

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1981

---

УДК 541.64:542.954

## СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ОЛИГОИМИДАМИ КАРДОВЫХ ДИАМИНОВ

*Коршак В. В., Выгодский Я. С., Гурбич Г. С.,  
Виноградова С. В.*

Получены спицкие сополимеры олигоимидов кардовых диаминов с концевыми акрил- и метакриламидными группами с N-винилпирролидоном и N-фенилмалеимидом, хорошо растворяющими указанные ненасыщенные олигомеры при комнатной или при повышенных ( $\geq 100^\circ$ ) температурах соответственно. В результате исследования синтеза и свойств спицких сополиимидов установлено, что они образуются при более низких температурах, чем соответствующие спицкие гомополиимиды, и характеризуются, по сравнению с последними и соответствующими линейными полиимидаами, более высокой химической устойчивостью.

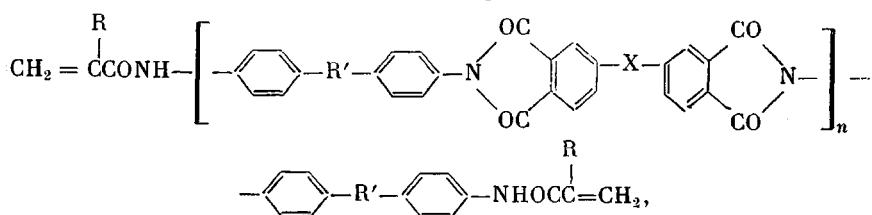
Ранее [1] нами были синтезированы олигоимиды кардовых диаминов с концевыми акрил- или метакриламидными группами, превращающиеся при нагревании до  $260\text{--}310^\circ$  в спицкие полимеры. Столь высокие температуры полимеризации были обусловлены тем, что такие олигоимиды размягчаются только при  $250\text{--}300^\circ$ , а образование трехмерной полимерной сетки эффективно протекает лишь при температурах, лежащих выше температуры размягчения олигомеров. Можно было ожидать, что температуру размягчения системы, а следовательно, и температуру полимеризации, удастся существенно понизить путем совмещения олигоимидов кардовых диаминов с низкомолекулярными мономерами, благодаря чему появятся новые возможности практического использования таких полимеров.

Цель настоящей работы — изучение синтеза трехмерных сополимеров на основе олигоимидов кардовых диаминов и некоторых винильных мономеров и исследование свойств образующихся сополимеров.

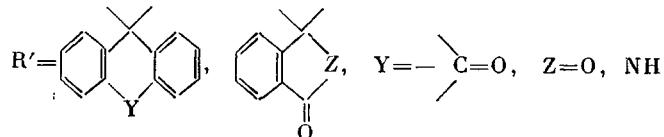
Предварительными опытами было показано, что в качестве винильных сомономеров можно использовать N-винилпирролидон и N-фенилмалеимид, в которых олигоимиды кардовых диаминов с концевыми акрил- или метакриламидными группами растворимы при комнатной или повышенных температурах с образованием высококонцентрированных растворов (до 50 вес. %). При выборе указанных соединений в качестве сомономеров для сополимеризации с кардовыми олигоимидами с концевыми ненасыщенными группами исходили из того, что N-винилпирролидон по своему химическому строению близок к N-метилпирролидону, который, как известно [2], хорошо растворяет кардовые поли- и олигоимиды. Выбор N-фенилмалеимида, весьма близкого по химическому строению к олигоимидам, был обусловлен, с одной стороны, его невысокой температурой плавления ( $<100^\circ$ ) и доступностью; с другой стороны, можно было надеяться, что введение в сополимеры циклических N-фенилмалеимидных фрагментов не приведет к существенному ухудшению их термо- и теплостойкости.

N-винилпирролидон очищали перегонкой над молекулярными ситами 3 Å в вакууме 67–133 Па, отбирая фракцию с т. кип. 57–58°. N-фенилмалеимид очищали перекристаллизацией из бензина; т. пл. 89,5–90,5°, что, соответствует литературным данным [3].

