

УДК 531.34;541.68;541.64

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Г. Л. СЛОНИМСКИЙ,
В. А. ПАНКРАТОВ, С. В. ВИНОГРАДОВА, А. А. АСКАДСКИЙ, Е. С. ОБОЛОНКОВА,
Е. М. БЕЛАВЦЕВА, К. А. БЫЧКО

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЦИАНАТОВ

Одной из основных особенностей полициклотримеризации арилдицианатов, определяющей многие физические и химические свойства образующихся полимеров — полицианатов, является высокая селективность данного процесса (1). Эта специфика полициклотримеризации арилдицианатов выгодно отличает ее от подобной реакции других групп с кратными связями ($-N=C=O$, $-C\equiv CH$ и др.), в случае которых наблюдаются многочисленные побочные реакции димеризации, полимеризации в цепь и т. п. (2, 3). Высокая селективность циклотримеризации $N\equiv C-O$ -групп арилдицианатов, а также степень завершенности процесса, близкая к количественной, способствуют тому, что образующиеся частосетчатые полимеры обладают рядом свойств, резко отличающих их от известных спитых жесткоцепных полимеров.

Так, эти полимеры имеют повышенные физико-механические показатели, в частности, удельную ударную вязкость, достигающую 30 кг/см^2 (1), что нетипично для подобных жесткоцепных, частосетчатых систем.

Некоторые полицианаты в определенных условиях образуют частично кристаллическую структуру (4), неизвестную для других частосетчатых полимеров, что, по-видимому, также связано с регулярностью химического строения данных систем.

Для выяснения причин необычных механических свойств полицианатов представлялось необходимым тщательно проследить за процессом формирования надмолекулярной структуры этих полимеров на разных стадиях синтеза: при различных степенях превращения, начиная от исходного мономера и кончая регулярной сетчатой системой с практически количественной конверсией функциональных групп.

Синтез и исследование структуры образующихся продуктов проводили следующим образом. Полициклотримеризацию 2,2-бис-(4-цианатофенил)-пропана высокой степени чистоты осуществляли в массе в атмосфере аргона под действием катализатора катионного типа $ZnCl_2$ ($C_{кат} = 0,08 \text{ вес. \%}$) (1). Исходный мономер находился в стеклянном сосуде, в который одновременно помещали специальные медные формочки для отбора проб по мере протекания полициклотримеризации. Пробы брались через определенные промежутки времени при соответствующих температурах (см. табл. 1), что позволяло изучить микроморфологию на различных ступенях превращения $N\equiv C-O$ -групп. Находящиеся в формочках образцы быстро опускали во фреон, охлажденный до -150°C жидким азотом, что приводило к мгновенной фиксации структуры пробы. Освобожденные от медной фольги замороженные образцы, имеющие форму тонкой прямоугольной пластинки (толщиной $\sim 1 \text{ мм}$), закреплялись в охлаждаемом жидким азотом объектном столике вакуумной установки ВУП-1.

Все последующие операции (скол образца, напыление реплики) проводили при температуре объектного столика -190°C . Реплики с замороженных образцов снимали с помощью $\sim 3\%$ раствора желатин.

На рис. 1 изображена структура скола исходного мономера, расплавленного при 100° С. На снимке видны мелкокристаллические образования размером до 2000 Å. На рис. 1, 1 и 4 представлены микрофотографии структуры холодных сколов исследуемой системы на начальных стадиях полициклотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)-пропана. Как видно из рис. 1, 1, на первой стадии прогрева (1 час при 100°) на фоне характерной структуры мономера видны отдельные резко ограниченные области, обладающие глобулярной структурой. Эти глобулы являются частицами

Таблица 1

Режим полуциклотримеризации 2,2-бис-(4-цианатофенил)-пропана и влияние степени завершенности процесса на физико-механические свойства образующихся полимеров

