и 500 Å в хлороформе с УФ-детектором с переменной длиной волны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее общее представление о составе реакционной смеси дают результаты анализа ММР методом ЭХ (рис. 1). Из рисунка видно, что, несмотря

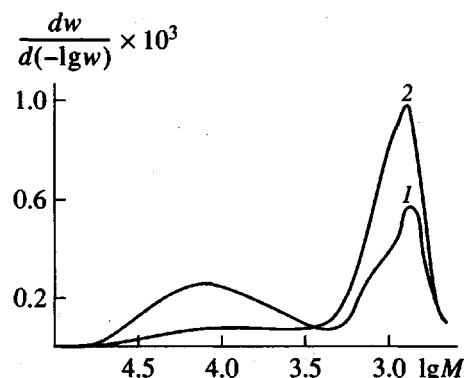


Рис. 1. ММР продуктов взаимодействия ФМИ и ФЦ, по данным ЭХ с рефрактометрическим детектором (1) и УФ-детектором, $\lambda = 260$ нм (2).

на использование, казалось бы, монофункциональных (с точки зрения исследуемой реакции) исходных веществ, реакционная масса состоит из двух фракций – олигомерной и полимерной.

Полимерная фракция составляет около 50% (по данным рефрактометрического детектора), ее $M_w \approx 1.2 \times 10^4$ по ПС-калибровке. Различие данных по ММР, полученных с использованием двух разных детекторов, свидетельствует о композиционной неоднородности продуктов. В частности, более высокое кажущееся содержание олигомеров, по данным УФ-детектора, связано с более высокими коэффициентами поглощения олигомерных продуктов по сравнению с полимерными. Образование последних само по себе указывает на протекание в изучаемых условиях либо реак-

ции полимеризации ФМИ, либо его сополимеризации с ФЦ. Следующие обстоятельства свидетельствуют в пользу сополимеризации: результаты холостого опыта показали практическое полное подавление гомополимеризации ФМИ в присутствии ионола; из реакционной массы не выделено значительного количества продукта циклотримеризации ФЦ; по данным элементного анализа содержание С, Н, N в продукте реакции четко соответствует мольному соотношению ФМИ : ФЦ = 1 : 1, что подтверждает предположение о сополимеризации ФЦ с ФМИ. Так, содержание азота в ТФЦ должно составлять 11.8%, в поли-N-фенилмалеинимиде 8.1%, в полученном продукте – 9.22%.

Кроме того, по данным ИК-спектроскопии, в выделенном продукте отсутствуют полосы поглощения, характерные для CN-валентных колебаний группы $-\text{O}-\text{C}=\text{N}$ ($2240-2280$ см $^{-1}$) и внеплоскостных деформационных колебаний группы CH во фрагменте $-\text{HC}=\text{CH}-$ малеинимидного цикла (610 см $^{-1}$), в то время как присутствует полоса, характеризующая наличие сукцинимидного цикла (1200 см $^{-1}$).

Более детальная характеристика состава олигомерных продуктов в реакционной массе была получена с помощью ЭХ высокого разрешения с детектированием при различной длине волн. На рис. 2 видно несколько групп пиков, относящихся к олигомерам с кажущейся ММ (по ПС-калибровке), равной 300–2000. Различия в форме двух хроматограмм свидетельствуют о неоднородности

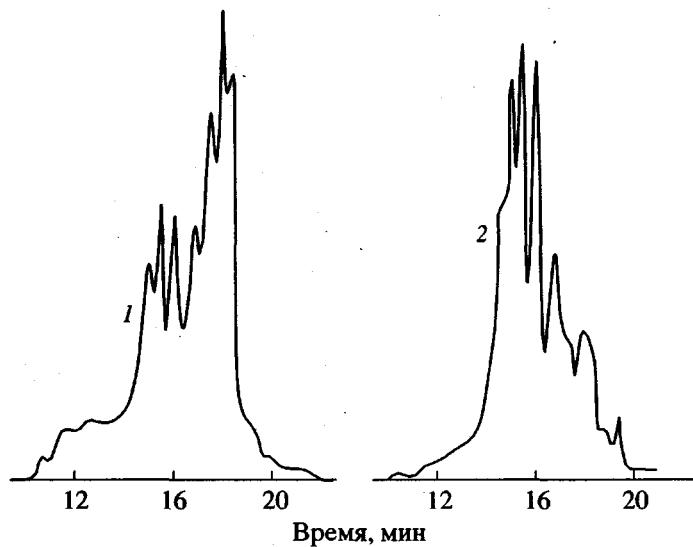
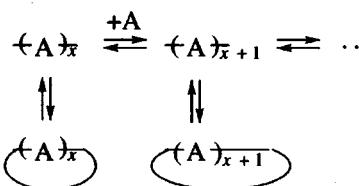


