

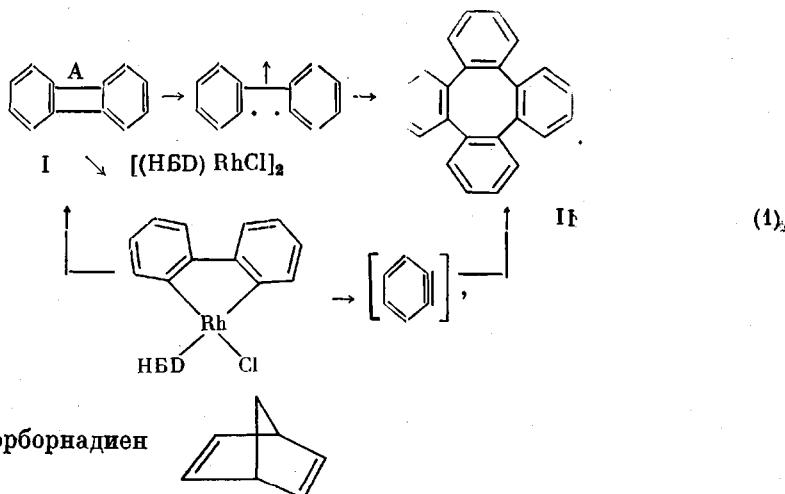
УДК 541.64:539.2

НОВЫЕ РЕАКЦИИ СПИВАНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ*Стилле Дж. К.*

Предложен способ спивания различных полиароматических полимеров, включая полихинолины, полиамиды и полихиноксалины, путем введения в цепь некоторого количества бифениленовых звеньев [1–3]. Исследованы механические свойства спищих полимеров; показано, что при увеличении содержания бифенилена T_c растет. Спищие полимеры характеризуются высокими значениями T_c или даже ее исчезновением и высокими значениями динамического модуля упругости.

Сшивание бифенилена. Бифенилен (I) при нагревании до $\sim 400^\circ$ деструктируется, причем в зависимости от условий реакции образуется тетрабензоциклооктатетраен (II), полимер или бифенил, который получается в результате радикального отрыва атома водорода от молекулы растворителя [4, 5]. Хотя химическое строение полимера не определено, скорее всего он содержит поли-*o*-фениленовые фрагменты. Можно предположить, что в качестве активного промежуточного продукта пиролиза выступает бирадикал. Таким образом, при термическом распаде бифенилена, приводящем к образованию термоустойчивого полимера, можно ожидать образования любых соединений, обеспечивающих структурную целостность последнего при высокой температуре.

полимер

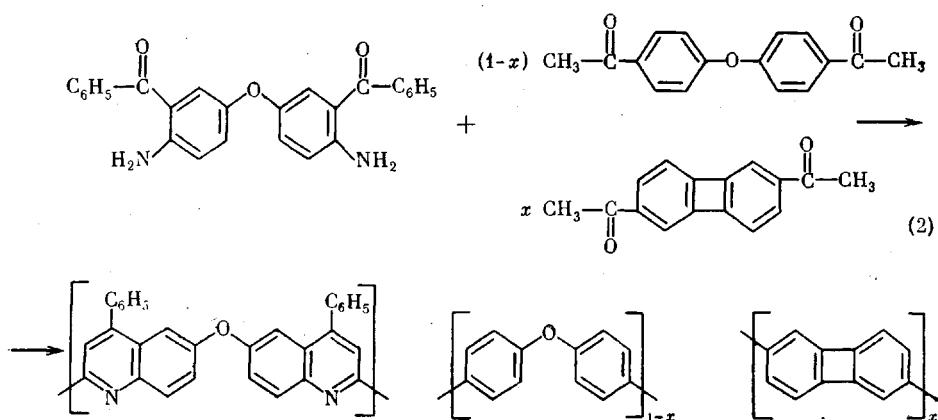


Расчеты методом молекулярных орбит [6] свидетельствуют о том, что бифенилен является неароматическим соединением и должен быть неустойчивым, частично переходя в неароматический циклобутадиен. Как расчет [7], так и исследования структуры [8] указывают на то, что длина связей между бензольными ядрами А больше, чем внутри ядра В. Рассчи-

тальное значение теплоты образования бифенилена на 27,5 ккал/моль больше полученного из измерения теплоты сгорания [8]; эту разницу относят за счет энергии напряжения цикла [6].