№№ п.п.	Т-ра реакции, °С	Продолжительность термостатирования *, час.	Степень завершенности реакции OCN-групп, %	Уд. ударная вязкость, кг·см/см ²	Параметры уравнения Кольрауша				
					$E_0 \cdot 10^{-4}$, кг/см ²	$E_{\infty} \cdot 10^{-4}$, кг/см ²	τ_p , мин.	k	η , пуаз
1	100	1	32						
2	110	1	40						
3	120	1	47						
4	140	1	61						
5	140	1,5	63		0,374	1,46	15	0,239	0,104 · 10 ¹⁵
6	160	1	66	2	0,159	1,88	14	0,452	0,312 · 10 ¹³
7	180	1	78	4	0,226	2,11	1	0,237	0,436 · 10 ¹³
8	200	1	85	6	0,109	2,52	8	0,500	0,305 · 10 ¹³
9	200	5	90	12	0,302	2,28	1,5	0,288	0,291 · 10 ¹³
10	250	4	98	30	0,252	1,88	9	0,279	0,468 · 10 ¹⁴

* Каждый последующий образец термостатировали по суммарному ступенчатому режиму, указанному для предыдущих образцов.

образующегося полимера. Средний размер частиц составляет ~500 Å. При дальнейшей полициклотримеризации (4 часа при 100—140°) занимаемые глобулярным материалом области увеличиваются и после выдержки в течение 1 часа при 140° (см. табл. 1) вся поверхность скола исследуемого материала состоит из глобул (см. рис. 1, 4). Однако размер глобул не остается постоянным. После дальнейшего прогрева в течение 1,5 час. при 140° и 1 часа при 160° размер их становится равным 200—400 Å, т. е. наблюдается уменьшение диаметра глобул (рис. 1, 6).

На последних этапах полициклотримеризации дицианового эфира диана (при степенях превращения N≡C—O-групп, близких к количественным (№№ 9, 10, табл. 1), размеры глобул становятся еще меньше (100—200 Å) и при этом вначале наблюдается агрегация глобул (рис. 1, 8), приводящая на конечной стадии к фибриллоподобным образованиям (рис. 1, 10).

Для выяснения вопроса о том, являются ли эти фибриллоподобные образования присущими самому материалу или они возникают вследствие вынужденно-эластической деформации при холодном сколе, были проведены контрольные опыты. Образцы полицианатов, соответствующие последней стадии полициклотримеризации, подвергались электронно-микроскопическому исследованию с поверхности методом двухступенчатых угольно-платиновых реплик. Полученные электронно-микроскопические картины с различных участков поверхности образцов, в том числе с внутренней поверхности пор полимера, показали идентичность с микрофотографиями холодных сколов на той же стадии полициклотримеризации дицианата.

Таким образом, можно считать, что фибриллоподобные образования отражают внутреннюю структуру образцов полицианатов.

Наличие таких фибриллоподобных образований и является, по-видимому, причиной повышения удельной ударной вязкости системы при очень