Олигоимиды кардовых диаминов общей формулы



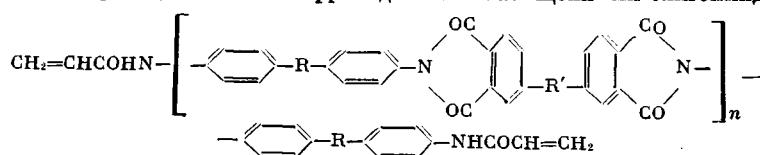
где  $n=3, 5, 10$ ;  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ;  $\text{X}=-\text{O}-, -\text{CO}-$ ;



были синтезированы [1] одно- и двухстадийной конденсацией соответствующих диангидридов тетракарбоновых кислот с кардовым диамином, избыток которого вы-

Таблица 1

Сополимеризация N-винилпирролидона с ненасыщенными олигоимидами



R	R'	n	Весовое соотношение олигоимид : N-винилпирролидон	Условия сополимеризации			Выход * сополимера, %
				T°	время, ч	инициатор (вес. %)	
	O	3	1 : 2	200 230	10 10	—	0
	O	3	1 : 2	200 230	10 10	ДАК (1,0)	44
	O	3	1 : 2	200 230	10 10	ДАК (3,0)	75
	O	3	1 : 2	200 230	10 20	ДАК (3,0)	76
		5	1 : 2	200 230	10 20	ПБ (3,0)	65
		5	1 : 1	200 230	10 10	ПБ (3,0)	70

\* Здесь и далее выход сополимера определяли по нерастворимому остатку после экстракции ДМФ в течение 10 ч.

бирали в зависимости от желаемой степени полимеризации олигомера, с последующим ацилированием концевых аминогрупп хлорангидридом акриловой или метакриловой кислот.

Сополимеризацию полученных олигомидов с N-винилпирролидоном или N-фенилмалеимидом проводили термически или в присутствии инициатора при различных температурах и весовых соотношениях ненасыщенный олигомид: винильный мономер. Инициаторами служили перекись бензоила (ПБ) и ДАК.

За протеканием сополимеризации следили по изменению температуры размягчения сополимера и по выходу нерастворимого остатка после 10-часовой экстракции продуктов реакции ДМФ, который хорошо растворяет исходные вещества и линейные гомополимеры N-винилпирролидона и N-фенилмалеимида.

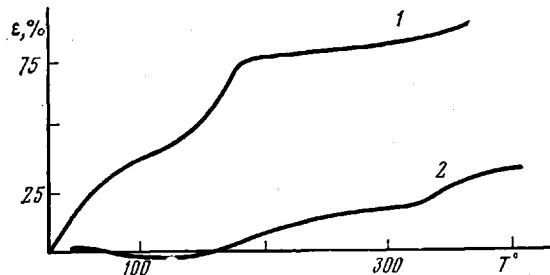


Рис. 1. Термомеханические кривые сополимеров N-винилпирролидона и олигомида анилинфлуорена и 3, 3', 4, 4'-тетракарбоксидафенилоксида ( $n=3$ ) с концевыми акриламидными группами. Сополимеры получены при весовом соотношении олигомид: N-винилпирролидон 1 : 2 без инициатора (1) и в присутствии 3 вес.% ДАК (2). Скорость нагревания 150 град/ч, нагрузка 80 кПа

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 1 (кривые 1 и 2), при нагревании в течение 10 ч при 230° в присутствии в качестве инициатора ДАК или ПБ в количестве 3 вес.% от суммарного количества смеси образуются с высоким выходом (75%) спицые сополимеры N-винилпирролидона и ненасыщенных олигомидов кардовых диаминов. Гомополимеризация указанных олигомидов эффективно протекает лишь при температурах 260–310° и, таким образом, применение N-винилпирролидона позволило на 50–80° понизить температуру образования спицых сополимеров. Увеличение количества ДАК от 1 до 3% приводит к повышению выхода спицового полимера. В то же время увеличение продолжительности сополимеризации с 10 до 20 ч не оказывает существенного влияния на выход спицового продукта. Полученные сополимеры N-винилпирролидона и ненасыщенных олигомидов кардовых диаминов деформируются всего на 10–15% при температуре 300–320° и устойчивы к действию кипящего ДМФ.

Учитывая, что при комнатной температуре N-фенилмалеимид — твердое вещество, нами предварительно было исследовано влияние природы ненасыщенного олигомида и коэффициента его полимеризации на температуру образования однородного раствора олигомида в этом мономере (табл. 2).

