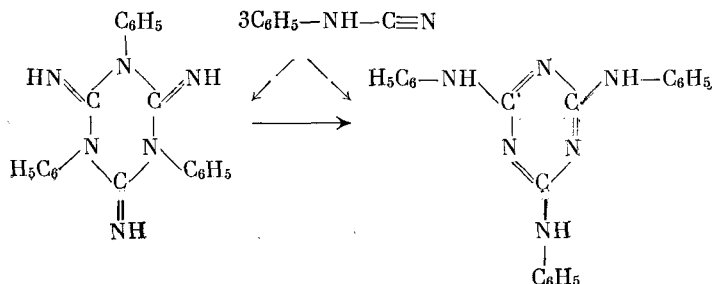


Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, В. А. ПАНКРАТОВ,
С. В. ВИНОГРАДОВА, Н. П. АНЦИФЕРОВА, Д. Ф. КУТЕПОВ

ПОЛИЦИАНАМИДЫ — НОВЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПОЛИЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЕЙ АРИЛ-БИС-(ЦИАНАМИДОВ)

Перспективным методом синтеза тепло- и термостойких полимеров является реакция полициклотримеризации ароматических гетерозамещенных нитрилов (¹⁻³). К преимуществам данного метода синтеза относится возможность направленного получения ароматических высокоструктурированных полимеров с регулярным химическим строением, узлы сетки которых разделены различными мостиковыми группами. Полициклотримеризация может быть прервана на стадии образования плавких и растворимых олигомеров, переработка которых в изделия осуществляется обычными для реактопластов методами без выделения летучих.

Нами синтезированы новые полимеры такого типа — ароматические полицианамиды путем полициклотримеризации ароматических бис-(цианамидов) общей формулы: $N\equiv C-NH-R-NH-C\equiv N$, где R — ароматический радикал (³). Известно (^{4, 5}), что при циклотримеризации незамещенного фенилцианамида в зависимости от условий проведения реакции образуются два изомерных продукта: трифенилизомеламина (I) и трифенилмеламин (II):



При этом установлено, что термически более устойчивая структура трифенилмеламина образуется в случае проведения процесса при повышенных температурах ($\sim 200^\circ$), или в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса (^{4, 5}). Кроме того, показано, что трифенилизомеламина (I) при температурах выше его температуры плавления (т. пл. 185°) изомеризуется с количественным выходом в нормальный трифенилмеламин (II).


При полициклотримеризации ароматических бис-(цианамидов), как и при циклотримеризации фенилцианамидов, могут быть получены полимеры также двух изомерных структур. Изучение термостойкости полицианамидов изомерного строения показало, что полицианамиды с нормальными меламинами фрагментами в узлах сетки обладают большей термостойкостью, чем полицианамиды, имеющие изомеламинами структуру.

Поэтому в дальнейшем синтез полицианамидов проводился нами в условиях, способствующих образованию полимеров с нормальной меламинами структурой, а именно полициклотримеризацию бис-(цианамидов) осуществляли в расплаве или в растворе органических растворителей в присутствии в качестве катализаторов кислот Льюиса, например $SnCl_2$.

Для выяснения влияния химического строения исходных бис-(цианамидов) на свойства полимеров нами были синтезированы и исследованы полицианамиды (см. табл. 1) на основе впервые полученных ароматических бис-(цианамидов), отличающихся природой мостиковой группы между феноленовыми радикалами.

Таблица 1

Свойства ароматических полицианамидов


№ п.п.	Строение исходного бис-(цианамида)	Степень конверсии N≡C-О-групп в исследуемых полимерах, %	Т-ра начала уменьшения веса на воздухе, °С (данные т.г.а.) *	Т-ра, °С, соответствующая деформации **		Данные рентгеноструктурного анализа
				5%	15%	
1	<i>meta</i> -N≡C—NH—C ₆ H ₄ —NH—C≡N	99	405	420	500	Аморфный
2	N≡C—NH—C ₆ H ₄ —O—C ₆ H ₄ —NH—C≡N	99	400	360	420	»
3	N≡C—NH—C ₆ H ₄ —CH ₂ —C ₆ H ₄ —NH—C≡N	99	420	410	520	Кристаллический
4	N≡C—NH—C ₆ H ₄ —C—C ₆ H ₄ —NH—C≡N 	98	415	440	600	малоупорядоченный То же

* За температуру начала уменьшения веса принята температура, при которой величина уменьшения веса составляет не более 3% (скорость подъема температуры 4,5 град/мин).

** Величины температур взяты из термомеханических кривых при нагрузке на образец 0,8 кг/см².

Таблица 2

Уменьшение веса (%) полицианамидов в процессе деструкции на воздухе в динамических условиях (т.г.а.) *

№ п.п.	Полицианамид на основе	400°	450°	500°	600°	700°
1	<i>meta</i> -N≡C—NH—C ₆ H ₄ —NH—C≡N	3	10	20	95	100
2	N≡C—NH—C ₆ H ₄ —O—C ₆ H ₄ —NH—C≡N	3	22	68	100	100
3	N≡C—NH—C ₆ H ₄ —CH ₂ —C ₆ H ₄ —NH—C≡N	1	4	13	55	100
4	N≡C—NH—C ₆ H ₄ —C—C ₆ H ₄ —NH—C≡N 	2(2)	6(7)	15(13)	45(19)	91(22)

* Для полицианамида на основе 9,9-бис-(4-цианамидофенил)-флуорена в скобках приведено уменьшение в весе из данных т.г.а. в атмосфере гелия.

