

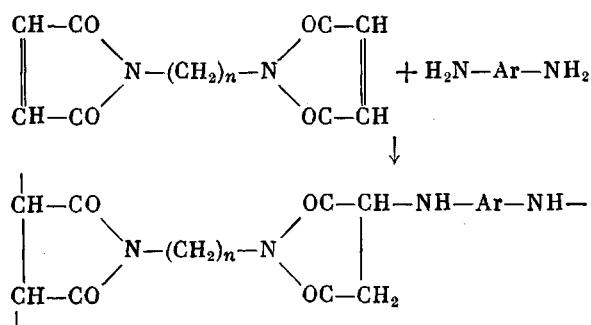
УДК 541.64:547.553.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНФЛУОРена С НЕКОТОРЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ БИСМАЛЕИМИДАМИ В РАСПЛАВЕ

*Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Адигезалов В. А.,
Панков В. С., Дубовик И. И., Слонимский Г. Л.,
Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Багиров Ш. Т.,
Коршак В. В.*

Методами спектрофотометрии (анализ первичных аминогрупп), ЯМР-¹³C и дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс образования сетчатых полимеров на основе бисмалеимидов алифатических диаминов $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n=6, 8, 9, 10$) и 9,9-бис-(4'-аминофенил)флуорена (анилинфлуорен) в расплаве. Установлено влияние температуры, продолжительности реакции, длины полиметиленовой цепи бисмалеимида и добавок карбоновых кислот на соотношение реакций миграционной сополимеризации и трехмерной гомополимеризации. Показано, что анилинфлуорен при температурах $<200^\circ\text{C}$ оказывает ингибирующее влияние на трехмерную полимеризацию бисмалеимидов.

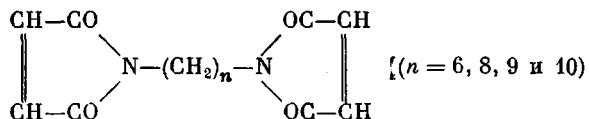
Известен ряд работ [1–3], посвященных получению сетчатых полимеров взаимодействием бисмалеимидов различных диаминов с диамина-ми в расплаве. Этот процесс, как правило, осуществляют при избытке бис-малеимида в реакционной смеси. Это приводит к тому, что сетчатый полиимид формируется в результате протекающих параллельно и (или) последовательно реакций линейной миграционной сополимеризации и трехмерной полимеризации бис- или олигомалеимидов по двойным углерод-углеродным связям



В случае, когда миграционная сополимеризация преобладает над полимеризацией по двойным углерод-углеродным связям, образующийся при взаимодействии бисмалеимида и диамина сополимер будет характеризоваться менее частой сеткой, чем сополимер, полученный в условиях более предпочтительного протекания гомополимеризации. Естественно, что различие в строении таких сополимеров, полученных из одних и тех же исходных мономеров, должно отражаться и на их физико-химических свойствах.

Настоящая работа посвящена изучению указанных реакций в процессе взаимодействия карбового диамина (анилинфлуорена) с алифатическими бисмалеимидами в расплаве, которое приводит к образованию полимеров с интересным комплексом термических и механических свойств [4].

Алифатические бисмалеимиды общей формулы



получали и очищали по ранее описанной методике [5]. Температуры плавления полученных бисмалеимидов с числом метиленовых групп $n=6, 8, 9$ и 10 составляют соответственно $139,5-141,5$; $119,5-121,5$; $86,5-88,5$; $113,5-115,0^\circ$ и соответствуют лит. данным [6]. Строение полученных бисмалеимидов подтверждено данными элементного анализа ИК- и ЯМР- C^{13} -спектроскопии.