Как известно, родиевые катализаторы способствуют раскрытию напряженных углеводородных циклов по механизму окислительного присоединения [9]. Пиролиз бифенилена, содержащего катализитические количества родиевого катализатора, при 200° приводит к образованию дibenzoциклооктатетраена с выходом 44% (перекристаллизованный продукт) и полимера [2]. Таким образом, при катализитической реакции получаются те же продукты, что и в случае некатализитического пиролиза, однако по аналогии с реакцией кубана [9], можно предположить, что активным промежуточным продуктом является бензин. Температура катализитической реакции примерно на 200° ниже, чем в случае отсутствия катализатора.

Введение различных количеств бифенилена вместо дифенилового эфира при полимеризации в стандартных условиях с получением полихиазолина осуществляли введением соответствующих количеств 2,6-диацетилбифенилена вместо 4,4-диацетилдифенилового эфира



Ниже приведены значения x в сополимерах III и T_c этих сополимеров.

Сополимер	IIIа	IIIб	IIIв	IIIг	IIIд	IIIе
x	1,0	0,5	0,25	0,05	0,025	0
$T_c, ^\circ\text{C}$	297	270	258	240	232	266

Температура стеклования исходного полихинолина, содержащего 100% бифениленовых звеньев, понижается при увеличении содержания дифенил-эфирных групп: T_c сополимера III ν ниже, чем гомополимера III μ . При температуре выше 300° реакция протекает с выделением тепла, что связано с раскрытием бифениленовых циклов. Время, необходимое для спшивания, зависит от температуры, при которой проводится реакция (340–380°), и от содержания бифенилена в полимере. Величина скачка на экзотерме реакции спшивания возрастает с увеличением содержания бифенилена, аналогичным образом меняется и T_c (рис. 1).

Так как раскрытие циклов в бифенилене в присутствии родиевого катализатора происходит с образованием тех же продуктов, но при гораздо более низкой температуре, чем в отсутствие катализатора, реакцию спшивания проводили на полимерных образцах, содержащих катализитические количества димера порборнадиен — хлористый родий. Вообще, при проведении той же реакции спшивания можно использовать более низкие температуры и меньшее время. Термомеханическое исследование полимеров III_в и III_г показало, что уже после 1 часа спшивания при 380° *T_c*

исчезает. Температура стеклования полимера III_d после вулканизации в течение 1 часа при 380° оказалась очень высокой. С увеличением времени спшивания при сохранении температуры 380° T_c полимера III_d, содержащего всего 2,5% бифениленовых звеньев, возрастает. В присутствии родиевого катализатора весь процесс протекает более эффективно (рис. 2). При времени спшивания 3 мин. различие между спшиванием с катализатором и без него наиболее четко выражено для полимера III_v, содержащего 25% бифенилена. Вообще, в ходе спшивания полимер становится нерастворимым во всех растворителях, T_c растет и наконец исчезает.