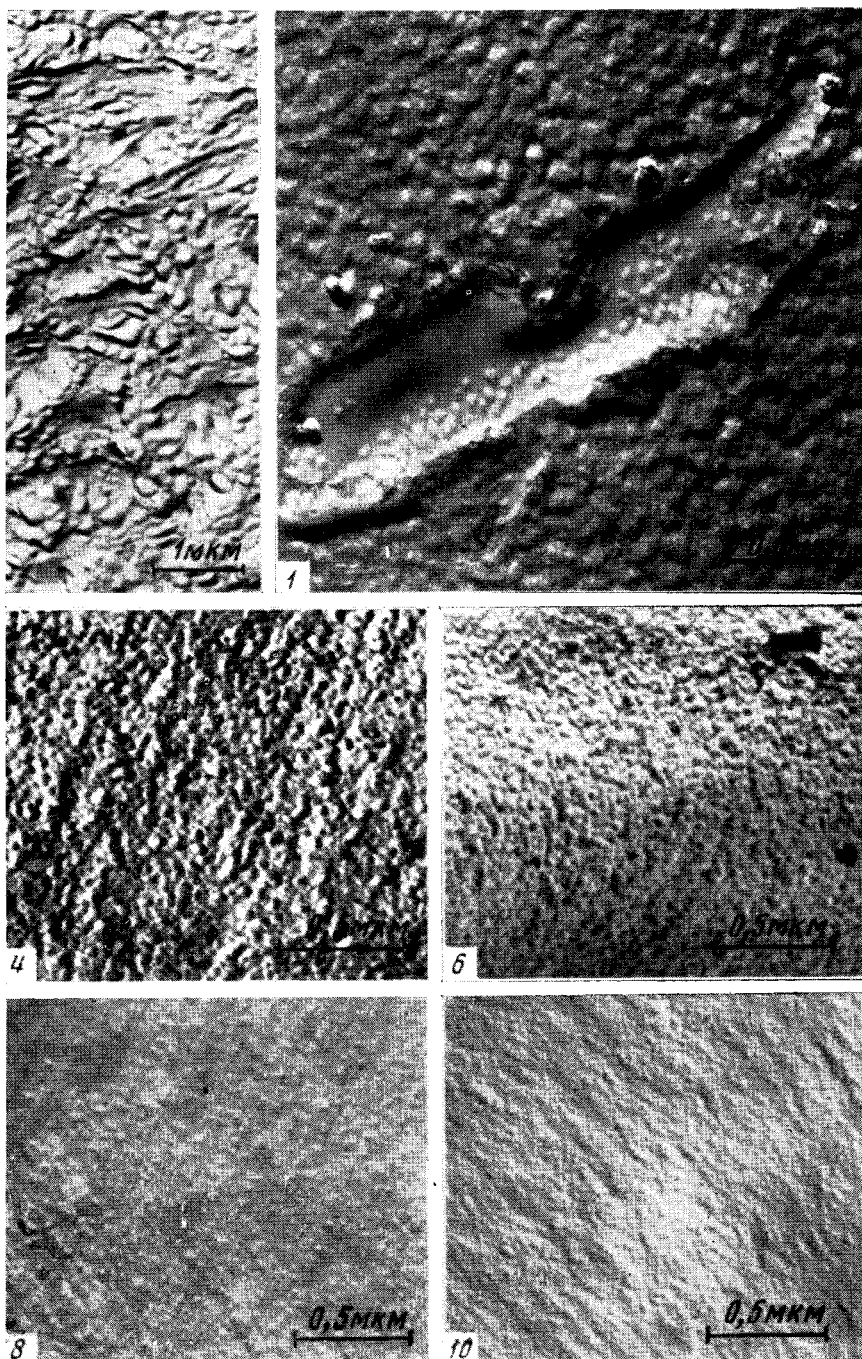


Рис. 1. Микрофотографии полицианатов с различной степенью завершенности полициклотримеризации $N\equiv C-O$ -групп. (Вверху слева — исходный образец; далее номера снимков соответствуют номерам полимеров в табл. 1)

К статье Р. В. Ермаковой, В. И. Малкина и Л. Г. Орлова, стр. 654

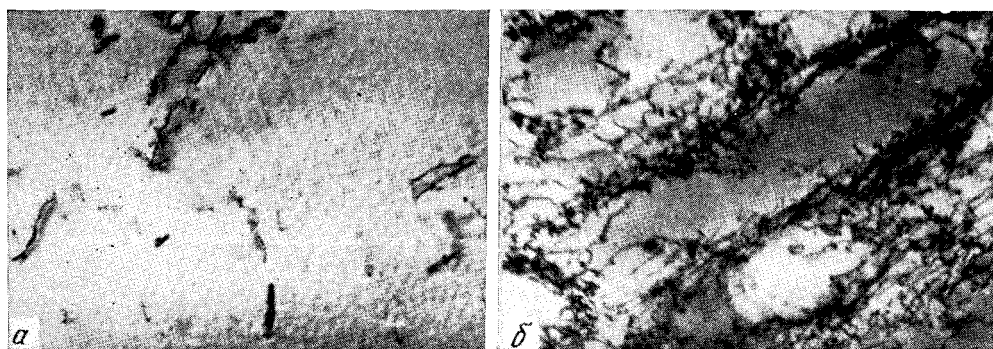


Рис. 1. Электронные микрофотографии структуры железной фольги с 0,024% С, деформированной при постоянном напряжении 16,8 кг/мм²: а — на воздухе; б — в 10⁻³ N растворе Na₂SO₄ при потенциале - 1000 мв. 35 000×

глубоких степенях превращения исходного мономера ⁽¹⁾. Параллельно с исследованием надмолекулярной структуры полицианатов нами были изучены также релаксационные свойства образующихся твердых сеток на разных стадиях превращения N≡C—O-групп исходного мономера (от 62 до 98%).