Спектры ЯМР- C^{13} -{H¹} снимали на частоте $22,63$ МГц в импульсном режиме с последующим фурье-преобразованием. Растворителем служил N-метилпирроли-

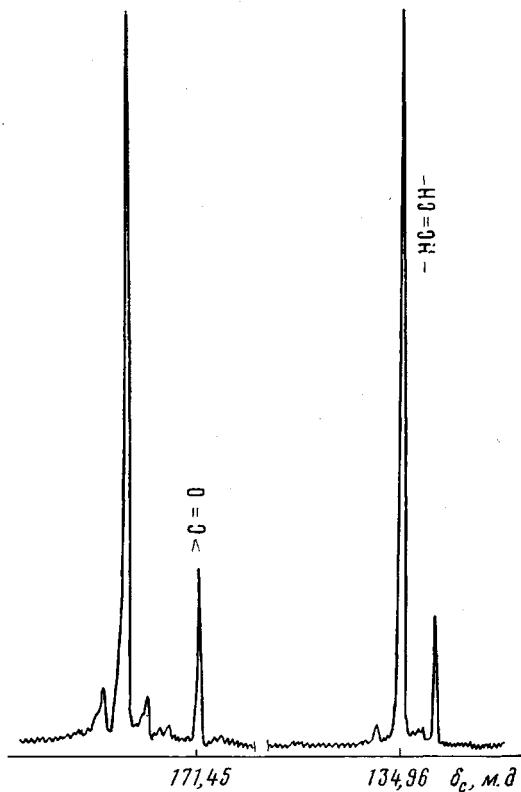


Рис. 1. Спектр ЯМР- C^{13} N,N'-декаметиленбисмалеимида

дон, внутренним стандартом — гексаметилдисилоксан (хим. сдвиг относительно тетраметилсилона $1,94$ м.д.).

В спектре исходного бисмалеимида (на рис. 1 в качестве примера приведен ЯМР- C^{13} -спектр N,N'-декаметиленбисмалеимида) наблюдаются характерные сигналы атомов углерода малеимидных циклов: сигнал олефиновых углеродных атомов с хим. сдвигом $135,02$ м.д. и сигнал карбонильных углеродных атомов при $171,51$ м.д.

Анилинфлуорен очищали возгонкой в вакууме ($1,33$ Па), т. пл. $236,5-237,0^\circ$, что соответствует лит. данным [7].

Взаимодействие анилинфлуорена с алифатическими бисмалеимидами проводили в расплаве на воздухе¹. Тщательно измельченные и перемешанные исходные

¹ Аналогичные результаты были при получении полимеров в атмосфере инертного газа (аргона).

вещества загружали в ампулы, которые помещали в предварительно нагретый до заданной температуры металлический блок или силиконовую баню. После выдержки реакционной массы в течение определенных промежутков времени и заданной температуре реакцию обрывали погружением ампул в жидкий азот, ампулы вскрывали и извлекали полученные полимеры.

Содержание аминогрупп в сополимерах определяли спектрофотометрически по цветной реакции ароматических первичных аминогрупп с таким индикатором, как *n*-N,N-бис-(диэтиламино)бензальдегид в кислой среде. Как было показано ранее [8], этот метод обладает высокой чувствительностью, особенно при низких концентрациях аминогрупп. Мольная экстинкция для анилинфлуорена составляет при $\lambda=440$ нм $E=6 \cdot 10^6$ л/моль·м. Ошибка при определении концентрации аминогрупп не превышает 1%.

Для оценки содержания первичных аминогрупп в сополимерах, не достигших точки гелеобразования, 0,1 г образца растворяли в 15 мл ацетона и из полученного раствора отбирали пробы (0,06 мл), которые разбавляли 3 мл ацетона. 0,10 мл полученного раствора, взятые с помощью микропипетки, вносили в 3 мл раствора индикатора – *n*-N,N-бис-(диэтиламино)бензальдегид в смеси диоксана и соляной кислоты, после чего оценивали интенсивность поглощения при длине волны 440 нм, используя для снятия спектров спектрофотометр «Specord UV-Vis».

Анализ аминогрупп в золь-фракциях сщитых сополимеров после 20-часовой их экстракции ацетоном, растворяющим неспильтый полимер, проводили аналогичным способом, параллельно определяя и выход сщитого полимера.

За протеканием реакции между бисмалеимидом и диамином следили также с помощью метода ЯМР-спектроскопии ^{13}C (для растворимых олигомеров до точки гелеобразования) и метода дифференциальной сканирующей калориметрии. При количественных расчетах спектров ЯМР- ^{13}C сравнивали площади сигналов только однотипных атомов углерода. Отметим, что после реакции бисмалеимидов с анилинфлуореном интенсивность сигналов, отвечающих олефиновым и карбонильным углеродным атомам, уменьшается и появляются сигналы атомов углерода карбонильных групп аспарагинимидного цикла с хим. сдвигом 177,5 м.д.². Степень конверсии малеимида находили по отношению площадей сигналов $\text{C}=\text{O}$ -групп аспарагинимидного и малеимидного циклов.

