

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИАМИНОМАЛЕИНИМИДОВ

*Сергеев В. А., Неделькин В. И., Юферов Е. А.,
Ерж Б. В., Комарова Л. И., Бахмутов В. И., Цыряпкин В. А.*

Исследовано полиприсоединение ароматических диаминов с бис-малеинимидаами. Установлено, что фазовое состояние и термические свойства серосодержащих полиаминомалеинимидов зависят от способа их синтеза: в растворе образуются высокоплавкие кристаллические полиаминомалеинимиды, а в расплаве — аморфные олигомеры. Независимо от соотношения исходных смономеров все полиаминомалеинимиды, включая и высокомолекулярные линейные полимеры, термогидративны, и их структурирование происходит не только за счет реакций по двойным C=C-связям малеинимидных циклов, но и за счет раскрытия сукциниимидных циклов в полимерах аминогруппами с образованием алифатических амидных группировок.

Ранее нами были получены серосодержащие полииимида полиприсоединением дитиофенолов к бис-малеинимидам [1, 2].

В настоящей работе термогидративные серосодержащие полиаминомалеинимиды (ПАИ) получены полиприсоединением 4,4'-диаминодифенилсульфида (ДСДА) к N,N'-(4,4'-дифенилсульфид)-бис-малеинимиду (ДСБИ) и параллельно для сравнения на основе 4,4'-диаминодифенилметана (ДМДА) и N,N'-(4,4'-дифенилметан)-бис-малеинимида (ДМБИ). Несмотря на довольно широкое практическое применение ПАИ на основе ДМДА и ДМБИ [3, 4], сведения о самой реакции, а также о строении получаемых полимеров весьма ограничены [4–6]. Поэтому нам казалось целесообразным изучить влияние соотношения исходных мономеров и условий синтеза на строение и свойства образующихся ПАИ.

Взаимодействие ДМБИ с ДМДА проводили в различных соотношениях в расплаве при 120° в условиях, аналогичных промышленному синтезу соответствующего ПАИ, а ДСБИ и ДСДА при 180° вследствие более высокой температуры плавления серосодержащих мономеров. Результаты опытов приведены в таблице.

Полученные в расплаве продукты 1–6 (таблица) представляют собой аморфные (по данным рентгеноструктурного анализа) прозрачные стекла янтарного цвета, растворимые в диоксане, ТГФ, высококипящих органических растворителях, но не растворимые в ацетоне, спирте, эфире. Серосодержащие ПАИ (образцы 4 и 5) имеют несколько большую температуру размягчения и меньшую вязкость по сравнению с дифенилметаносодержащими. Меньшая вязкость серосодержащих ПАИ, несмотря на более высокую температуру синтеза, по-видимому, обусловлена пониженной нуклеофильностью ДСДА по сравнению с ДМДА [7]. По этой причине ПАИ, полученный с избытком ДСДА (полимер 6), имеет самую низкую температуру размягчения и вязкость, а также наибольшее содержание первичных аминогрупп, в то же время непрореагировавших исходных мономеров, по данным ГПХ, этот полимер не содержит.

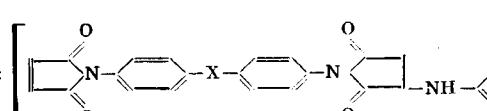
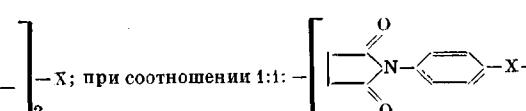
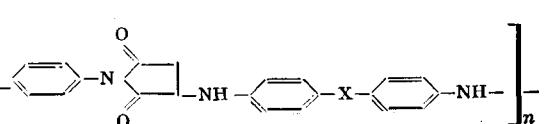
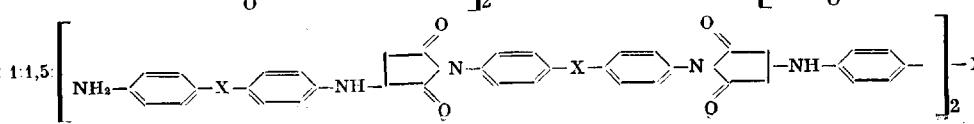
При синтезе ПАИ в растворе в диоксане выход полимеров понижается с увеличением относительной доли диамина и составляет для полимеров 7–9 (таблица) 99, 72 и 41% соответственно, что указывает на неполноту завершенности реакции при избытке диамина в данных условиях. Несмотря на меньшую вязкость, полимеры 7–9 размягчаются, согласно термомеханическим кривым, при 170–175° независимо от соот-