Динамические механические свойства вулканизованных и невулканизованных пленок полихинолинов III_a—III_e исследовали в диапазоне темп-

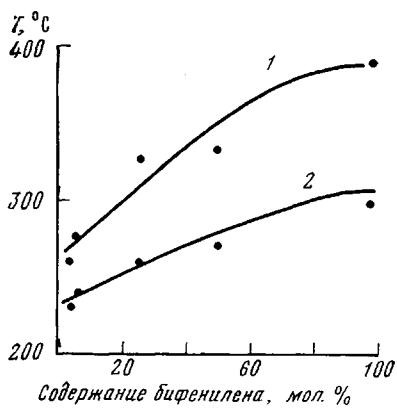


Рис. 1. Зависимость величины скачка на экзотерме реакции (1) и изменение T_c (2) от содержания бифениленовых звеньев

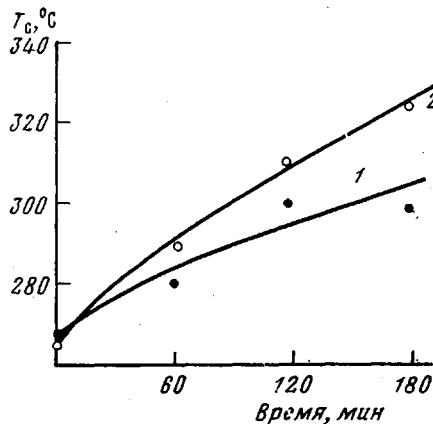


Рис. 2. Спшивание сополимера III без катализатора (1) и в присутствии $[(\text{HBD})\cdot\text{PhCl}]_2$ (2)

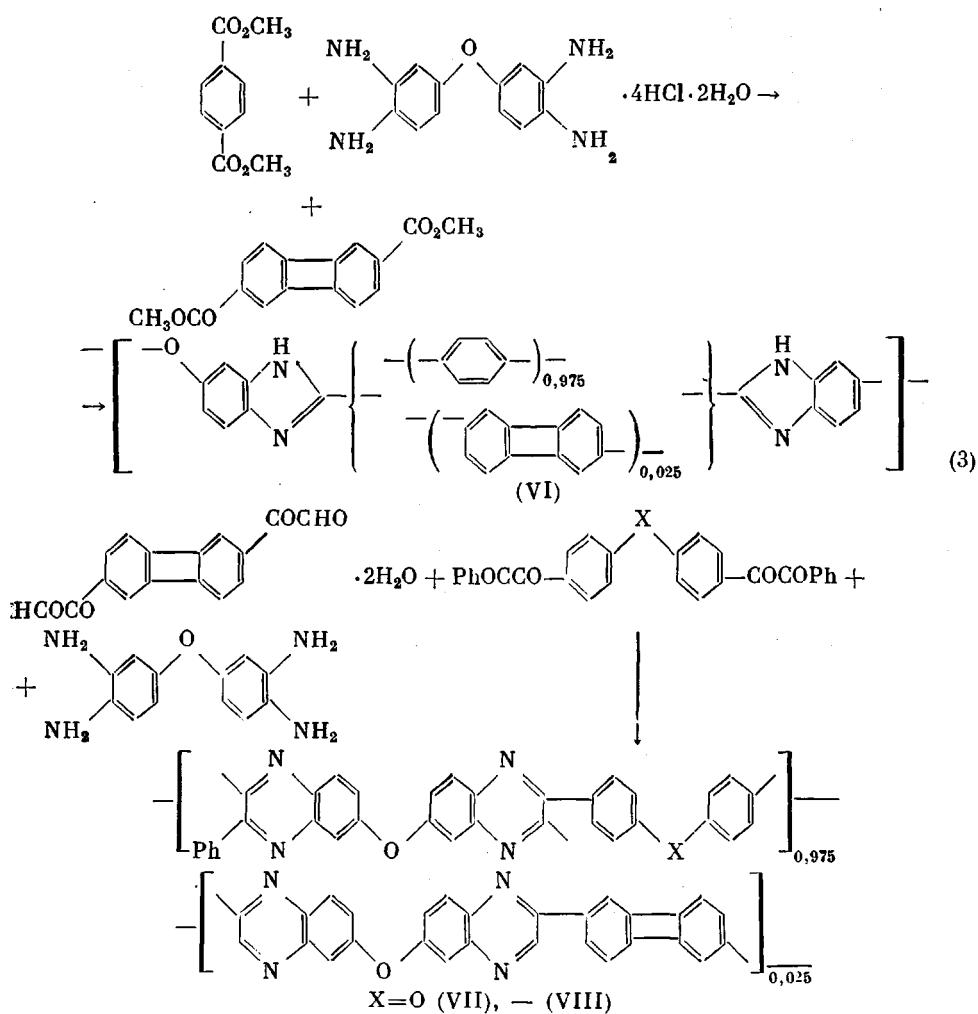
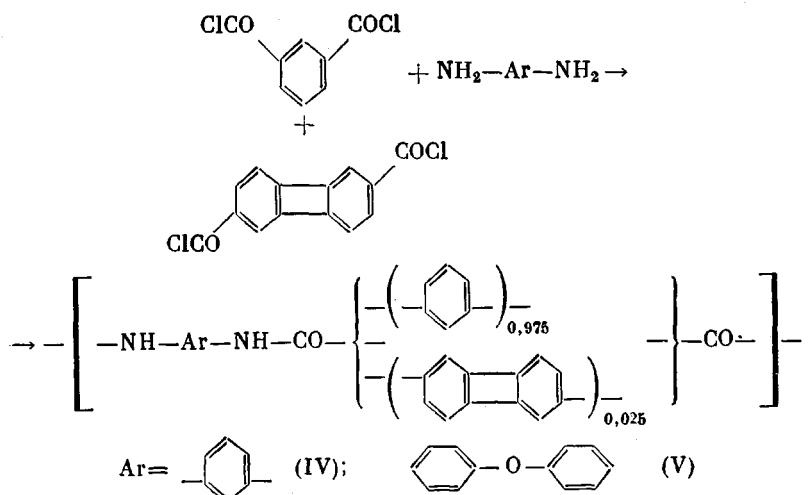
ратур от комнатной до 380°. При небольших растягивающих напряжениях механические характеристики пленок вплоть до T_c относительно постоянны.