Исследование сополимеризации анилинфлуорена с бисмалеимидом и (для сравнения) гомополимеризации последнего, проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-2 в герметично закрытых калориметрических чашках при сканировании температуры со скоростью 12,5 и 25,0 град/мин от комнатной температуры до 400°. Навеска образцов не превышала $8,0 \pm 0,2$ мг. Для получения максимально стабильной базовой линии была использована новая методика исследования, которая заключалась в том, что изучаемое вещество или композицию помещали как в рабочую, так и в сравнительную калориметрическую ячейку. Тепловой эффект в этом случае был обусловлен разностью навесок в ячейках.

Нами было изучено влияние на реакцию анилинфлуорена с алифатическими бисмалеимидами таких факторов, как температура, продолжительность реакции, длина полиметиленовой цепи в исходном бисмалеимиде и добавки катализатора. Мольное соотношение бисмалеимид:анилинфлуорен во всех опытах составляло 1,0 : 0,5, так как при таком соотношении образуются сополимеры с наиболее оптимальным комплексом физико-химических свойств. При этом, как было показано специальными опытами, наблюдающиеся закономерности справедливы при проведении реакции между бисмалеимидами и анилинфлуореном и при других соотношениях исходных веществ.

При исследовании реакции анилинфлуорена с N,N'-гексаметиленбисмалеимидом при различных температурах нами было обнаружено, что при 160 и 175° в начальный период времени (5–10 мин) миграционная сополимеризация если и протекает, то очень медленно. Об этом свидетельствует как то, что содержание первичных аминогрупп в реакционной системе в этот промежуток времени практически отвечает их исходному значению (рис. 2), так и то, что количество двойных связей при этом по данным ЯМР-спектроскопии ^{13}C соответствует их содержанию в исходной композиции. Последний факт свидетельствует также о том, что в указанный промежуток времени при 160 и 175° при наличии в реакционной системе

² При протекании сополимеризации на 50% и выше наблюдается расщепление этого сигнала вследствие образования неэквивалентных групп C=O такого цикла с хим. сдвигом 175,37 и 177,58 м.д.

анилиинфлуорена гомополимеризация бисмалеимида также не протекает.

Вместе с тем при нагревании гексаметиленбисмалеимида при 160 и 175° в отсутствие диамина спиртый полимер образуется уже через 2,15 и 1,30 мин, а выход нерастворимой фракции в точке геля составляет 13 и 25% соответственно. При этом введение даже незначительных количеств анилиинфлуорена (0,005 моля на 1 моль гексаметиленбисмалеимида) приводит к тому, что начало гелеобразования при 160° смещается уже к 27-й минуте.

Полученные данные позволили предположить, что в данных температурных условиях анилиинфлуорен выступает в роли ингибитора процесса

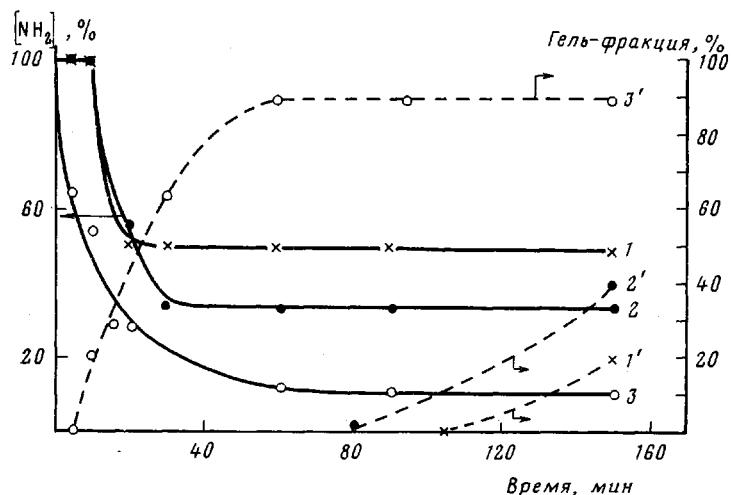


Рис. 2. Температурная зависимость содержания первичных аминогрупп (1–3) и выхода геля (1'–3') при взаимодействии анилиинфлуорена с N,N'-гексаметиленбисмалеимидом (мольное соотношение 0,5:1,0): 1, 1' – 160, 2, 2' – 175, 3, 3' – 200°