Свойства продуктов полиприсоединения ароматических диаминов к бис-малеинимидам (БМИ) в различных соотношениях

Полимер, №	Мостико-вая группа в БМИ	Мольное соотношение БМИ : ДА	Условия проведения синтеза			T° размягч	Время желатинизации * с	Вязкость ** дЛ/г	Содержание групп NH ₂ , %	Элементный состав *** (вычислено/найдено), %				Выход, %
			растворитель	T°	время, мин					C	H	S	N	
1	CH ₂	2 : 1	Расплав	120	15	85–90	182	0,046	2,62	72,21 71,78	4,59 4,57	—	9,19 8,94	~100
2	CH ₂	1 : 1	»	120	15	90–95	235	0,043	4,16	73,38 73,41	5,03 5,06	—	10,07 10,01	~100
3	CH ₂	1 : 1,5	»	120	15	95–100	380	0,044	4,67	74,65 74,42	4,76 5,36	—	10,75 10,51	~100
4	S	2 : 1	»	180	15	100–105	400	0,037	2,20	64,45 64,18	3,74 3,71	9,93 9,79	8,67 8,47	~100
5	S	1 : 1	»	180	15	105–110	285	0,035	3,33	64,86 63,05	4,05 4,07	10,81 10,97	9,45 9,10	~100
6	S	1 : 1,5	»	180	15	58–65	522	0,029	4,05	65,14 64,49	4,28 4,33	11,44 11,54	9,99 9,79	~100
7	S	2 : 1	Диоксан	60	120	175–180	126	0,031	1,20	64,45 63,87	3,74 3,07	9,93 8,90	8,67 7,47	99,4
8	S	1 : 1	»	0	120	160–165	80	0,029	1,19	64,86 64,09	4,05 3,62	10,81 9,43	9,45 7,60	72,3
9	S	1 : 1,5	»	60	120	170–175	81	0,023	2,77	65,14 64,11	4,28 3,56	11,44 8,97	9,99 7,45	40,9

* При 200°.

** 0,1 г на 10 мл ДМФ, 25°.

*** Вычислено на структурную формулу при соотношении 2:1:  -X-; при соотношении 1:1:  -X-
 и при соотношении 1:1,5:  -X-.