Динамические модули упругости спицых полимеров при низких температурах (25–250°), как и следовало ожидать, выше, чем неспицых. Температура стеклования, измеренная по значениям модуля, после спшивания на 30–60° выше, чем до вулканизации. И, что еще более важно, модули упругости спицых полимеров при $T > T_c$ выше, чем у гомополимера III_e, и зависят от содержания бифенилена в сополимере (рис. 3, а). Даже введение небольшого количества бифенилена (2,5% в сополимер III_v) достаточно для увеличения значения модуля от $2,4 \cdot 10^7$ до $3,8 \cdot 10^8$ дин/см².

Наконец, интересно сопоставить динамические модули E' при $T > T_c$ для полимера III_d, спицого в присутствии катализатора и без него, в зависимости от времени спшивания (рис. 3, в). Как и следовало ожидать, наличие катализатора позволяет получить более высокие модули при меньшей продолжительности спшивания.

Термогравиметрический анализ образцов спицого продукта и исходного полимера III_e, не содержащего бифениленовых звеньев, дает изломы на кривой при одних и тех же температурах, а в атмосфере азота оба полимера одинаково теряют в весе вплоть до 800°. Это свидетельствует о том, что в процессе отверждения, действительно, образуются термоустойчивые спшивки.

Предложенный метод спшивания полихинолинов применим к самым разнообразным термостойким полимерам, включая полиамиды, полибензimidазолы и полихиноксалины.



Ароматические полиамиды были синтезированы путем добавления бифенилен-2,6-дикарбоксилхлорангидрида (2,5 мол. %) к хлористому изо-фталоилу при сополиконденсации с двумя различными аминами — *m*-фенилендиамином и 4,4'-диаминодифениловым эфиrom в N'-метилпирролидо-

не в присутствии окиси пропилена как акцептора HCl [10, 11]. Полиароматический бензимидазол синтезировали, добавляя диметилбифенилен-2,6-дикарбоксилат (2,5%) к диметилтерефталату при его сополиконденсации с тетрагидрохлоридом 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира в полифосфорной кислоте при 200°. Полихиноксалины получали, добавляя 2,6-димидаизилбифенилен (2,5%) к двум дибензилам, сополимеризующимся с 3,3',4,4'-тетрааминодифениловым эфиrom в смеси (1:1) *m*-крезола с ксиолом при комнатной температуре.