Рис. 2. Эксклюзионные хроматограммы высокого разрешения продуктов взаимодействия ФМИ и ФЦ при детектировании на 260 (1) и 300 нм (2).

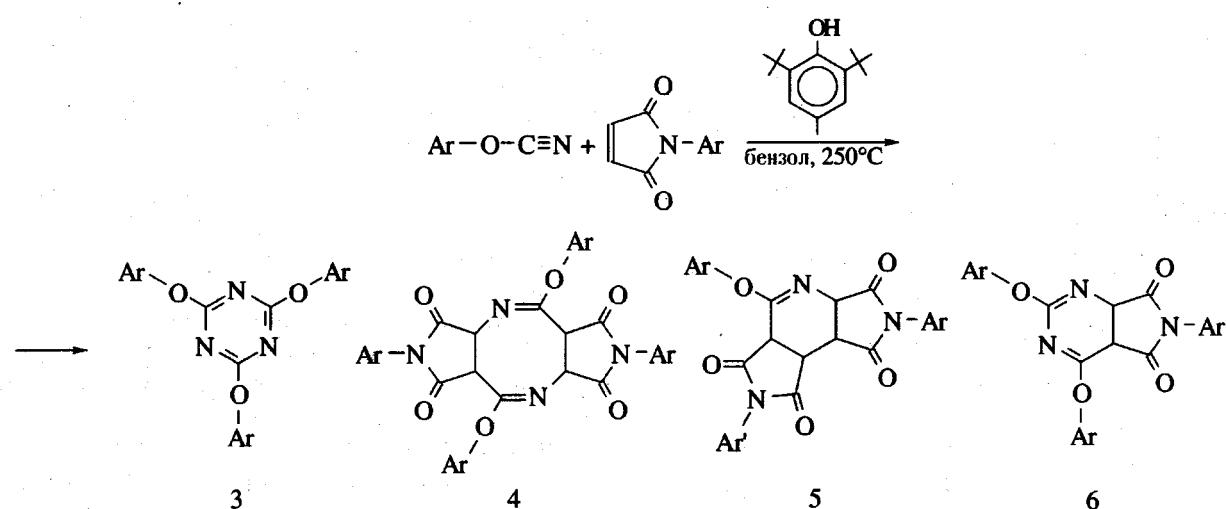
олигомеров по составу. Действительно, увеличение длины волны от 260 до 300 нм приводит к сильному возрастанию кажущейся доли группы веществ с $M = (1 - 2) \times 10^3$, вклад которых в хроматограмму, полученную путем детектирования при 260 нм, меньше, чем вклад более низкомолекулярных олигомеров. Это можно понять, если предположить циклоцепное строение олигомеров: увеличение размера области сопряжения в полициклических структурах смешает максимум поглощения в длинноволновую область.

Существование в реакционной массе полимерной и олигомерной фракций наиболее естественным образом можно объяснить, предположив, что процесс синтеза представляет собой ступенчатую сополимеризацию ФМИ и ФЦ. При этом по аналогии с конденсационными равновесиями на каждом шаге полимеризации можно

ожидать конкуренцию между ростом цепи и замыканием ее в цикл в соответствии со следующей схемой:



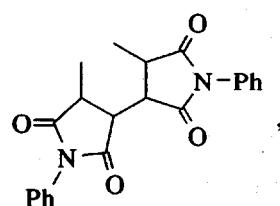
Вероятность замыкания олигомера в цикл определяется (для достаточно больших ненапряженных циклов) конформационными особенностями цепи и падает с ростом ее длины по степенному закону. Учитывая возможность образования широкого набора полициклических структур, реакцию между ФЦ и ФМИ можно записать так:



С целью выделения и идентификации олигомерных продуктов реакции мы провели их частичную возгонку (сублимацию) при температуре 250°C в вакууме. Продукты, выделенные со стеклокамеры, были исследованы методами ТСХ и масс-спектрометрии. С помощью ТСХ были идентифицированы следы ТФЦ, а также было получено яркое, светящееся в УФ-излучении, пятно неизвестного вещества.

