

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1979

УДК 541.64:547.551

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ БИСМАЛЕИМИДОВ И КАРДОВЫХ ДИАМИНОВ

*Выгодский Я.С., Адигезалов В.А., Аскадский А.А.,
Слонимский Г.Л., Багиров Ш.Т., Коршак В.В.,
Виноградова С.В., Нагиев З.М.*

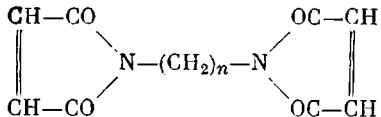
Взаимодействием гекса-, окта- и декаметилендиаминов с малеиновым ангидридом синтезированы соответствующие бисмалеимиды. Совместной полимеризацией этих бисмалеимидов с кардловыми диаминами (анилин-флуорец, анилинфталеин), а также с 4,4'-диаминодифенилметаном и додекаметилендиамином при различных их мольных соотношениях получены спиртовые полиаминоимиды и оценены их термические, прочностные и релаксационные свойства.

В последнее время большое внимание уделяется получению термореактивных полиимидов на основе мономеров или олигомеров, содержащих реакционноспособные фурановые [1], эпоксидные [2], ацетиленовые [3], этиленовые [4] и малеимидные группы [5].

Интерес к таким полиимидам обусловлен тем, что формирование трехмерной полимерной сетки протекает в них без выделения каких-либо побочных продуктов, осложняющих получение изделий из линейных ароматических полиимидов, синтезируемых имидизацией полiamидокислот и ухудшающих их свойства.

Настоящая работа посвящена изучению свойств трехмерных полимеров на основе алифатических бисмалеимидов и кардовых диаминов. При выборе указанных соединений для получения термореактивных полиимидов исходили из того, что бисмалеимиды алифатических диаминов характеризуются сравнительно невысокими температурами плавления, позволяя осуществлять формирование трехмерной полимерной сетки в расплаве при сравнительно невысоких температурах. С другой стороны, хорошая растворимость линейных высокомолекулярных полiamидов и полиимидов на основе кардовых диаминов позволяла надеяться на хорошее совмещение подобных диаминов за счет наличия в их составе кардовых групп с бисмалеимидами, что должно было благоприятно сказаться на прочностных свойствах конечных полимеров.

Исходные соединения. Алифатические бисмалеимиды общей формулы



(n=6, 8 и 10) получали одностадийным методом — реакцией малеинового ангидрида и алифатических диаминов при мольном соотношении 5.5:1 в среде уксусной кислоты.

В четырехгорлой колбе, снабженной термометром, механической мешалкой и обратным холодильником, растворяли 11.6 г гексаметилендиамина в 50 мл ледяной уксусной кислоты. К полученному раствору добавляли раствор 58 г малеинового

ангидрида в 100 мл уксусной кислоты. Реакцию проводили 8 час. при 118–120°. Продукт реакции выделяли осаждением в 1200 мл воды, отфильтровывали, промывали водой и сушили спачала на воздухе, затем в вакууме при 60°. Очищали алифатические бисмалеимиды обработкой 5%-ным раствором бикарбоната натрия с последующей высоковакуумной возгонкой при остаточном давлении $(5\text{--}6) \cdot 10^{-3}$ tor. Температуры плавления полученных бисмалеимидов с числом метиленовых групп $n = 6, 8$ и 10 составляют соответственно 139,5–141,5, 119,5–121,5, 113,5–115° и отвечают литературным данным [6].

Строение полученных бисмалеимидов подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Кардовые диамины очищали известными методами, температуры плавления их соответствуют литературным данным: 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорен – т. пл. 234–235° (возгонка в вакууме $\sim 10^{-2}$ tor); 3,3-бис-(4'-аминофенил)фталид – т. пл. 204,0–204,5° (кристаллизация из этанола).

Взаимодействие кардовых диаминов и алифатических бисмалеимидов проводили в запаянных на воздухе ампулах, которые помещали в предварительно нагретый до заданной температуры металлический блок. После выдержки в течение определенного времени при заданной температуре ампулы охлаждали, вскрывали и извлекали полученные полимеры, которые представляли собой прозрачные монолитные тела с окраской от светло-желтого (гомополимеры) до темно-красного цвета (сополимеры).