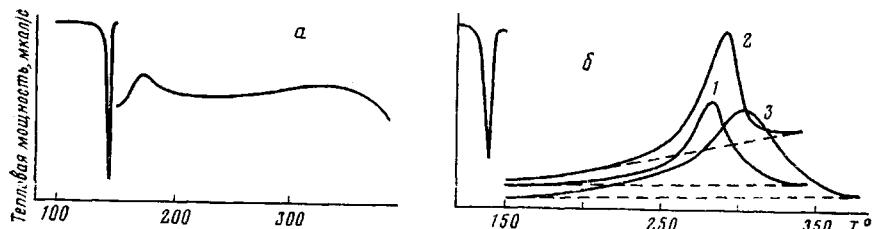


Рис. 3. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии N,N'-гексаметиленбисмалеимида (а) и его смеси с анилиинфлуореном (б) при мольном соотношении 1,0:0,5 (1); 1,0:0,1 (2) и 1,00:0,01 (3)

гомополимеризации бисмалеимида. С целью более всестороннего изучения подобного ингибирования гомополимеризация гексаметиленбисмалеимида и его сополимеризация с анилиинфлуореном были нами исследованы с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. В процессе изучения поведения гексаметиленбисмалеимида (рис. 3, а) при термическом воздействии было установлено, что вначале при 139–140° наблюдается эндотермический пик с максимумом при 142–145°, отвечающий плавлению мономера, который переходит в экзотермический пик, обусловленный его гомополимеризацией. С другой стороны, при добавлении к гексаметиленбисмалеимиду анилиинфлуорена в различных и даже

очень незначительных количествах (0,50, 0,10, 0,01 молей анилинфлуорена на 1 моль гексаметиленбисмалеимида) экзотермический пик, характеризующий полимеризацию в области 145–200°, не наблюдается. В указанном интервале температур наблюдается плавное изменение теплоемкости (рис. 3, б). Экзотермические же пики, за которые ответственна гомо- и миграционная полимеризация, наблюдаются лишь при температурах выше 250°.

Возвращаясь к результатам, полученным нами в статических условиях, отметим, что при 160 и 175° анилинфлуорен начинает реагировать с бисмалеимидом через 10 мин после начала нагревания, о чем свидетельствуют