На рис. 3, 4 представлены масс-спектры ТФЦ и продукта возгонки. При сравнении масс-спектров ТФЦ и смеси продуктов сублимации можно отметить их внешнее сходство и отсутствие пиков молекулярных ионов предполагаемых продуктов

реакции 4–6. Это можно объяснить большей легкостью фрагментации продуктов реакции под действием электронного удара. Исходя из этого, осколочный ион с $M = 344$ может быть отнесен к структуре



7

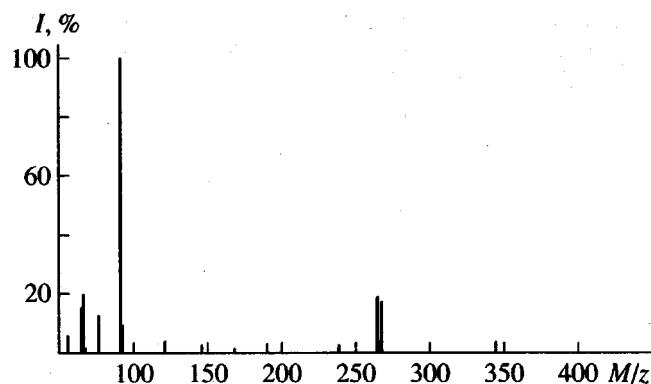


Рис. 3. Масс-спектр возогнанных при 250°C в вакууме продуктов взаимодействия ФМИ и ФЦ (I – интенсивность).

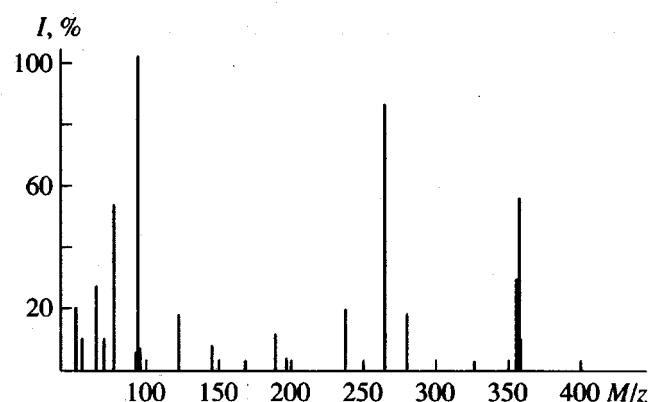


Рис. 4. Масс-спектр ТФЦ.

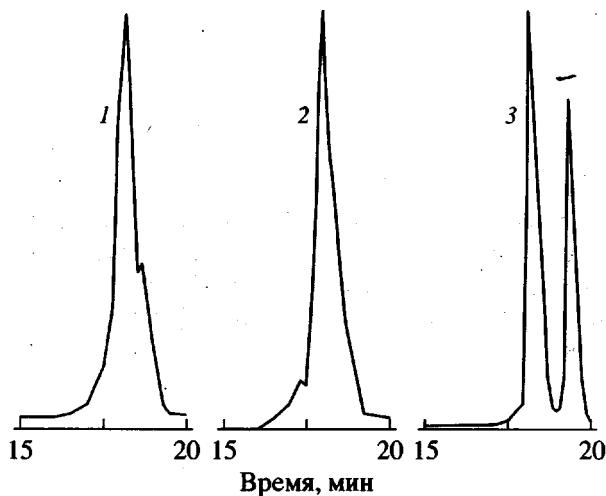
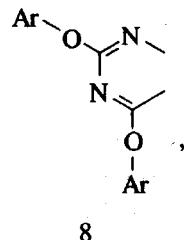


Рис. 5. Эксклюзационные хроматограммы возогнанных при 250°C в вакууме продуктов взаимодействия ФЦ и ФМИ (1, 2) (УФ-детектор, 1 – 260, 2 – 300 нм) и искусственной смеси ТФЦ и ФМИ (3).