Выход спшитого полимера оценивали по количеству нерастворимой фракции, остающейся после экстракции измельченного полимера в течение 20 час. в аппарате Сокслетта ацетоном, который хорошо растворяет как исходные алифатические бисмалеимиды, так и кардовые диамины.

Механические и релаксационные свойства определяли на выпиленных, неэстрагированных образцах полимеров.

Взаимодействием алифатических бисмалеимидов и кардовых диаминов (анилинфлуорен, анилинфталеин) чисто термически или в присутствии перекиси бензоила были получены спиртовые полиаминоимиды, в которых количество нерастворимой части в расчете на суммарное количество исходных веществ по мере уменьшения содержания диамина в реакционной смеси возрастает с 56–58 (сополимер 1:1) до 95–96% (гомополимер) (табл. 1).

При этом на основании расчета количества нерастворимого остатка по отношению к бисмалеимиду видно, что при всех соотношениях исходных веществ выход нерастворимого спшитого полимера превышает количество исходного бисмалеимида. Это свидетельствует о том, что наряду с гомополимеризацией бисмалеимида или олигоимида, приводящей к образованию трехмерного полимера, протекает и миграционная сополимеризация бисмалеимида с диамином.

При исследовании влияния продолжительности реакции при 225° на выход спшитого полимера было установлено, что содержание нерастворимой фракции при сополимеризации N,N'-гексаметиленбисмалеимида с анилинфлуореном при эквимольном соотношении исходных веществ достигает уже за 1 час 57% и дальше практически остается без изменения. Проведение реакции при 200–250° показало (табл. 1), что в указанном интервале температур процесс проходит примерно на одинаковую глубину. Представляется, однако, что такой процесс лучше проводить при 225°, поскольку при понижении температуры реакции до 200° диамин, когда количество его относительно бисмалеимида велико, частично остается нерастворенным в бисмалеимиде и, очевидно, поэтому не принимает участия в сополимеризации; при повышении же температуры до 250° образуется очень хрупкий полимер.

При проведении реакции между бисмалеимидом и диамином в присутствии перекиси бензоила содержание нерастворимой части несколько выше, чем при чисто термической полимеризации (табл. 1), что, возможно, обусловлено большим вкладом в процесс гомополимеризации по двойным связям, приводящей к образованию более частой трехмерной сетки. Косвенным свидетельством этого является несколько более высокая хрупкость монолитных образцов таких полимеров (наибольшей хрупкостью характеризуются полимеры, полученные гомополимеризацией бисмале-

мидов). С увеличением мольной доли диамина в реакционной смеси хрупкость конечного продукта уменьшается, полученные полимеры легко поддаются механической обработке.

Основываясь на этих результатах, другие полиаминоимиды на основе N,N'-окта-, N,N'-декаметиленбисмалеимида с анилинфлуореном и анилин-

Таблица 1
Выход * сшитых полимеров, полученных гомополимеризацией
N,N'-гексаметиленбисмалеимида и его сополимеризацией
с 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуореном
(Время реакции 3 часа)

Мольное соотношение N,N'-гексаметиленбис- малеимид : 9,9-бис-(4'- аминофенил)флуорен	Содержание нерастворимой части (% **) в полимерах, полученных при температурах		
	200°	225°	250°
1 : 1,0	58/131	56/130	56/127
1 : 1,0 ***	63/144	63/143	64/146
1 : 0,8	68/137	64/131	62/126
1 : 0,8 ***	83/167	80/161	89/149
1 : 0,5	87/139	77/129	81/131
1 : 0,5 ***	88/145	94/155	95/156
1 : 0,2	89/104	95/111	96/112
1 : 0,2 ***	89/105	96/113	96/113
1 : 0,1	95/106	98/108	97/109
1 : 0,1 ***	90/102	95/109	94/108
1 : 0	96	96	96
1 : 0 ***	96	96	96

* Выход сшитого полимера оценивали после экстракции ацетоном в течение 20 час.