Как видно из табл. 2, увеличение коэффициента полимеризации ненасыщенного олигомида от 3 до 10 приводит к повышению температуры образования гомогенного раствора от 130 до 170°. Указанная температура повышается также при увеличении весового соотношения олигомид: N-фенилмалеимид. На температуру, при которой ненасыщенный олигомид растворяется в расплаве N-фенилмалеимида, влияет также и природа кардового диамина. Так, олигомиды анилинантрона растворяются в расплаве N-фенилмалеимида при 160–170°, тогда как олигомиды других кардовых диаминов при том же коэффициенте полимеризации дают гомогенные растворы в нем при температуре 130–150°. Несколько худшая растворимость ненасыщенных олигомидов с анtronовыми фрагментами, по-видимому, связана с определенной упорядоченностью их структуры,

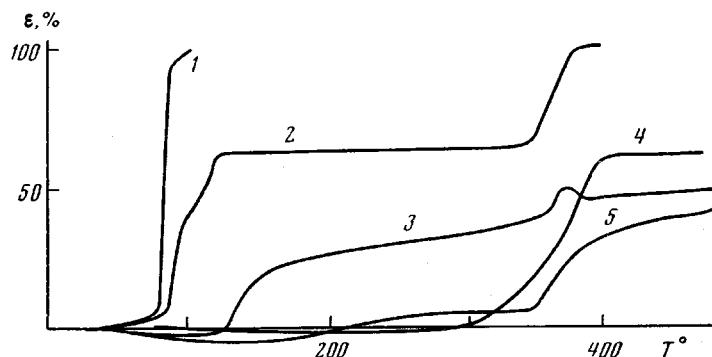


Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров N-фенилмалеимида и олигоимида анилинфлуорена и 3, 3', 4, 4'-тетракарбоксицифенилоксида ( $n=5$ ) с концевыми акриламидными группами. Сополимеры получены при весовом соотношении N-фенилмалеимид: олигоимид 1:1 сополимеризацией 3 ч при 150 (1), 180 (2) и 200° (3), 5 ч при 200 (4) и 250° (5)

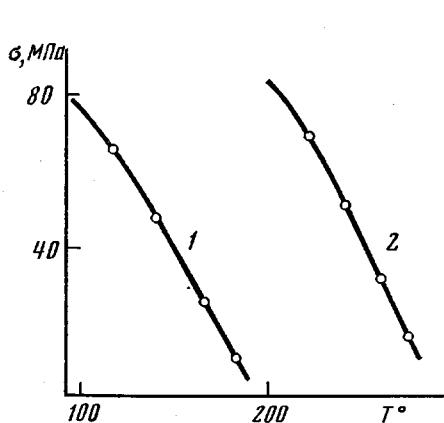


Рис. 3

Рис. 3. Кривые, ограничивающие температурные области работоспособности сополимера N-фенилмалеимида и олигоимида анилинфлуорена и 3, 3', 4, 4'-тетракарбоксибензофенона ( $n=5$ ) с концевыми акриламидными группами при весовом соотношении исходных веществ 0,75:1 (1) и 1:1 (2)

Рис. 4. Кривые ТГА: 1 – сополимер N-фенилмалеимида и олигоимида анилинфлуорена и 3, 3', 4, 4'-тетракарбоксибензофенона ( $n=5$ ) с концевыми акриламидными группами (1:1 по весу); 2 – поли-N-фенилмалеимид. Нагревание на воздухе со скоростью 4,5 град/мин

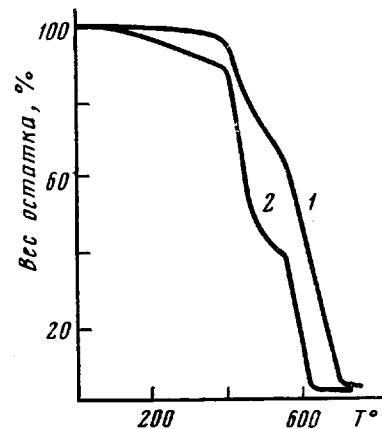


Рис. 4

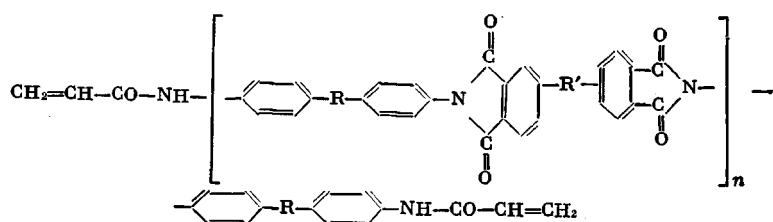
что вообще характерно для полимеров с кардловыми анtronовыми группами [4].