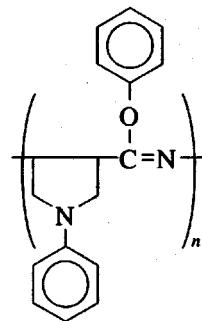
являющейся фрагментом структуры 5. А ион с $M = 264$ можно отнести к фрагменту



который может быть осколком структуры 6. Оба иона могут также образовываться при разрушении и перегруппировке соединения 4.

Результаты анализа продукта сублимации методом ЭХ приведены на рис. 5 вместе с хроматограммой искусственной смеси ТФЦ и ФМИ. Видно, что пик, соответствующий ФМИ в продуктах сублимирования, отсутствует, тогда как наличия ТФЦ в них исключить нельзя. Однако исследуемый продукт представляет собой смесь близких по размеру олигомеров, которые не разделяются на отдельные пики. Различия в форме хроматограмм при детектировании на разных длинах волн подтверждают сложный состав этого продукта.

Таким образом, в исследованных условиях (приближенных к условиям получения БТ-смол) ФМИ и ФЦ вступают в сложную ступенчатую реакцию, в результате которой образуются два типа продуктов – полициклические олигомеры и линейные циклоцепные полимеры. Можно полагать, что на первых этапах процесса (пока первичные продукты присоединения растворимы в смеси исходных веществ) образуются полициклические олигомеры типа 3–6, на втором этапе накопившиеся и незациклизовавшиеся олигомеры с концевыми функциональными группами быстро взаимодействуют с образованием более высокомолекулярной фракции циклоцепного строения



При этом вклад реакций гомополимеризации ФМИ и циклотримеризации ФЦ очень мал, и можно полагать, что в реальных процессах полу-

чения БТ-смол скорее всего образуются привитые взаимопроникающие сетки, имеющие более высокие температуры стеклования и физико-механические показатели по сравнению с соответствующими гомополимерами [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бонецкая А.К., Кравченко М.А., Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1353.
2. Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Виноградова С.В., Комарова Л.И., Бондарь В.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 6. С. 1414.
3. Пат. 62-57420 Япония. 1988 // РЖХим. 1988. 9T138П.
4. Agano S. // Chem. Econ. Eng. Rev. 1978. V. 10. P. 1.
5. Аяно Р. // Никкаке гэнпо. Jap. Chem. Ind. Assoc. Mon. 1979. V. 11. P. 10.
6. Bauer M., Bauer J. // Am. Chem. Soc. Meet. (PMSE). 1994. V. 71. P. 552.
7. Chaplin A., Hamerton I., Howlin B., Barton J. // Am. Chem. Soc. Meet. (PMSE). 1994. V. 71. P. 811.
8. Hong J.Z., Wang C.K., Zin R.H. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 53. P. 105.
9. Martin G., Bauer M. // Org. Synt. 1983. V. 61. P. 35.
10. Heilbron J., Bunbury H.M. Dictionary of Organic Compounds. London: Cambridge Univ. Press, 1946.
11. Чернышева А.Г., Горбаткина Ю.А., Куперман А.Н., Френкель Ц.М., Панкратов В.А. // Тез. докл. В Конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1994. С. 73.

Copolymerization of bis(Cyanates) and bis(Maleimides). A Study of Model Reaction

I. I. Ponomarev, I. V. Blagodatskikh, and A. G. Chernysheva

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, GSP-1, 117813 Russia

Abstract—Reaction modeling copolymerization of bis(cyanate) of 4,4'-isopropylidenediphenol and bis(maleimide) was studied using the interaction of N-phenyl cyanate with N-phenylmaleimide as an example. It was shown that the starting reagents are involved into a complex step-by-step reaction yielding a cyclochain polymer and a set of polycyclochain oligomers with a variable molecular mass and composition. It is possible that graft interpenetrating networks are formed under the real conditions of polymer synthesis.