Образцы полимерных пленок спивали непосредственно в ячейках дифференциального сканирующего калориметра и дилатометра. После спи-

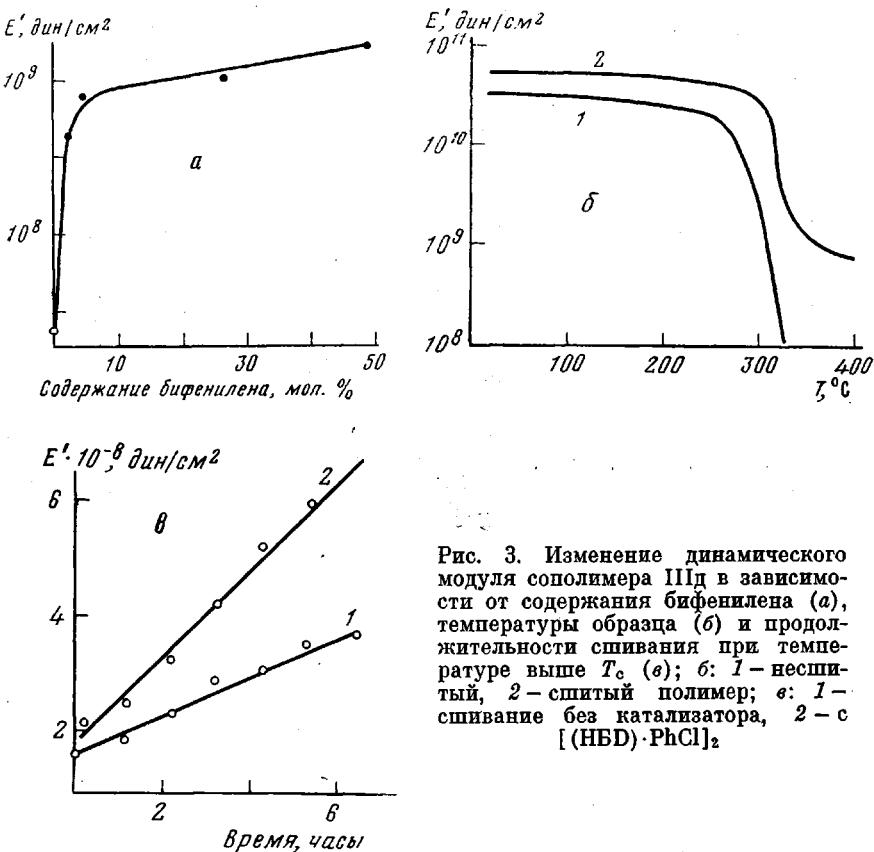


Рис. 3. Изменение динамического модуля сополимера IIIa в зависимости от содержания бифенилена (а), температуры образца (б) и продолжительности спивания при температуре выше T_c (в); б: 1 – неспитый, 2 – спитый полимер; в: 1 – спивание без катализатора, 2 – с $[(\text{HBD})\cdot\text{PhCl}]_2$

вания измеряли T_c и следили за термомеханическим поведением образцов вплоть до 400°. Во всех случаях величина скачка на калориметрической кривой при T_c в спитых образцах заметно уменьшается по сравнению со значениями, зафиксированными при нагревании ниже температуры спивания. После спивания в течение 3 час. при 380° образцы становятся совершенно нерастворимыми, однако на калориметрической кривой появляется интенсивный экзотермический пик.

Динамические механические свойства спитых и неспитых пленок полииамидов IV и V и полихиноксалинов VII и VIII исследовали в диапазоне температур от комнатной до 450°.