Результаты по сополимеризации ненасыщенных олигоимидов с N-фенилмалеимидом приведены в табл. 3. Из них и рис. 2 видно, что спитые неплавкие и нерастворимые сополимеры образуются с высоким выходом при сополимеризации в течение 5 ч при температуре 220–250°, т. е. при значительно более низких температурах, чем спитые гомополимеры соответствующих ненасыщенных олигоимидов. Интересно, что у полученных в аналогичных условиях гомополимеров ненасыщенных олигоимидов выход спитого полимера не превышает 30%. Необходимо отметить, что природа кардового диамина практически не влияет на минимальную температуру сополимеризации.

Полученные нами спитые сополимеры ненасыщенных олигоимидов кардовых диаминов и N-фенилмалеимида начинают деформироваться по данным термомеханических испытаний при температуре выше 300° (рис. 2, кривая 5). При этом теплостойкость сополимера зависит от соотношения

Таблица 2

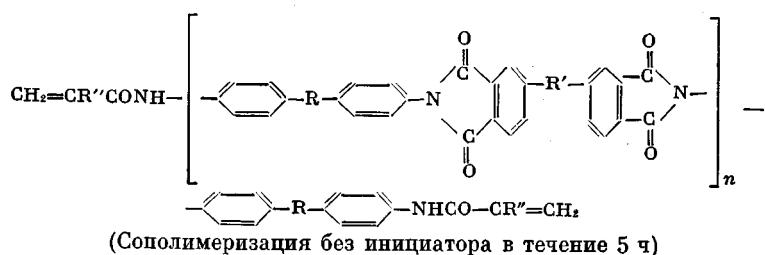
Температура образования однородного расплава смеси  
N-фенилмалеимид : ненасыщенный олигоимид



Олигоимид			Весовое соотношение олигоимид : N-фенил- малеимид	Температура образования однородного расплава, °С
R	R'	n		
	-CO-	3	1:1	130
	-CO-	5	1:1	135
	-CO-	10	1:1	145
	-O-	5	1:1	140
	-O-	5	2:1	150
	-CO-	10	1:1	170
	-CO-	5	4:3	145
	-CO-	5	3:4	136

Таблица 3

Результаты сополимеризации N-фенилмалеимида и ненасыщенных олигоимидов



Олигоимид				Весовое соотношение олигоимид : N-фенилмалеимид	$T^\circ$	Выход сополимера, %
R	R'	R''	n			
		H	3	1:1	200	80
		H	5	1:1	200	70
		H	10	1:1	200	63
		H	5	1:1	250	90
	-O-	H	5	3:4	250	80
	-O-	H	5	4:3	250	85
		CH <sub>3</sub>	5	1:1	180	65
		CH <sub>3</sub>	5	1:1	250	91
		H	5	1:1	250	90

Таблица 3 (продолжение)

Олигоимид				Весовое соотношение олигоимидов: N-фенилмалеимид	$T^\circ$	Выход сополимера, %
R	R'	R''	n			
	-O-	H	5	1:2	250	75
	-O-	H	5	2:1	250	84

Таблица 4

Термическая и термоокислительная деструкция сополимера N-фенилмалеимида и олигоимида ( $n = 5$ ) анилинфлуорена и 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты с концевыми акриламидными группами

(Сополимер получен при равновесном соотношении исходных веществ; продолжительность деструкции 1 ч)

$T^\circ$	В вакууме			На воздухе			
	общее уменьшение веса, %	количество окислов углерода, %		общее уменьшение веса, %	количество поглощенного $O_2$ , % от веса сополимера	количество окислов углерода, %	
		CO	CO <sub>2</sub>			CO	CO <sub>2</sub>
300	3,90	—	0,16	8,05	6,8	0,14	2,33
350	—	—	—	18,03	10,8	0,79	4,05

ненасыщенной олигоимид: N-фенилмалеимид. Действительно, как видно из рис. 3, увеличение в сополимере доли олигоимида от 42 до 50% приводит к смещению кривой, ограничивающей область работоспособности сополимера, в область более высоких температур.