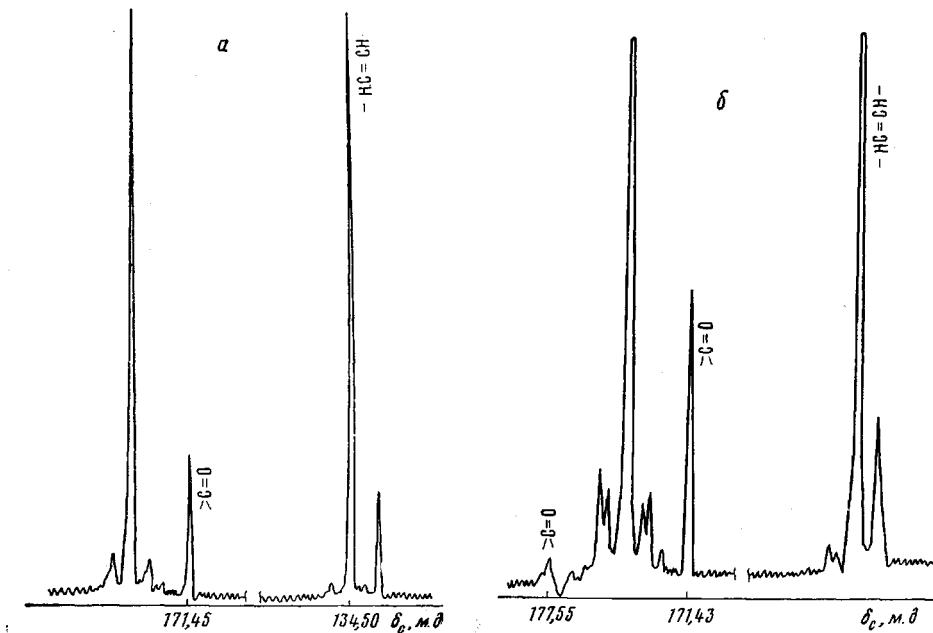


Рис. 4. Спектры ЯМР-¹³С смеси N,N'-гексаметиленбисмалеимида с анилинфлуореном при мольном соотношении 1,0 : 0,5: а — исходная смесь, б — через 5 мин нагревания при 200°

данные рис. 2. Эта реакция весьма интенсивно протекает в течение последующих 10 и 20 мин при температурах 160 и 165° соответственно до остаточного содержания первичных аминогрупп 50 и 35%, после чего их количество не меняется на протяжении 2,5-часового нагревания при заданной температуре. При повышении температуры до 200° реакция миграционной сополимеризации протекает значительно быстрее, причем к исходу пятой минуты оказываются прореагировавшими 35% аминогрупп и 34% двойных связей (рис. 4). На основании анализа ЯМР-¹³С-спектров (рис. 4) можно считать, что двойные связи участвуют практически только в реакции миграционной сополимеризации, тогда как гомополимеризация при 200° в этот промежуток времени в значительной степени подавлена. При дальнейшем нагревании при 200° реакция протекает столь же интенсивно в течение 1 ч достаточного содержания первичных аминогрупп 11%, после чего миграционная сополимеризация практически уже не протекает (рис. 2).

Можно было предположить, что при таких высоких температурах анилинфлуорен может расходоваться как в реакции нуклеофильного присоединения к олефиновой углерод-углеродной связи, так и в обменной реакции с имидным (аспаргинимидным или малеимидным) циклом. Учитывая то, что при нагревании смеси анилинфлуорена с гексаметилен-бис-сукци-

нимидом (0,5 : 1,0) при 160—200° в течение 5—30 мин количество аминогрупп остается неизменным³, можно полагать, что такая обменная реакция отсутствует. При этом при взаимодействии гексаметиленбисмалеимида с анилинфлуореном при 160, 175 и 200° гелеобразование начинается через 105, 80 и 5 мин соответственно после начала нагревания при заданной температуре.

Интересно отметить, что после точки гелеобразования при температурах 160 и 175° выход геля возрастает при неизменном содержании анилинфлуорена (рис. 2), следовательно, в этих температурно-временных усло-

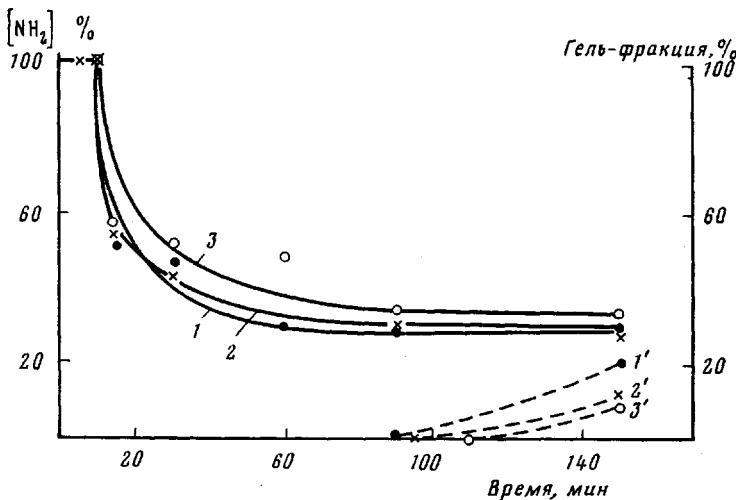


Рис. 5. Зависимость содержания первичных аминогрупп (1—3) и выхода геля (1'—3') от продолжительности взаимодействия анилинфлуорена с N,N'-октаметиленбисмалеимидом (1, 1'), N,N'- nonаметиленбисмалеимидом (2, 2') и N,N'-декаметиленбисмалеимидом (3, 3') при 175° . Мольное соотношение бисмалеимид : анилинфлуорен = 1,0 : 0,5

