

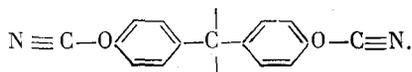
УДК 541.64

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА,  
В. А. ПАНКРАТОВ, А. Г. ПУЧИН

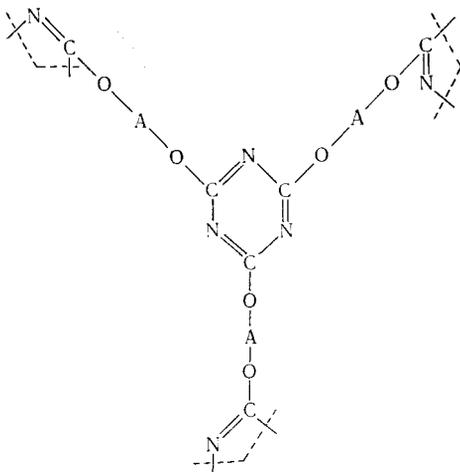
**ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ АРИЛЦИАНАТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ**

Целью настоящей работы был синтез и исследование полиарилциану-  
ратов, получаемых реакцией полициклотримеризации ряда дициановых  
эфиров бисфенолов, содержащих различные заместители у центрального  
углеродного атома:



Исходные дициановые эфиры были получены ацилированием бисфено-  
лов хлорцианом в присутствии триэтиламина (1). Низкая электронная  
плотность у атома углерода нитрильной группы циановых эфиров фенолов  
 $\text{Ph} - \overset{\downarrow}{\text{O}} - \overset{\downarrow}{\text{C}} \equiv \text{N}$  обуславливает их высокую электрофильную реакцион-  
ную способность. В то же время эти соединения вполне устойчивы. В от-  
личие от ароматических нитрилов, циановые эфиры фенолов исключи-  
тельно легко подвергаются трициклизации с образованием эфиров ци-  
ануровой кислоты. Блочная полициклотримеризация полученных нами  
дициановых эфиров бисфенолов проводилась в одинаковых условиях  
(атмосфера аргона, постепенный подъем температуры от 80 до 250°) в  
присутствии катализатора  $\text{ZnCl}_2$  (0,025 мол. %).

В отличие от линейных полиарилциануратов, синтезируемых поли-  
конденсацией дигалогидтриазинов с бисфенолами (2), в нашем случае  
образуются сильно сшитые — неплавкие и нерастворимые полимеры.  
Фрагмент такого полимера имеет следующее строение:



где А — остаток соответствующего бисфенола.

Свойства полиарилциануратов различного типа

№№ п.п.	Исходный дициановый эфир	Т.н.д., °С*	Т.н.р. (т.г.м.), °С**	Данные рентгеноструктурного анализа	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>
1	$\text{NCOH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	370	400	Кристаллический со средней степенью упорядоченности	1,307
2	$\text{NCOH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	385	385	Аморфный	1,228
3	$\text{NCOH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CF}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	360	395	»	1,528
4	$\text{NCOH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(H)(C}_6\text{H}_5)\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	410	410	»	1,258
5	$\text{NCOH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	370	395	»	1,228
6	$\text{NCOH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{—C(C}_6\text{H}_5)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	360	400	»	1,222
7	3,3-бис-(4-цианатофенил)-фталид	385	405	»	1,331
8	9,9-бис-(4-цианатофенил)-флуорен	375	400	»	1,269
9	9,9-бис-(4-цианатофенил)-ангрол-10	395	400	Кристаллический малоупорядоченный	1,282
10	$m\text{-NCO—C}_6\text{H}_4\text{—OCN}$	360	390	Аморфный	1,414
11	$p\text{-NCO—C}_6\text{H}_4\text{—OCN}$	395	390	Кристаллический малоупорядоченный	1,431

\* Т.н.д. — температура начала деформации полимера из термомеханической кривой, соответствующая точке пересечения касательных к наклону термомеханической кривой в области начала деформации при нагрузке на образец 0,795 кг/см<sup>2</sup>.

\*\* Т.н.р. — температура начала разложения на воздухе полиарилцианурата — из кривой изменения веса на термограмме, соответствующая точке пересечения касательных к наклону кривой в области начала падения веса. Скорость подъема температуры 4,5 град/мин.

Исследование процесса полимеризации при помощи и.к. спектров показало, что в ходе реакции происходит постепенное исчезновение полос поглощения в области 2240—2285 см<sup>-1</sup>, характерных для валентных колебаний O—C≡N-группы (3) и появляются интенсивные полосы поглощения в области 1580—1570 см<sup>-1</sup> и 1380—1370 см<sup>-1</sup>, характерные для S-триазинового цикла (4).

Как для исходных циановых эфиров, так и для полиарилциануратов характерны полосы поглощения в области 1235—1160 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям эфирной C—O—C-связи. Для подтверждения строения полиарилциануратов тримеризацией фенилцианата с количественным выходом синтезировано модельное соединение — трифенилцианурат, и, кроме того, встречным синтезом получен полиарилцианурат из 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана и хлористого цианура. В и.к. спектрах этих соединений также наблюдаются полосы поглощения в области 1575, 1510, 1370 и 1180 см<sup>-1</sup> и полная идентичность спектров (от 3800 до 400 см<sup>-1</sup>) полимеров, полученных поликонденсацией и полициклотримеризацией.