В случае полибензимидозола VI в сканирующем калориметре при самой высокой чувствительности прибора не удается определить T_c . Механический модуль не измеряли, так как из-за плохой растворимости полимера в обычных органических растворителях невозможно получить хорошие пленки. Таким образом, за спиванием полимера можно было следить только по его растворимости до и после вулканизации. Неспитый полибензи-

мидазол растворим в концентрированной серной кислоте и частично растворим в DMAA, DMSO и DMF. После вулканизации в течение 3 час. при 380° образец полимера становится полностью нерастворимым в DMAA, DMSO и DMF, но для того чтобы достигнуть нерастворимости в концентрированной серной кислоте, необходимо отверждение в течение 6 час. Как для полиамидных, так и для полихиноксалиновых пленок модуль Юнга остается практически постоянным вплоть до T_c . Релаксация происходит в основном в интервале, соответствующем T_c , и выражается в уменьшении E' от величины порядка 10^{10} до $10^7 - 10^8$ дин/см².

В случае полиамида IV оказалось, что выше температуры стекловования E' имеет значение $2.8 \cdot 10^9$, и полимер нельзя спивать при $T > 340^\circ$ из-за разрушения пленки. Это свидетельствует о высокой степени кристалличности полимера даже после введения в цепь звеньев бифенилена. Данные по сканирующей калориметрии, термомеханического исследования и по максимуму механических потерь E'' довольно хорошо совпадают для всех исследованных полимеров. Влияние отверждения на модуль динамических потерь для полихиноксалина VIII показано на рис. 4. Резкое падение модуля при T_c полимера резко смещается в область более высоких температур при нагревании пленок при 400° в атмосфере инертного газа [13]. Этот эффект, по-видимому, обусловлен пиролитическим спшиванием. Однако введение бифенилена позволяет путем спшивания при более низкой температуре

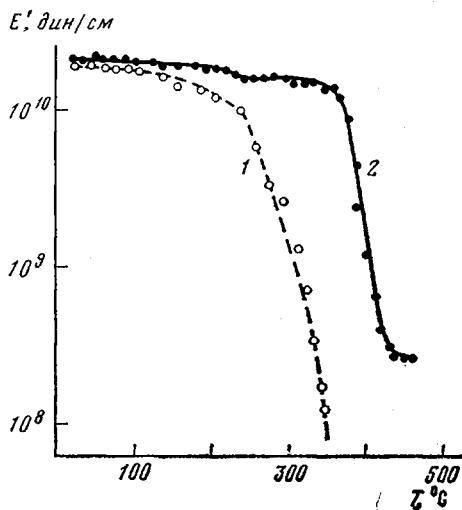
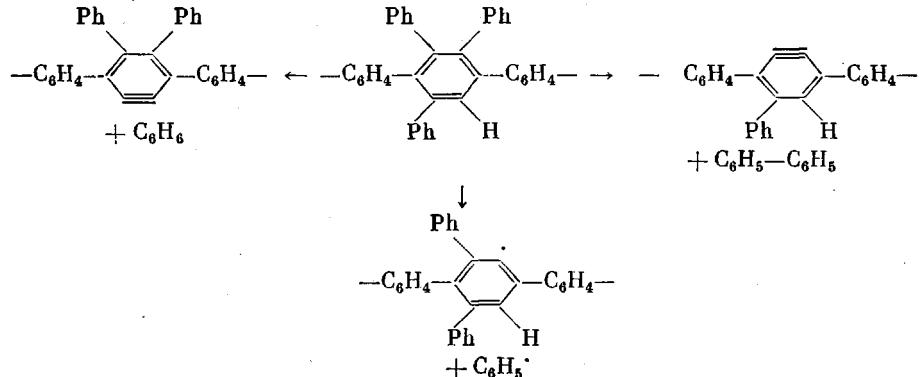