По данным динамического ТГА такие спицые сополимеры начинают разлагаться при температуре, существенно превышающей температуру начала разложения поли-N-фенилмалеимида (200–250°, рис. 4). По-видимому, именно деструкцией фрагментов последнего обусловлено и то, что сополимер характеризуется (табл. 4) несколько большими потерями веса и более высоким газовыделением, чем соответствующий спицый гомополиимид [1].

Известно, что ряд линейных ароматических полиимидов характеризуется недостаточно высокой химической устойчивостью. К примеру,  $\eta_{\text{дл}}$  в ДМФ линейного кардового полиимida анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты после выдержки в течение 7 суток в среде азотной кислоты, 25%-ного раствора аммиака, в 10, 20 и 40%-ных растворах NaOH при комнатной температуре уменьшилась от 40 до 31, 15, 27, 25 и 17 л/кг соответственно, причем уменьшению молекуллярной массы сопутствует потеря веса полимера (табл. 5).

В то же время, как видно из той же таблицы, трехмерные кардовые гомополимеры, по химическому строению близкие к вышеизказанному линейному полиимуиду, и особенно их сополимеры с N-фенилмалеимидом практически не изменяют своего веса при выдержке в указанных агрессивных средах и серной кислоте, что делает их перспективными для ис-

Таблица 5

**Химическая стойкость гомополимера олигоимида анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксibenзофенона с концевыми акриламидными группами ( $n=5$ ) и его сополимера с N-фенилмалеимидом (1 : 1)**

Полимер	Сохранение веса полимера (%) после выдержки * в					
	$H_2SO_4$	$HNO_3$	аммиак 25%-ный	NaOH, %		
				10	20	40
Гомополимер	90	100	80	114	120	120
Сополимер	100	100	99	100	100	100
Полиимид анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона **	0	92	10	70	51	25

\* Выдержка при комнатной температуре в течение 7 сут.

\*\* Приведен для сравнения.

пользования в качестве хемостойких материалов и показывает, что в спищих полиимидах химическое строение отдельных фрагментов не оказывает такого решающего влияния на химические свойства полимеров, как это имеет место в ряду линейных полимеров.

Авторы благодарят П. Н. Грибкову и Т. Н. Балыкову за исследование термостойкости синтезированных нами сополиимидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Korshak B. B., Vinogradova C. B., Vygodskii Ya. S., Gurbich G. S., Davydova I. F., Kiseleev B. A.* Ненасыщенные олигоимиды кардовых диаминов и полимеры на их основе.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 52.
2. *Vygodskii Ya. S., Vinogradova C. B.* Особенности синтеза и свойств кардовых полимеров.— В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИИ, 1975, т. 7, с. 14.
3. *Barrales-Rienda J. M., Gonzales de la Campa J. I., Gonzales Ramos J.* Free-radical copolymerizations of N-phenylmaleimide,— J. Macromolec. Sci., 1977, v. A11, № 2, p. 267.
4. *Vinogradova C. B., Vygodskii Ya. S.* Кардовые полимеры.— Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1225.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1.II.1980

#### COPOLYMERS OF VINYL MONOMERS WITH UNSATURATED OLIGOIMIDES OF CARD DIAMINES

*Korshak V. V., Vygodskii Ya. S., Gurbich G. S., Vinogradova S. V.*

#### Summary

The cross-linked copolymers of card diamines having end acryl- and methacryl-amide groups with N-vinylpyrrolidone and N-phenylmaleimide being the good solvents for these unsaturated oligomers at room and elevated ( $\geq 100^\circ$ ) temperatures accordingly have been synthesized. It is shown by the study of the synthesis and properties of cross-linked copolyimides that they are formed at lower temperatures than correspondent cross-linked homopolyimides and are characterized by higher chemical stability.