виях практически протекает только трехмерная гомополимеризация. При проведении реакции при 200° увеличение выхода геля, как видно из рис. 2, на определенном отрезке времени сопровождается резким уменьшением содержания первичных аминогрупп. Таким образом, температура реакции оказывает существенное влияние на характер процесса, причем при более низких температурах, особенно при 160° , на начальном этапе процесса миграционная сополимеризация, по-видимому, доминирует над полимеризацией по кратным углерод-углеродным связям, в значительной степени подавленной в присутствии анилинфлуорена.

При проведении реакции при 200° диамин может в значительной степени утрачивать свои ингибирующие свойства, что повлечет за собой увеличение доли реакции гомополимеризации. Тот же факт, что после наступления точки гелеобразования при 200° анилинфлуорена расходуется значительно больше, чем при проведении реакции при 160 — 175° , возможно, обусловлен тем, что реакция миграционной сополимеризации более чувствительна к температуре, чем реакция гомополимеризации гексаметиленбисмалеимида, энергия активации которой составляет 140 кДж/моль [9].

Нами было исследовано влияние длины алифатической цепи бисмалеимидов на их реакционную способность при сополимеризации с диаминами (кроме N,N'-гексаметиленбисмалеимида были использованы N,N'-окта-, -нона и -декаметиленбисмалеимиды). Было установлено, что характер изменения содержания аминогрупп (рис. 5) и двойных связей при

³ Независимо было показано, что алифатические первичные аминогруппы не дают указанной цветной реакции с *n*-N,N-бис-(диэтиламино)бензальдегидом.