Рис. 4. Зависимость динамического модуля сополимера VIII от температуры: 1 – неспившийся, 2 – спившийся сополимер

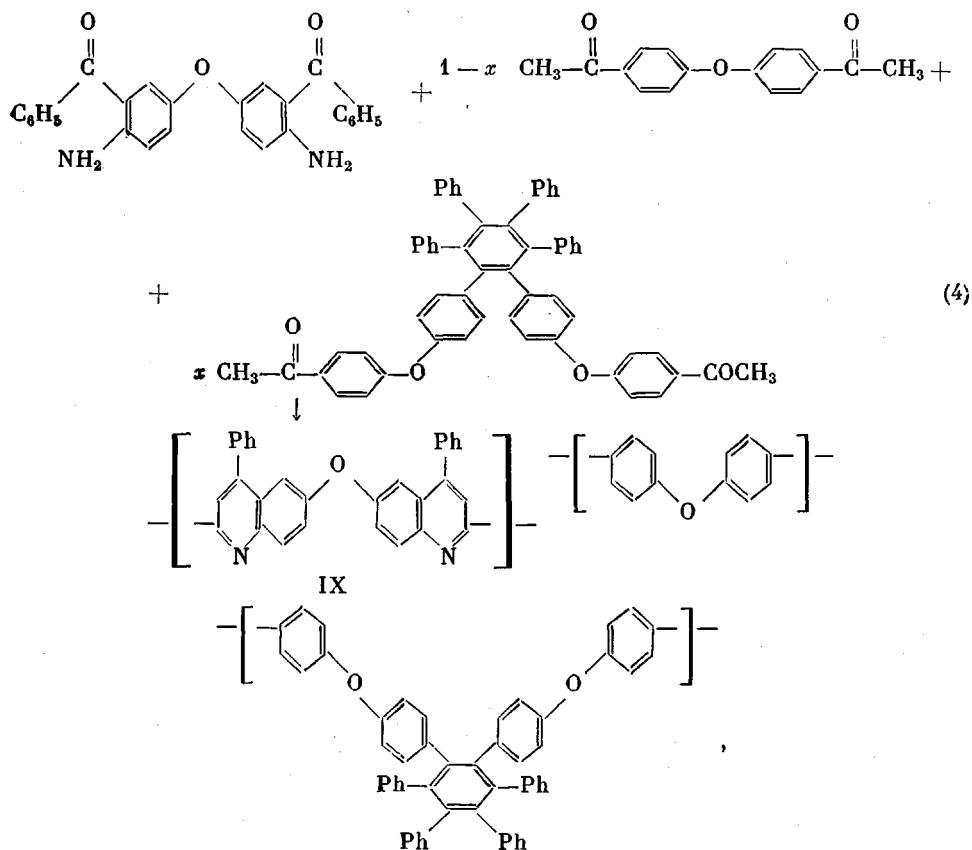
(350 вместо 400°) и при меньшем времени спшивания (4 вместо 8 час.) получить материал, для которого максимум потерь E' приходится на более высокие температуры, и значения модуля, особенно при $T > T_c$, выше (рис. 4). Заметим также, что для двух исследованных полихиноксалинов (VII и VIII) эффективность спшивания неодинакова. Действительно, для полимера VIII данные термомеханического исследования свидетельствуют о значительном повышении T_c (365 вместо 270°) после отверждения в течение 1 часа при 380°, что согласуется с очень высокой температурой, соответствующей максимуму механических потерь спивших пленок (372 вместо 270°) (рис. 4). Для полимера VII такого повышения T_c не наблюдали. Достаточно аргументировано объяснить это различие трудно, но скорее всего при спивании полимеров с таким малым содержанием бифениленовых звеньев в цепи на промежуточной стадии не происходит образования тетрабензоциклооктатетраэна (димеризация), а имеет место целый ряд реакций образования и рекомбинации радикалов. Радикальные реакции представляются более вероятными для полимера VIII, содержащего дифениловые звенья, чем для полимера VII с дифенилэфирными звеньями.