** В числителе — % от веса суммы исходных веществ, в знаменателе — % от веса бисмалеимида.

*** В присутствии инициатора — перекиси бензоила.

Таблица 2
Прочность и модуль упругости при сжатии трехмерных полимеров
на основе алифатических бисмалеимидов и кардовых диаминов *

Бисмалеимид	Кардовый диамин	Мольное отношение бисмале- имид : ди- амин	Модуль упругости при сжа- тии, $E \cdot 10^{-4}$, кГ/см^2	Прочность на сжа- тие, кГ/см^2
N,N'-Гексаметиленбисмалеимид	Анилинфлуорен	1,0 : 0,5	3,5	2000
То же	»	1,0 : 0,5 **	2,6	1900
»	»	1,0 : 0,2	2,2	2000
»	Анилинфталеин	1,0 : 0,5	3,2	2000
»	»	1,0 : 0,2 **	2,5	2300
N,N'-Октаметиленбисмалеимид	Анилинфлуорен	1,0 : 0,5	2,8	1600
То же	Анилинфталеин	1,0 : 0,5	2,2	1700
»	»	1,0 : 0,2 **	2,0	2000
N,N'-Гексаметиленбисмалеимид	Нет	—	1,8	1800
N,N'-Октаметиленбисмалеимид	Нет	—	1,5	1600

* Испытания проводили на монолитных образцах 2×2×4 мм на приборе системы Дубова — Регеля при скорости деформирования $1,87 \cdot 10^{-1}$ мм/мин.

** Реакцию проводили в присутствии перекиси бензоила (1 вес.% от бисмалеимида).

фталеином, а также N,N'-гексаметиленбисмалеимида с анилинфталеином при различных их соотношениях синтезировали чисто термически при 225°, получая сшитые полимеры с содержанием нерастворимой части 57—98%.

Исследование термостойкости полученных гомо- и сополимеров проводили методом динамического ТГА на воздухе (скорость нагревания 5 град/мин.).

Как видно из рис. 1, где в качестве примера приведены кривые ТГА четырех полимеров, наиболее высокими температурами начала уменьшения массы ($\sim 400^\circ$) характеризуются гомополимеры алифатических бисмалеимидов, что может быть обусловлено более частой сеткой таких полимеров.

Введение карбового диамина, например анилинфлуорена, в состав сополимера, хотя несколько и понижает начальную температуру уменьшения массы, но делает разложение менее резким и сдвигает температуру 100%-ного уменьшения массы в область более высоких температур. Наблюда-

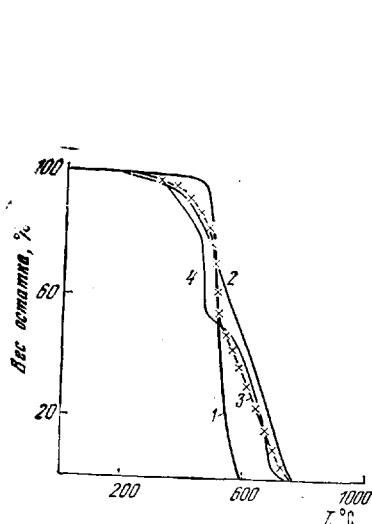


Рис. 1

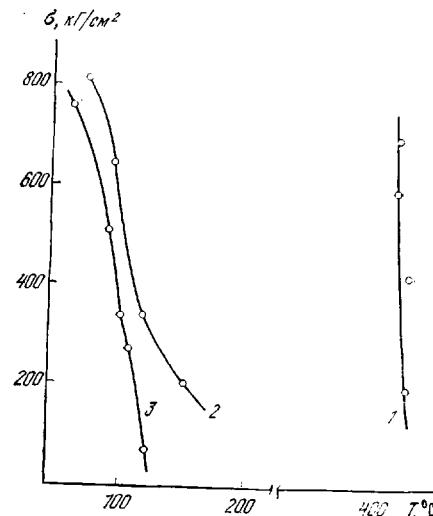


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ТГА полигексаметиленбисмалеимида (1) и сополимеров N,N'-гексаметиленбисмалеимида с анилинфлуореном (2, 3) и анилинфталеином (4); мольное соотношение бисмалеимид:диамин=1:1 (2) и 1:0,50 (3, 4).