Приведенные в табл. 4 данные позволяют проследить влияние структуры исходных дициановых эфиров на свойства полученных нами полиарилциануратов. В отличие от линейных гетероцепных полимеров (5-14), содержащих в своем составе фрагменты



нашем случае у полиарилциануратов с сильно сшитой структурой не наблюдается значительного влияния строения заместителей у центрального углеродного атома на термические характеристики полученных полимеров.

Температуры начала деформации полиарилциануратов лежат в сравнительно узком интервале температур (360—415°). Причем из характера термомеханических кривых, имеющих в области 370—450° довольно значительные отрицательные деформации, можно предположить, что температуры начала деформации связаны с деструктивными процессами, происходящими в этих полимерах. Это предположение тем более ве-

роятно, что начало разложения полиарилциануратов из данных термogrавиметрии (табл. 1) лежит в той же температурной области. В подобных жестких, сильно сшитых системах теплостойкость, по-видимому, близка к термостойкости, или даже превышает последнюю. В большинстве случаев, кроме полимеров №№ 4 и 11 (табл. 1), полиарилцианураты представляли собой прозрачные (иногда слабо окрашенные) монолитные образцы. Рентгеноструктурный анализ показал, что эти полимеры имеют аморфную структуру, однако в некоторых случаях (полимеры №№ 1, 9 и 11) образуются полиарилцианураты с кристаллической структурой, малой и средней степени упорядоченности.

Заметное влияние оказывает строение заместителей у центрального углеродного атома исходного дицианового эфира на физико-механические свойства полиарилциануратов, полученных полициклотримеризацией. В случае небольших, симметрично расположенных заместителей у центрального углеродного атома дицианата, а именно:  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CF}_3$  (см. №№ 1—3, табл. 1) полиарилцианураты, в отличие от других известных сшитых ароматических структур, имеют аномально высокие физико-механические показатели.

Так, полимер на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)-пропана имеет удельную ударную вязкость до  $25 \text{ кГ} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ , предел прочности при изгибе  $1400 \text{ кГ}/\text{см}^2$ , твердость по Бринеллю  $1300 \text{ кГ}/\text{см}^2$ . Введение же объемистых заместителей, замкнутых в цикл у центрального углеродного атома дицианата, так называемых группировок кардового типа приводит к увеличению жесткости полиарилциануратов и, как следствие, к уменьшению удельной ударной вязкости этих полимеров.

Полиарилцианураты с такими группировками, как фталидный, флуореновый и антроновый циклы (см. №№ 7—9, табл. 1) имеют удельную ударную вязкость в пределах  $6-10 \text{ кГ} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ . В то же время полиарилцианураты на основе одноядерных дициановых эфиров обладают такими же высокими показателями удельной ударной вязкости (до  $19 \text{ кГ} \cdot \text{см}/\text{см}^2$ ), как и полиарилцианураты с небольшими заместителями у центрального углеродного атома, что, по-видимому, обусловлено более плотной упаковкой фрагментов полимеров на основе таких дицианатов, о чем свидетельствует и большая их плотность (см. №№ 10, 11) по сравнению с остальными полиарилциануратами, кроме F-содержащего полимера на основе дицианового эфира гексафтордиана.

Отличие полиарилциануратов, имеющих повышенные физико-механические показатели, от известных сшитых ароматических полимерных систем может быть объяснено, на наш взгляд, густой и строго регулярной сшивкой, направленно реализуемой в результате высоких степеней превращения  $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп мономеров (не менее 97—98% по данным и.к. спектров) в циануратные циклы. Аморфная структура, хорошая адгезия к различным материалам, повышенная тепло- и термостойкость, простота синтеза и доступность исходных соединений делают полиарилцианураты перспективными материалами, способными перерабатываться в изделия традиционными для промышленности пластических масс методами.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
2 VII 1971

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. В. Виноградова, В. А. Панкратов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 837. <sup>2</sup> В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Усп. хим., **41**, 120 (1972). <sup>3</sup> P. Reich, D. Martin, Chem. Ber., **98**, 2063 (1965). <sup>4</sup> E. M. Smolin, L. Rappoport, S-Triazines and Derivative, N. Y., 1959, p. 23. <sup>5</sup> В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, ДАН, **156**, 880 (1964). <sup>6</sup> В. А. Панкратов, Кандидатская диссертация, М., 1965. <sup>7</sup> С. Н. Салазкин, Кандидатская диссертация, М., 1965. <sup>8</sup> В. В. Родэ, И. В. Журавлева и др., Высокомолек. соед., **7**, 1614 (1965). <sup>9</sup> В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Высокомолек. соед., **7**, 1683 (1965); Пластмассы, № 5, 21 (1967); ДАН, **181**, 1393 (1968). <sup>10</sup> V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, V. A. Pankratov, Brit. Pat. 1 122 201, 1966; Chem. Abstr., **69**, 77985g (1968); Pat. Germ. West., 1 595 822, 1970; Osterreichisches Patentblatt, **1970**, 8525. <sup>11</sup> P. W. Morgan, Macromolecules, **3**, 536 (1970). <sup>12</sup> В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1912. <sup>13</sup> Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутенов, Высокомолек. соед., **Б 11**, 788 (1969). <sup>14</sup> В. В. Коршак, Л. К. Соловьева, И. В. Каменский, Высокомолек. соед., **А 13**, 150 (1971).