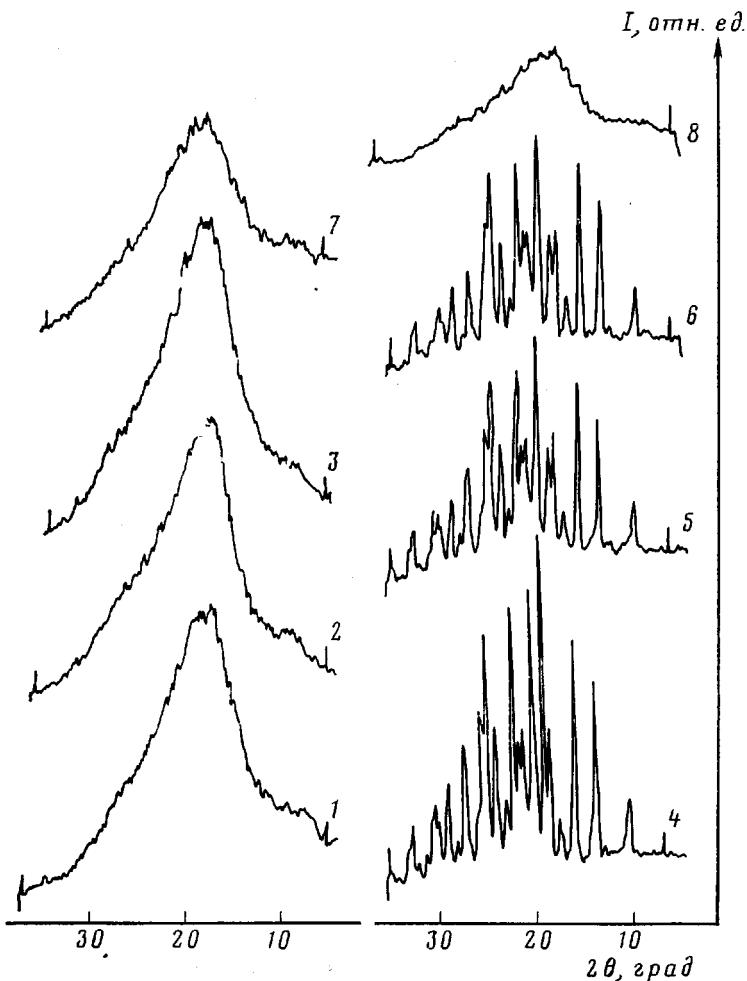


Рис. 1. Рентгенограммы ПАИ 1–7 (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице), 8 – переосажденный ПАИ 1 (таблица)

напоминания сомономеров, т. е. на $\sim 80^\circ$ выше по сравнению с ПАИ, полученными в расплаве. Это различие однородных по химическому строению полимеров обусловлено их фазовым состоянием. На рис. 1 приведены рентгенограммы серосодержащих ПАИ, из которых видно, что полимеры, полученные в растворе, кристалличны; в то же время наличие изгиба оснований пиков свидетельствует о наличии высокомолекулярной фракции (кривые 4–6); полимеры, синтезированные в расплаве, аморфны, о чем говорит один большой пик на рентгенограмме (кривые 1–3, 7, 8).

Для оценки фракционного состава ПАИ были исследованы методом ГПХ. На рис. 2 в области малых элюционных объемов виден пик небольшой площади, обусловленный наличием высокомолекулярной фракции ПАИ во всех образцах, причем наибольшая площадь этого пика, характеризующая массовую долю этой фракции, наблюдается у переосажденных серосодержащих ПАИ 7 и 8. У образца 9, полученного с избытком ДСДА, эта фракция почти отсутствует.

При синтезе в расплаве (полимеры 1 и 6) наибольший пик высокомолекулярной фракции наблюдается у полимеров, полученных с избытком БМИ (полимеры 1 и 4), что указывает, по-видимому, на участие в формировании полимера в данных условиях не только реакции полиприсоединения аминогруппы к БМИ, но и гомополимеризации двойных связей в БМИ и олигомерах.

Основную же массовую долю ПАИ составляют низкомолекулярные полимергомологи, выходящие на кривых ГПХ тремя пиками в области больших элюционных объемов, но правее контрольных пиков исходных мономеров. Присутствие этих трех пиков характерно для всех полученных в распласте образцов, и с изменением соотношения исходных мономеров их интенсивность изменяется незначительно.

Спектры ПМР высокого разрешения синтезированных ПАИ принципиально не отличаются друг от друга. Например, на рис. 3 приведен спектр ПМР серосодержащего ПАИ (полимер 4), из которого видно, что