Нагревание на воздухе со скоростью 5 град/мин

Рис. 2. Кривые, ограничивающие области работоспособности полигексаметиленбисмалеимида, полученного термической полимеризацией при 225° (1), а также сополимеров N,N'-гексаметиленбисмалеимида с анилинфлуореном (2, 3). Сополимеры получены при 225° и мольном соотношении бисмалеимид:диамин, равном 1:0,35 (2), 1:0,50 (3); продолжительность полимеризации 3 часа

мый для сополимера бисмалеимида и анилинфталеина (мольное соотношение 1:1) перегиб на кривой ТГА, возможно, обусловлен вкладом разложения лактонных групп.

Нами было изучено влияние строения трехмерной полимерной сетки на прочностные свойства монолитных образцов (табл. 2). При этом механические и релаксационные свойства исследовали для сополимеров, в которых содержание трехмерного полимера было достаточно велико ($\geq 80\%$). Действительно, лишь в этом случае можно, по-видимому, считать, что мольный состав сомономеров близок к взятому в реакцию соотношению исходных компонентов, и поэтому полученные на неэкстрагированных монолитных образцах результаты можно соотносить с химическим строением и составом того или иного сополимера. Этому положению в достаточной мере отвечают сополимеры, полученные при мольном соотношении алифатических бисмалеимидов и диаминов 1,0:0,50, 1,0:0,35, 1,0:0,20.

Как видно из табл. 2, полученные нами сетчатые полимеры характеризуются весьма высокой прочностью на сжатие, достигающей 2000—2500 кГ/см². Интересно отметить, что при введении в сшитые полимеры на основе алифатических бисмалеимидов остатков ароматических кардо-

вых диаминов возрастают как прочность на сжатие, так и модуль упругости.

Известно, что образование сетки может приводить как к увеличению, так и уменьшению модуля упругости. В нашем случае, несмотря на более частую сетку гомополимера для него наблюдается меньшее значение модуля упругости, чем для сетки с большим расстоянием между узлами, за-

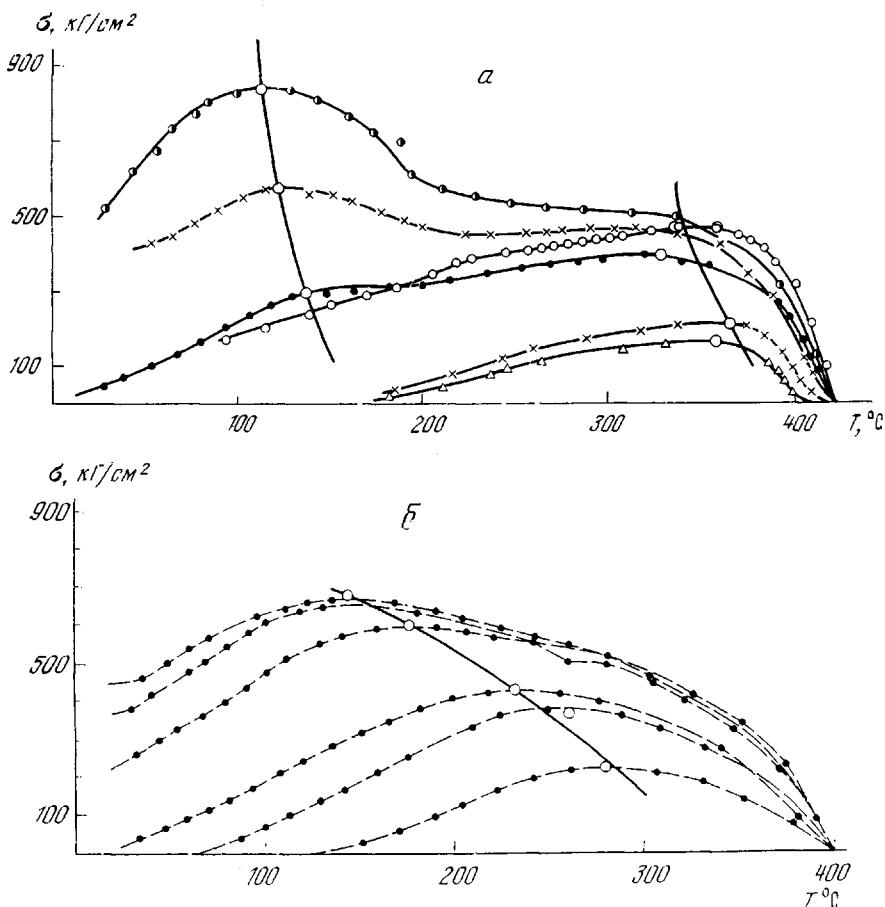


Рис. 3. Кривые, ограничивающие области работоспособности сopolимеров N,N'-гексаметиленбисмалеимида с анилинфлуореном (α) и 4,4'-диаминодифенилметаном (β). Сopolимеры получены за 3 часа при 225°; мольное соотношение бисмалеимид:диамин=1:0,20