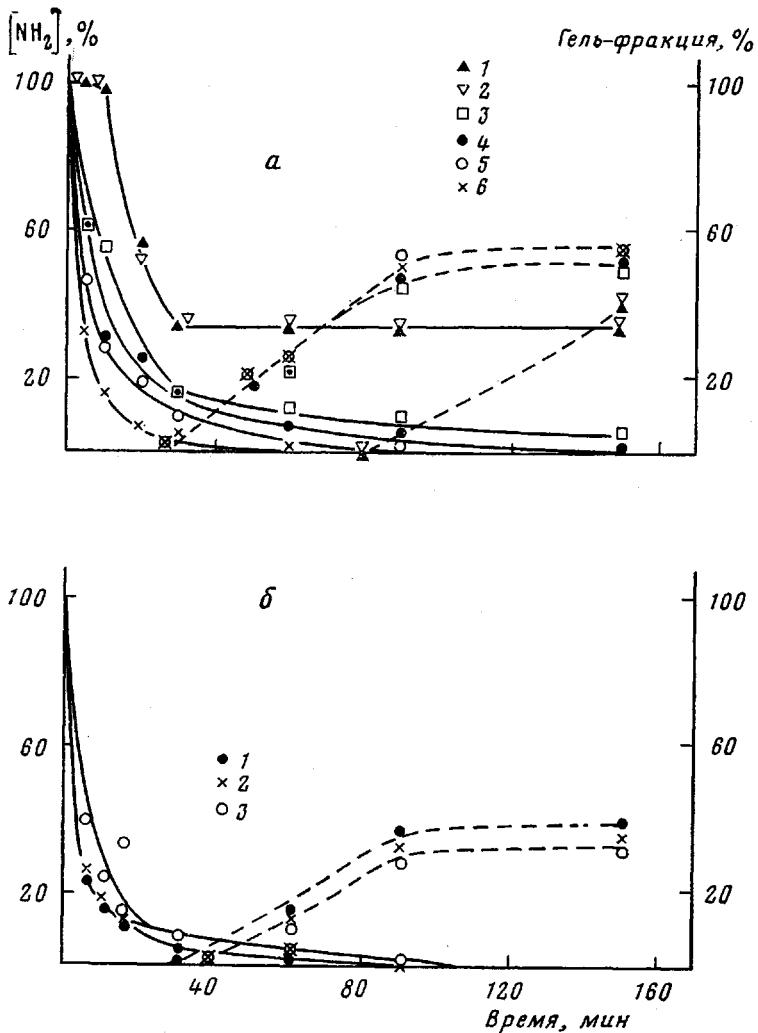


Рис. 6. Зависимость содержания первичных аминогрупп (сплошные линии) и выхода геля (штриховые линии) от продолжительности реакции при 175° и мольном соотношении бисмалеимид: анилинфлуорен 1:0,5 в присутствии бензойной кислоты. а: анилинфлуорен+N,N'-гексаметиленбисмалеимид; количество бензойной кислоты на 1 моль бисмалеимида: 1 — без катализатора, 2 — 0,0125, 3 — 0,0625, 4 — 0,125, 5 — 0,250, 6 — 0,500; б: смесь анилинфлуорена с N,N'-октаметиленбисмалеимидом (1), N,N'-нонаметиленбисмалеимидом (2) и N,N'-декаметиленбисмалеимидом (3). Количество бензойной кислоты 0,250 моля на 1 моль бисмалеимида

использовании различных бисмалеимидов примерно одинаков: во всех случаях наблюдается начальный период, в течение которого реакция не протекает. Можно лишь отметить, что, как это видно из рис. 2 и 5, гелеобразование наступает тем быстрее, чем короче длина полиметиленовой цепи в остатке бисмалеимида.

Ранее было показано [10], что гелеобразование в реакции ароматических диаминов и бисмалеимидов наступает быстрее в присутствии добавок слабых протонных кислот, которые ускоряют и модельную реакцию присоединения анилина к N-фенилмалеимиду [11].

С целью получения более полного представления о подобном катализе нами была исследована реакция анилинфлуорена с гексаметиленбисмалеимидом и гомополимеризация последнего в присутствии различных до-

бавок (0,0125–0,5 моль) бензойной кислоты, растворимой в расплаве бисмалеимида и его смеси с анилинфлуореном. Как видно из рис. 6, при добавлении 0,0125 моля бензойной кислоты (на 1 моль бисмалеимида) реакция протекает практически так же, как и без нее, каталитический эффект бензойной кислоты проявляется лишь при введении ее в больших количествах. Так, например, в присутствии 0,0625 моля бензойной кислоты (рис. 6, а) реакция миграционной сополимеризации практически заканчивается за 2,5 ч при 175°, тогда как в отсутствие катализатора за то же время остается неизрасходованным ~35% первичных аминогрупп⁴. При этом количество бензойной кислоты, вводимой в реакцию, влияет главным образом на ее начальный период: с увеличением количества бензойной кислоты от 0,0625 моля до 0,5 моля на 1 моль гексаметиленбисмалеимида степень завершенности миграционной сополимеризации за 30 мин возрастает от 85 до 97%. Роль бензойной кислоты не ограничивается влиянием ее на процесс миграционной сополимеризации. Возможно, определенный каталитический эффект она оказывает и на процесс гомополимеризации бисмалеимидных фрагментов [12]. В пользу этого свидетельствует то, что при проведении реакции анилинфлуорена и гексаметиленбисмалеимида при 160° в присутствии 0,0625–0,5 молей бензойной кислоты на 1 моль бисмалеимида гелеобразование наступает намного раньше, чем в отсутствие такого катализатора (через 25 и 105 мин после начала нагревания соответственно).

Интересно также отметить, что при проведении этой реакции в присутствии 0,5 моля бензойной кислоты, выход геля при 100%-ной завершенности реакции по диамину возрастает при повышении температуры от 160 до 200° с 40 до 90%. При использовании в изучаемой реакции вместо катализатора инициатора — перекиси дикумила в количестве 1,5% от веса гексаметиленбисмалеимида наблюдалось, как и следовало ожидать, ускорение только реакции трехмерной полимеризации. Это проявилось в том, что характер изменения количества аминогрупп во времени при 160° был такой же, как и при проведении реакции в отсутствие инициатора, однако точку геля наблюдали уже через 5 мин после начала реакции.

Бензойная кислота существенно ускоряет также миграционную сополимеризацию анилинфлуорена с N,N'-окта-, -нона- и -декаметиленбисмалеимидами и способствует ускорению гелеобразования (рис. 6, б), однако выход геля за одно и то же время реакции с увеличением длины полиметиленовой цепи в остатке бисмалеимида от 6 до 10 атомов С уменьшается от 55 до 35%, что может быть обусловлено различием в вязкостных характеристиках таких реакционных систем [9] или связано с более ранним гелеобразованием при реакции с участием более короткоцепочечных бисмалеимидов.