Сшивание гексафенилбензола. Гексафенилбензол быстро деструктируется при 450°, т. е. при гораздо более низкой температуре, чем дифенил (550°) [12]. Мы установили, что фенилированные полифенилены распадаются с выделением бензола и дифенила при 550°, но свободные радикалы образуются в этих полимерах при 350°, что и приводит к спшиванию. Механизм такой деструкции и спшивания не известен, но в случае фенилирован-

ного полифенилена разрыва основной цепи большей частью не происходит, а отщепляются лишь концевые фенильные группы. Полифенилен, не содержащий концевых фенильных групп, не выделяет бензола или дифенила при 550° и не сшивается при температурах ниже 500° [14, 15]. Эти результаты можно объяснить гомолитическим разрывом связи с образованием свободных радикалов и (или) бензола. Вероятно, при более низких температурах происходит превращение гексафенилированного бензола, входящего в основную цепь



Сополимеризация диацетилового мономера, содержащего фрагменты гексафенилбензола и 4,4'-дикарбонильного эфира с 3,3'-дифенилбензидином, позволила получить полимер, содержащий звенья перфенилированного фенилена [16].



где $x=1$ ($T_c=256^\circ$); $0,05$ ($T_c=247^\circ$) и 0 ($T_c=266^\circ$).

Температура стеклования неспищих образцов полимера, содержащего 5% звеньев фенилированного фенилена, лишь немного ниже, чем соответствующего гомополимера — полихинолина (266 вместо 247°). Для спищего полимера характерно повышение или вообще исчезновение T_c ; он совершенно нерастворим во всех растворителях, и механические модули для него оказываются выше, особенно при температурах выше T_c исходного полимера.

Университет Колорадо,
США

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Garapon, J. K. Stille, Macromolecules, 10, 627, 1977.*
2. *A. Recca, J. Garapon, J. K. Stille, ibid., 10, 1344, 1977.*
3. *A. Recca, J. K. Stille, ibid., 11, 479, 1978.*
4. *D. F. Lindow, L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc., 89, 1271, 1967.*
5. *L. Friedman, D. W. Rabideau, J. Organ. Chem., 33, 451, 1968.*
6. *M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, Tetrahedron, 21, 1817, 1965.*
7. *T. C. W. Mark, J. Trotter, Proc. Chem. Soc., 1961, 163.*
8. *R. C. Cass, H. D. Springall, P. G. Quincey, J. Chem. Soc., 1955, 1188.*
9. *L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, J. Amer. Chem. Soc., 92, 3515, 1970.*
10. *C. Chiriac, J. K. Stille, Macromolecules, 10, 710, 1977.*
11. *C. Chiriac, J. K. Stille, Macromolecules, 10, 712, 1977.*
12. *I. B. Johns, E. A. McElhill, O. J. Smith, J. Chem. Engng Data, 7, 277, 1962.*
13. *H. Mukamal, F. W. Harris, J. K. Stille, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2721, 1967.*
14. *J. K. Stille, Y. K. Gilliams, Macromolecules, 4, 515, 1971.*
15. *H. F. Vankerckhoven, Y. K. Gilliams, J. K. Stille, Macromolecules, 5, 514, 1972.*
16. *G. Baker, J. K. Stille, unpublished results.*

NEW CROSSLINKING REACTIONS OF THERMALLY STABLE POLYMERS

Stille J. K.

Summary

The method of crosslinking of various polyaromatics (polyquinolines, polyamides and polyquinoxalines) by the incorporation of the biphenylene units into the chain was proposed [1-3]. The mechanical properties of crosslinked polymers were studied. It was shown, that T_g increased with increase of the number of incorporated biphenylene units. Crosslinked polymers are characterized by higher T_g 's or disappearance of the T_g and there are higher moduli both below and above T_g .