С этой целью определяли серию релаксационных кривых при температуре 20° и деформации ε=2,38% (см. рис. 2). Как видно из этого рисунка, по мере увеличения степени превращения релаксационные кривые сначала смещаются в область более высоких напряжений, а затем, после достижения достаточно глубокой степени превращения (~90%), начинают смещаться в область меньших напряжений. Подобное смещение свидетельствует о том, что при высоких степенях превращения материал становится более мягким. Это находит свое отражение в закономерном изменении параметров релаксационного процесса, которые описаны нами с помощью уравнения Кольрауша:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(t/\tau_p)^k} + \sigma_\infty = E_0 \epsilon e^{-(t/\tau_p)^k} + E_\infty \epsilon,$$

где σ₀ — величина релаксирующей части напряжения; τ_p — время релаксации; k — параметр материала; σ_∞ — равновесное напряжение; t — время; ε — постоянная деформация; E₀ — релаксирующий модуль; E_∞ — равновесный модуль. Из данных табл. 1 видно, что E_∞ проходит через максимум по мере роста степени превращения; релаксирующий модуль при этом сначала уменьшается, а затем заметно возрастает.

Таким образом, переход от ярко выраженной глобулярной структуры к фибриллоподобным образованиям вызывает заметное ускорение релаксационных процессов.

Изложенное выше позволяет заключить, что по мере углубления процесса полициклотримеризации арилдицианатов и с увеличением вследствие этого регулярности образующейся сетки происходит изменение характера надмолекулярной структуры полимера от простейшей глобулярной формы до фибриллоподобных образований (более сложная организация).

Это приводит к закономерному изменению механических свойств сетчатых систем — снижению хрупкости и повышению эластичности.

Возможно, что получение регулярной бездефектной сетки в случае обычных термореактивных систем может также привести к получению полимерных тел с повышенной сопротивляемостью ударным воздействиям и эластичностью.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. A. Pankratow, W. W. Korschak et al., *Plaste und Kautschuk*, v. 20, 481 (1973).
² H. Kitano, F. Tanimoto, *J. Japan. Chem.*, v. 25, 58, 135, 232 (1971). ³ Л. Г. Григорьева, В. А. Сергеев и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 1488. ⁴ В. В. Коршак, В. А. Панкратов и др., *Высокомолекулярное соединение*, т. Б16, 324 (1974).

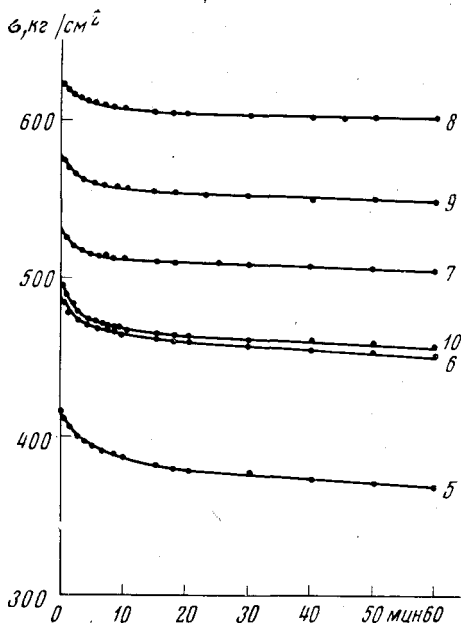


Рис. 2. Релаксация напряжения в образцах полицианатов при температуре 20° С и деформации ε=2,38% (номера кривых соответствуют номерам полимеров в табл. 1)