Прежде всего необходимо отметить, что все исследуемые полицианамиды имели высокую степень конверсии цианамидных групп (98–99%) и представляли собой неплавкие и нерастворимые частосетчатые полимеры, узлами сетки которых являлись S-триазиновые циклы, соединенные между собой остатками исходных диаминов (т. е. все исследуемые полицианамиды имели меламинавую структуру). В и.-к. спектрах данных полимеров имелись полосы поглощения, характерные для колебаний S-триазинового цикла: 1580–1560 см⁻¹, 810 см⁻¹, в то время как полосы, относящиеся к колебаниям изомеламинавой структуры (1635, 1063 см⁻¹), отсутствовали.

Судя по данным динамического термогравиметрического анализа на воздухе (см. табл. 1 и рис. 1), начало уменьшения веса ароматических полицианамидов ограничено довольно узким температурным интервалом

400–420°. Однако дальнейший ход термогравиметрических кривых полицианамидов различного строения не одинаков (см. табл. 2). Так, полицианамид, имеющий между фениленовыми радикалами флуореновую группировку, обладает наиболее высокой термостойкостью. Наличие между фениленовыми радикалами метиленовой или —O— группы уменьшает термостойкость полимеров.

В атмосфере гелия температура начала уменьшения веса полицианамидов, судя по термогравиметрическим кривым (см. рис. 1), наблюдается в том же температурном интер-

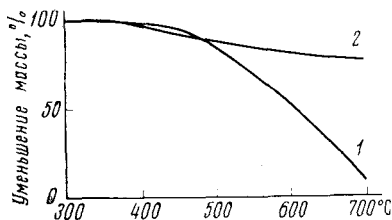


Рис. 1

Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа полицианамидов на основе 9,9-бис-(4-цианамидофенил)-флуорена в атмосфере воздуха (1) и в атмосфере гелия (2)

Рис. 2. Термомеханические кривые полицианамидов (номера кривых соответствуют порядковым номерам табл. 1)

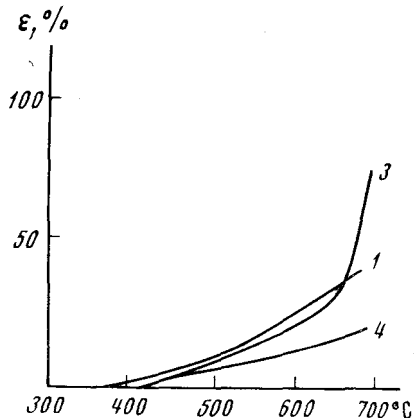


Рис. 2

вале, что и на воздухе. Однако, если на воздухе полицианамиды разрушают на ~90% при 700°, то в инертной атмосфере величина коксового остатка при этой температуре составляет 60–80%.

На рис. 2 и в табл. 1 приведены результаты исследования деформационной теплостойкости ароматических полицианамидов. Судя по термомеханическим кривым этих полимеров, им свойственна высокая теплостойкость, причем у большинства полимеров деформация наблюдается лишь в области высоких температур и обусловлена, по-видимому, деструктивными процессами. Наибольшей теплостойкостью обладает полицианамид, полученный полициклоотримеризацией 9,9-бис-(4-цианамидофенил)-флуорена; замена флуореновой группировки на метиленовый радикал или группу —O— приводит к снижению деформационной теплостойкости, что, по-видимому, обусловлено уменьшением жесткости фрагментов этих полимеров.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (см. табл. 1), ароматические полицианамиды имеют в основном аморфную структуру. Однако для ряда из них наблюдается некоторая упорядоченность. Интересно отметить, что аналогичный факт — образование частично кристаллических структур — был обнаружен и на других частосетчатых полимерах — ароматических полицианатах (2, 6).

Таким образом, наличие в данных полимерах жесткой пространственной сетки не является препятствием к упорядочению структуры. Учитывая, что упорядочение структуры в частосетчатых жесткоцепных полимерах после образования сетки маловероятно, можно полагать, что формирование структуры таких полимеров происходит в процессе их синтеза.

Исследование физико-механических характеристик полицианамидов показало, что этим полимерам свойственны высокие прочностные показатели: прочность на изгиб до 1500 кг/см², твердость по Бриннелю до

3000 кг/см², модуль упругости 20000—30000 кг/см², предел прочности на сжатие до 20000 кг/см².

Сочетание этих показателей с высокой тепло- и термостойкостью синтезированных ароматических полицианамидов, доступность исходного сырья и простота синтеза бис-(цианамидов), а также возможность переработки их через стадию плавких и растворимых олигомеров без выделения летучих, позволяет рассматривать эти полимеры как перспективные в практическом отношении.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Усп. хим., т. 41, 117 (1972). ² W. A. Pan-
kratow, W. W. Korschak et al., Plaste u. Kautschuk, В. 20, 481 (1973). ³ В. В. Кор-
шак, Д. Ф. Кутенов и др., Авт. свид. СССР, № 413155 (1972); Бюлл. изобр., № 4, 66
(1974). ⁴ В. В. Коршак, Д. Ф. Кутенов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1408.
⁵ В. В. Коршак, Д. Ф. Кутенов и др., Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менде-
леева, т. 19, 479 (1974). ⁶ В. В. Коршак, В. А. Панкратов и др., Высокомолек. соед.,
т. Б16, 324 (1974).