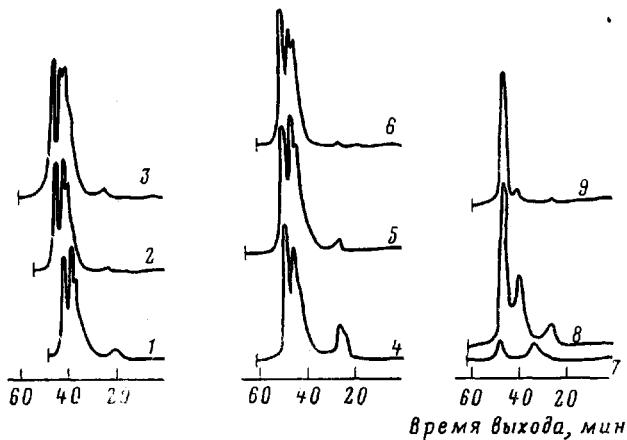
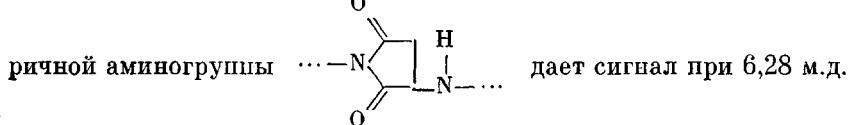


Рис. 2. Гель-хроматограммы ПАИ 1–9 (таблица)

протоны ароматических колец ПАИ дают сигнал в области 6,3–8,0 м.д. Протоны сукцинимидных циклов проявляются в спектре в виде АВХ-системы, при этом $\delta_{\text{HAB}}=2,72$ и $3,30$ м.д., $\delta_{\text{Hx}}=4,82$ м.д. от ГМДС, а константы I_{AB} , I_{Ax} и I_{Bx} равны 16,3, 8,9 и 5 Гц соответственно. Протон вто-



Поскольку исходные диамины и БМИ, по данным ГПХ, в ПАИ-4 отсутствуют, сигнал с $\delta=5,30$ м.д. можно отнести к протонам первичных аминогрупп олигомеров. Содержание NH_2 -групп в ПАИ, согласно результатам химического анализа, составляет 1,2–47 вес.% (таблица), что обусловлено, вероятно, неполным завершением реакции в данных условиях.

Подтверждением этому служит тот факт, что при взаимодействии эквимольных количеств ДСДА и ДСБИ в трикрезоле — растворителе, способствующем линейному полиприсоединению, вязкость полимера нарастает медленно (рис. 4) и достигает 1,08 дл/г только через 36 ч синтеза при 110°.

При изучении термических превращений ПАИ 1–9 (таблица) установлено, что все олигомеры независимо от соотношения сомономеров структурируются с образованием неплавких и нерастворимых продуктов при 150–250°. Например, образцы ПАИ, отверженные при 240° за 10 ч, содержат 95–98% гель-фракций и не размягчаются до температуры разложения (>500°) (согласно термомеханическим кривым). При этом время желатинизации ПАИ возрастает с увеличением относительной доли диамина, а серосодержащие ПАИ структурируются медленнее ди-фенилметансодержащих олигомеров, по-видимому, из-за меньшей нуклеофильности ДСДА [7].

Структурирование полимеров 3, 6 и 9 (таблица), полученных с избытком диамина, невозможно было объяснить из существующих пред-