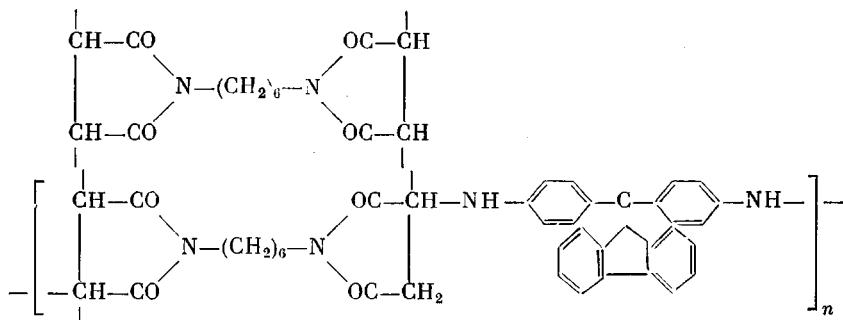
счет введения анилинфлуорена или анилинфталеина. То, что увеличение частоты полимерной сетки приводит к понижению модуля, подтверждается, в частности, и уменьшением модуля упругости при переходе от сopolимеров N,N'-гексаметилен- и N,N'-октаметиленбисмалеимида с анилинфлуореном и анилинфталеином, полученных термической полимеризацией, к аналогичным сopolимерам, синтезированным в присутствии перекиси бензоила (табл. 2), которая, по-видимому, направляет процесс в сторону гомополимеризации бисмалеимида.

При исследовании теплостойкости полученных трехмерных сopolимеров термомеханическим методом не было обнаружено влияния химического строения сopolимеров на температуру начала деформирования. Все полимеры (как гомо-, так и сopolимеры) с различным числом метиленовых групп между имидными циклами начинают деформироваться при температуре $\sim 400^{\circ}$.

Для более детального анализа влияния химического состава трехмерной сетки на теплостойкость нами были изучены релаксационные свойства гомо- и сополибисмалеимидов кардовых диаминов в широком интервале температур, деформаций и напряжений. Исследование проводили описанным ранее [7] методом неизотермической релаксации напряжения при одноосном сжатии и скорости роста температуры 4 град/мин; размеры образцов $3 \times 3 \times 4$ мм.

Как видно из рис. 2, для сетчатого гомополимера на основе N,N'-гексаметиленбисмалеимида кривая, ограничивающая области работоспособности, приближается к вертикали и лежит в области очень высоких температур. Это, по-видимому, связано с наличием очень частой сетки, когда резкое ускорение релаксационных процессов и потеря работоспособности обусловлены термическим распадом сетчатого полимера, который как уже отмечено, начинается по данным ТГА при температуре $\sim 400^\circ$.

Характер релаксационных процессов коренным образом изменяется при введении в сетку остатка кардового диамина — анилинфлуорена. Кривые неизотермической релаксации напряжения для сopolимера, содержащего небольшое количество такого диамина (мольное соотношение бисмалеимид : анилинфлуорен = 1 : 0,2) имеют два максимума — один в области сравнительно низких температур и высоких напряжений и второй — в области высоких температур и сравнительно низких напряжений (рис. 3, а). По мере увеличения содержания в сopolимере остатка диамина с 0,2 до 0,5 моля на 1 моль бисмалеимида температуры первых максимумов незначительно поникаются (рис. 2, кривые 2, 3), вторые же максимумы вырождаются в плато достаточно большой протяженности. Такое поведение сетчатых систем можно объяснить тем, что включение в сетку остатков диамина приводит к образованию линейных полиаминоимидных фрагментов, т. е. к «разбавлению» сетки.