Таким образом, в результате проведенного исследования были обнаружены интересные закономерности протекания процесса образования трехмерных полимеров на основе бисмалеимидов и диаминов, связанные с особенностями миграционной сополимеризации и трехмерной гомополимеризации, которые необходимо учитывать при создании полимеров этим способом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mallet M. Les polybismaleimides: une position, de pointe sur le marché des polymers thermostables.— Plast. mod. elastom., 1971, v. 23, № 4, p. 96.
2. Mallet M. Un nouveau composite thermorésistant polyimide — tissu de verre.— Offic. Plast. caoutch., 1971, v. 18, № 25, p. 134.
3. Пат. 11834 (Япония). Способ получения линейных полиимидоаминов / Асахара Т., Йода Н.— Опубл. в РЖХим., 1973, № 12C243.

⁴ Контрольными опытами (в отсутствие гексаметиленбисмалеимида) спектрофотометрически было установлено, что анилинфлуорен при 160 и 175° не реагирует с бензойной кислотой.

4. Выгодский Я. С., Адигезалов В. А., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Багиров Ш. Е., Коршак В. В., Виноградова С. В., Нагиев З. М. Синтез и исследование сетчатых полимеров на основе алифатических бисмалеимидов и кардовых диаминов.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2672.
5. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Багиров Ш. Т., Адигезалов В. А. Синтез и полимеризация бисмалеимидов алифатических диаминов.— Азерб. химич. ж., 1978, № 2, с. 79.
6. Stenzenberger H. D., Heinen K. U., Hummel D. O. Thermal degradation of poly(bis-maleimides).— J. Polymer Sci.; Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 12, p. 2911.
7. Мономеры для поликонденсации / Под ред. Стилла Д. и Кембелла Т. Пер. с англ. под ред. Коршака В. В.— М.: Мир, 1976, с. 632.
8. Выгодский Я. С., Спиринова Т. Н., Нечаев П. П., Чудина Л. И., Заиков Г. Е., Коршак В. В. Исследование кинетики образования кардовых полиамиодикислот.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1516.
9. Hummel D. O., Heinen K. U., Stenzenberger H., Siesler H. Infrared Spectroscopic determination of the kinetic data of the polymerization of aliphatic bismaleimides.— J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, p. 2045.
10. А. с. 381225 (СССР). Способ получения теплостойких смол / Комбэ А., Грожан П., Барген М.— Опубл. в Б. И., 1973, № 21.
11. Cribello I. V. Polyaspartimides: Condensation of aromatic diamines and bismaleimide compounds.— J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 6, p. 1185.
12. Renner A., Forgo J., Hofmann N., Ramsteiner K. Über die Reaktion von Phenolen mit N-substituierten Maleinimiden.— Helv. Chim. Acta, 1978, B. 61, № 4, S. 1443.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
24.VI.1980

STUDY OF THE MIGRATION COPOLYMERIZATION OF ANILINE-FLUORENE WITH SOME ALIPHATIC BISMALEIMIDES IN THE MELT

*Vinogradova S. V., Vygodskii Ya. S., Adigezalov V. A.,
Papkov V. S., Dubovik I. I., Slonimskii G. L.,
Urman Ya. G., Alekseeva S. G., Bagirov Sh. T.,
Korshak V. V.*

Summary

The process of the formation of network polymers on the basis of bismaleimides of aliphatic diamines $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, where $n=6, 8, 9$ and 10 , and 9,9-bis-(4-amino-phenyl)fluorene (aniline-fluorene) in the melt has been studied by spectrophotometry (analysis of primary aminogroups), ^{13}C NMR and DSC methods. The influence of the temperature, reaction time, length of the polymethylene chain of bismaleimide and additives of carboxylic acids on the ratio of reactions of migration copolymerization and three-dimensional homopolymerization was studied. The inhibition action of aniline-fluorene on the three-dimensional polymerization of bismaleimides at temperature below 200° was shown.