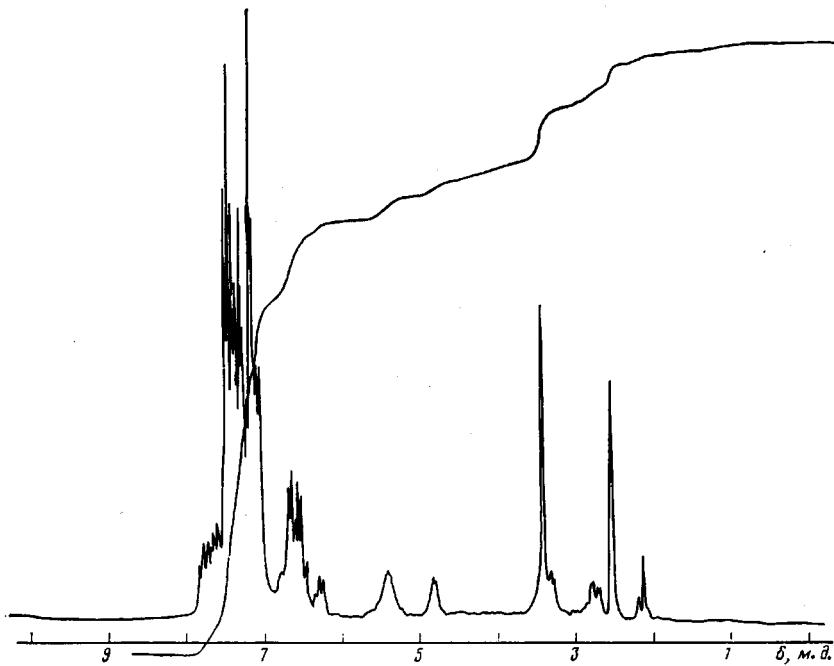


Рис. 3. Спектр ПМР серосодержащего ПАИ 4 (таблица)

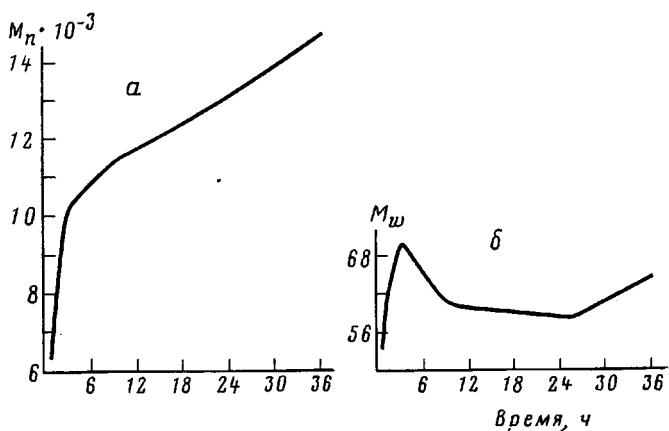


Рис. 4. Зависимость M_n (а) и M_w (б) серосодержащего ПАИ от продолжительности синтеза

ставлений о термопротивных свойствах ПАИ за счет раскрытия двойных связей в малеинимидных группировках [4, 8]. Этому также противоречит структурирование линейного высокомолекулярного ($\eta_{sp} = 1,08$ дL/g) ПАИ, который не содержит ненасыщенных связей, но отверждается при $\sim 200^\circ$.

Поэтому мы исследовали методом ИК-спектроскопии кинетику отверждения пленок ПАИ. При раскрытии двойных связей в малеинимидном цикле в ИК-спектре уменьшается интенсивность большого числа полос, характеризующих колебания этого цикла (625, 825, 940, 1030, 1065, 1150, 1435, 3100 cm^{-1}). Одновременно с этим происходит уменьшение полосы валентных колебаний NH_2 -групп (3480 cm^{-1}) и рост полосы 1185 cm^{-1} , обусловленной колебаниями образующегося сукцинимидного цикла. После завершения прогревания двойные связи оказываются проагировавшими не полностью, и после 200° еще остается 15–20% свободных малеинимидных циклов, что отмечалось и ранее [9].

В процессе отверждения обращает на себя внимание появление и рост полосы 1645 см^{-1} . Поскольку эта полоса растет не синхронно с ростом полосы 1185 см^{-1} (сукцинимидный цикл), то следует, что эта полоса вызвана появлением побочной структуры, отличной от структуры, образующейся в процессе основной реакции. Наиболее вероятно, что эта полоса может быть отнесена к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ амидной связи, которая образуется при взаимодействии сукцинимидного цикла в полимерах с аминогруппами. Для проверки этого предположения мы следили за изменениями ИК-спектров при прогревании линейного высо-