Аналогичные результаты были получены при замене анилинфлуорена на другой кардовый диамин — анилинфталеин.

Введение в состав сopolимера 4,4'-диаминодифенилметана вместо анилинфлуорена, т. е. замена в молекуле диамина кардовой флуореновой группы на мостиковую метиленовую группу, приводит к тому, что кривая, ограничивающая область работоспособности, становится пологой, а второй максимум, проявляющийся в сopolимерах с анилинфлуореном, и области плато исчезают (рис. 3, б).

Можно было предположить, что такое различие обусловлено стericескими препятствиями, возникающими в процессе формирования сетки при использовании кардовых ароматических диаминов, которые приводят к более рыхлой упаковке цепей в монолитном теле.

Однако, как показали проведенные нами расчеты [8, 9], коэффициенты молекулярной упаковки в случае использования кардовых диаминов практически не отличаются от аналогичных значений для гомополимера N,N'-гексаметиленбисмалеимида и его сopolимера с 4,4'-диаминодифенилметаном (табл. 3). Поэтому причиной отмеченных различий, по-видимому,

Таблица 3

Исходные данные и значения коэффициента мольной упаковки для сетчатой полимерной системы на основе N,N'-гексаметиленбисмалеимида и анилинфлуорена

Мольное соотношение гексаметиленбисмалеимид : анилинфлуорен	Средняя ММ элементарного звена	Мольный вандерваальсовый объем, см ³ /моль	Плотность, г/см ³	Коэффициент упаковки K
1 : 0	276,0	233,0	1,313	0,667
1,0 : 0,20	345,6	299,4	1,300	1,678
1,0 : 0,35	397,8	349,1	1,273	0,679
1,0 : 0,50	450,0	399,0	1,277	0,682
1,0 : 0,50 *	375,0	329,7	1,270	0,672

* В качестве диамина использован 4,4'-диаминодифенилметан.

является большая гибкость цепей сополимера гексаметиленбисмалеимида с 4,4'-диаминодифенилметаном.

При замене N,N'-гексаметиленбисмалеимида на N,N'-октаметиленбисмалеимид характер областей работоспособности не изменяется, но происходит, естественно, небольшое понижение температурной границы области работоспособности. При замене же в реакции с N,N'-гексаметиленбисмалеимидом кардового диамина на 1,12-додекаметилендиамин теплостойкость сетчатого полимера резко понижается, причем для неизотермической релаксации при начальной температуре 20° максимум на релаксационных кривых не образуется.

Таким образом, полученные сетчатые сополимеры на основе бисмалеимидов алифатических диаминов и кардовых диаминов характеризуются высокими прочностными показателями и рядом других специфических свойств.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Jones, M. K. O'Rell, C. N. Shepard, R. W. Vaughan, SAMPE Quart., 8, № 3, 18, 1977.
2. G. de Alelio, Пат. США 4026904, 1976; РЖХим, 1978, 30661332.
3. N. Bilow, Заявка ФРГ 2551869, 1976; Chem. Abstrs., 85, 47327, 1976.
4. G. M. Kwiatkowski, L. M. Roberson, G. L. Brode, A. W. Beawin, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 961, 1975.
5. Т. В. Шереметева, В. В. Кудрявцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 289.
6. H. D. Stenzenberger, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 2911, 1976.
7. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
8. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
9. А. А. Аскадский, Успехи химии, 46, 1122, 1977.

THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF NETWORK POLYMERS ON THE BASIS OF ALIPHATIC BISMALEIMIDES AND CARDO DIAMINES

Vygodsky Ya. S., Adigesalov V. A., Askadsky A. A.,
Slonimsky G. L., Bagirov Sh. T., Korshak V. V.,
Vinogradova S. V., Nagiev Z. M.

Summary

Bismaleimides have been synthesized by interaction of hexa-, octa- and decamethylene-diamines with maleic anhydride. By bulk polymerization of these bismaleimides with cardo diamines (anilinefluorene, anilinephthaline) so as with 4,4'-diaminodiphenylmethane and dodecamethylenediamine under their different molar ratios, the cross-linked polyaminoimides have been obtained and their thermal, strength and relaxation properties have been estimated.