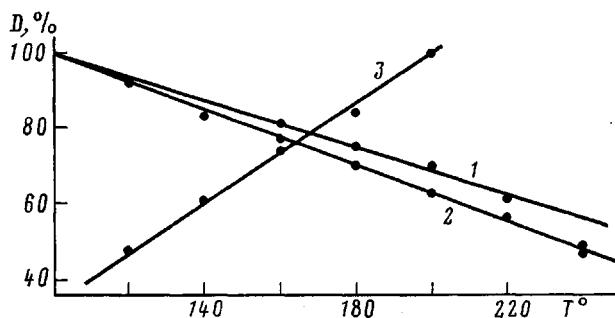
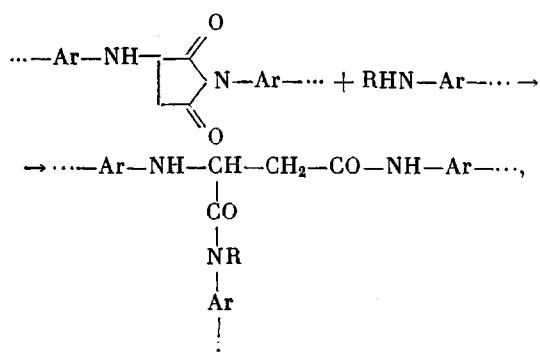
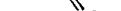


Рис. 5. Зависимость оптической плотности полос поглощения 1720 (1), 1185 (2) и 1645 см⁻¹ (3) от температуры (1, 2 — сукцинимидный цикл, 3 — C=O амидной группы)

комолекулярного серосодержащего ПАИ ($\eta_{sp}=1,08$ дL/g), который не содержит ненасыщенных связей но структурируется при нагревании (прогревание проводили аналогично олигомерным ПАИ). Отмечено, что в ИК-спектре убывают полосы 3360 (валентные колебания NH), 1600 (возможен вклад от поглощения, обусловленного деформационными колебаниями NH), 1720, 1395, 1185 и 650 см⁻¹ (колебания сукцинимидных циклов). Как видно из рис. 5, полосы имидного цикла убывают синхронно с увеличением интенсивности полосы 1645 см⁻¹; аналогичное изменение полос наблюдается и в олигомерных ПАИ. Вероятно, амидные связи при отверждении олигомерных и высокомолекулярных ПАИ образуются за счет нуклеофильного раскрытия сукцинимидных циклов в полимерах первичной или вторичной аминогруппой по схеме



тогда R=H или  , в результате чего происходит структури-

В случае алифатических диаминов раскрытие имидных циклов идет в мягких условиях и при использовании насыщенных БМИ приводит к образованию линейных полизамидов [40]. При отверждении же ПАИ

раскрытие имидных циклов с образованием алифатических цепочек и амидных связей — нежелательная реакция с точки зрения термостойкости полимеров. Возможно, по этой причине потери в весе синтезированных в расплаве ПАИ, по данным динамического ТГА на воздухе, возрастают с увеличением относительной доли диамина в исходной смеси мономеров и составляют при 350° 7–13% для полимеров 1–3 и 2–6% для серосодержащих ПАИ 4–6 (таблица).

В связи с изложенным представляется вероятным, что для «подавления» раскрытия имидных циклов и повышения тем самым термостойкости отверженных ПАИ целесообразно использование для синтеза полимеров диаминов с понижением нуклеофильностью, например с электроноакцепторным заместителем в ароматическом фрагменте или введение таких группировок непосредственно в полимер.

Таким образом, фазовое состояние и термические свойства серосодержащих ПАИ зависят от способа их синтеза: в растворе образуются высокоплавкие кристаллические ПАИ, а в расплаве — аморфные олигомеры.

Независимо от соотношения исходных сомономеров все ПАИ, включая и высокомолекулярные линейные полимеры, термодействивны, и их структурирование происходит не только за счет реакций по двойным С=С-связям имидных циклов, но и за счет раскрытия сукцинимидных циклов в полимерах аминогруппами с образованием алифатических амидных группировок.

ДСДА и ДМБИ получали по методикам работ [5, 11], т.пл. 107,5–108 и 157–158° соответственно (по лит. данным т.пл. 107–108 [11] и 157–158° [5]).

ДСБИ получали по аналогии с методикой работы [5], т.пл. 181–182°. Элементный состав: найдено, %: С 63,84; Н 3,55; Н 7,33; S 8,18. $C_{20}H_{12}N_2SO_4$. Вычислено, %: С 63,82; Н 3,21; Н 7,44; S 8,52.

Синтез ПАИ в расплаве при 120 или 180° проводили как в работе [12], а в растворе в трикрезоле и диоксане — аналогично методикам [5] и [13] соответственно.

Температуру размягчения ПАИ определяли из термомеханических кривых, снятых на таблетках диаметром 4,5 и высотой 2 мм. Скорость подъема температуры 1 град/мин.

Гель-фракцию определяли экстракцией кипящим диоксаном в аппарате Сокслета в течение 10 ч. Вязкость ПАИ измеряли в ДМФ при 25° (0,1 г полимера на 10 мл растворителя).

Рентгенограммы получали на приборе ДРОН-1 с $CuK\alpha$ -излучением. Содержание аминогрупп определяли методом дециметрического титрования HBr в ледяной уксусной кислоте [14].

Гель-хроматограммы ПАИ снимали в смеси N-метилпирролидон : ТГФ (1:3 по объему) на колонке 300×4 мм, наполненной стирогелем 39723 («Water's Associated INC»). Детектор — дифференциальный УФ-анализатор VD CSAV (ЧССР), $\lambda=254$ нм.

ПМР-спектры получены на спектрометре «Bruker WR-200SY» в растворе ДМСО-D₆, а ИК-спектры — на спектрофотометре UR-20 в пленках или таблетках с КBr.

Кинетику отверждения ПАИ изучали на пленках полимеров, нанесенных из раствора в ДМФ на призму из NaCl в интервале температур 100–250°. Спектры снимали через каждые 10° после 10 ч прогревания при выбранной температуре.

ТГА проводили на дериватографе МОМ (Венгрия) на воздухе, скорость нагревания 5 град/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 391.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 7, с. 499.
3. Киселев Б. А., Степина И. А., Даудова И. Ф., Тихонова Г. И., Егоров А. М., Ерж Б. В. Пласт. массы, 1979, № 4, с. 18.
4. Архипова И. А., Журбанов Б. А., Рафиков С. Р. Успехи химии, 1978, т. 47, № 4, с. 705.
5. Crivello J. V. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 6, p. 1185.
6. Хоменкова К. К., Легкова Т. И. В кн.: Новые полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1980, с. 147.
7. Пилипенко Т. И., Фирсова Л. И., Галат В. Ф., Червинский А. Ю., Лапицкий В. А. Укр. хим. ж., 1983, т. 49, № 2, с. 208.
8. Волков В. С., Долматов С. А., Юдина Л. В., Левшанов В. С., Маринюк Л. И., Шолохова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 346.
9. Чубарова М. А. Пласт. массы, 1980, № 2, с. 17.
10. Gherasim M. G., Zugravescu I. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 12, p. 985.
11. Moore M. L., Johnson T. B. J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, № 7, p. 1287.

12. Holub F. F., Pauze D. R. Pat. 3738969 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1971, v. 74, № 8, p. 32350h.
13. Grivello J. V. Pat. 3740378 (USA).—Printed in Chem. Abstrs., 1972, v. 76, № 12, p. 60290y.
14. Крещков А. П., Быкова Л. Н., Познер И. Д. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 1, с. 99.

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

Поступила в редакцию
11.IV.1983

Кемеровское научно-производственное
объединение «Карболит»

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THERMOREACTIVE POLYAMINOMALEIMIDES

Sergeev V. A., Nedel'kin V. I., Yuferov Ye. A., Yerzh B. V.,
Komarova L. I., Bakhmutov V. I., Tsryapkin V. A.

Summary

Polyaddition of aromatic diamines with *bis*-maleimides has been studied. The phase state and thermal properties of sulfur-containing polyaminomaleimides are shown to depend on the method of their synthesis: in solution high-melting crystalline polyaminomaleimides are formed, in melt amorphous oligomers are formed. Independently on the ratio of initial comonomers all polyaminomaleimides, including the high-molecular linear polymers, are thermoreactive. The structurization of polymers proceeds not only as a result of reactions of double C=C bonds of maleimide cycles, but also as a result of opening of succinimide cycles in polymers by amine groups with formation of aliphatic amide fragments.