

УДК 541.64:542.952.547.462

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИ-БИС-МАЛЕИМИДА НА МАТРИЦЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА

© 1993 г. Д. М. Могнонов, К. Е. Батлаев, А. А. Изыннеев

Бурятский институт естественных наук Сибирского отделения Российской академии наук
670042 Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Поступила в редакцию 08.07.92 г.

Из совместных растворов олигоамино-бис-малеимида и полибензимидазола в ДМФА отливали на стеклянной поверхности пленки, которые затем подвергали термообработке в растянутом состоянии при 180 - 200°C в течение 8 - 12 ч. Результаты физико-механических, термических испытаний полученных пленочных материалов свидетельствуют о хорошей совместимости олигоамино-бис-малеимида с линейным полибензимидазолом.

Противоречие между возросшими эксплуатационными требованиями к полимерным материалам и возможностью их переработки стимулировало разработку новых технологических принципов, основанных на использовании легкоплавких олигомеров, способных превращаться в высокополимеры в процессе формования изделий.

Такими соединениями являются низкоплавкие олигоамино-бис-малеимиды (ОАМИ), получаемые миграционной сополимеризацией N,N'-бис-малеimidов с диаминами [1 - 3], доступные в некоторых странах в промышленных масштабах [4].

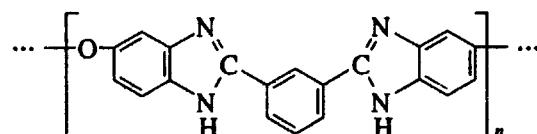
ОАМИ растворимы в органических растворителях, обладают хорошими адгезионными свойствами и являются высококачественными связующими для слоистых пластиков. Особый интерес представляют композиции ОАМИ с линейными азотсодержащими полигетероариленами, причем в ряде случаев ОАМИ могут служить "временными пластификаторами". После отверждения таких композиций возможно образование системы линейный полимер в сетке трехмерной структуры. При этом может быть достигнут комплекс свойств, который трудно реализовать при использовании отдельных полимерных ингредиентов.

Настоящая работа посвящена получению нового типа композиционных материалов типа полу-ВПС путем структурирования ОАМИ в матрице линейного ароматического полибензимидазола и предварительной оценке образующихся полимерных систем.

В качестве ненасыщенного олигомера был взят ОАМИ, полученный на основе N,N'- (4,4'-дифенилметан)-бис-малеимида и 4,4'-диаминодифенилметана при соотношении 4:1, производства НПО "КАРБОЛИТ" (ТУ 09-06-173-73).

Полимерной матрицей служил ароматический полибензимидазол (ПБИ) на основе 3,3', 4,4'-диаминодифенилоксида и дифенилизофталата с η_{1g}

раствора полимера (0.05 г полимера в 10 мл ДМФА) 0.60 дЛ/г.



Из совместных растворов ОАМИ и ПБИ в ДМФА отливали на стеклянной поверхности пленки, которые затем высушивали при 80°C/ 0.4 кПа.

Полученную аморфную, прозрачную, темно-красную пленку подвергали термообработке в растянутом состоянии при 180 - 200°C в течение 8 - 12 ч.

Оказалось, что ОАМИ хорошо совмещается с линейным ПБИ даже при массовом их соотношении 0.5:1.0. На это указывают данные рентгеноструктурного анализа. Не удалось обнаружить гетерогенности системы также при большем увеличении в фазово-контрастном микроскопе. Наряду с полимеризацией ОАМИ на матрице линейного ПБИ с образованием структур типа полу-ВПС, вероятно, также межмолекулярное взаимодействие ненасыщенных групп ОАМИ с вторичными аминогруппами бензазольного цикла.

Согласно данным ДТА, экзотермический эффект полимеризации ОАМИ наблюдается при 200 - 220°C, а выход гель-фракции при $190 \pm 0.5^\circ\text{C}$ в течение 120 мин составляет 85 - 90% [5]. При введении ОАМИ в матрицу ПБИ и последующей термообработке полученной пленки наблюдается потеря растворимости в ДМФА, хорошо растворяющем исходные компоненты системы, а также прогретую в аналогичных условиях пленку чистого ПБИ. Отмечено также, что при экстракции этим растворителем в аппарате Сокслета пленки, содержащей 30 мас. % ОАМИ, в раствор переходит значительно большее количество полимера в сравнении с исходным ПБИ, а нерастворимый остаток

Таблица 1. Механические и электрические свойства пленок

Содержание ОАМИ в композиции с ПБИ, мас.%	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta \times 10^3$	Диэлектрическая проницаемость	$\rho_v \times 10^{-14}$, Ом/см	Электрическая прочность, кВ/м
0	55 - 60	6 - 8	2.4	4.5	1.0	260
20	75 - 80	6 - 8	3.0	4.8	1.2	260
30	80 - 88	6 - 8	-	-	-	-
50	85 - 90	6 - 8	2.5	5.1	1.01	250

представляет сшитый, трехмерный продукт в количестве 65 - 70 мас. % от исходного ОАМИ. На первый взгляд, это обстоятельство свидетельствует о неполном завершении процесса полимеризации ОАМИ, однако в ИК-спектре выделенного из растворителя продукта экстракции наблюдается поглощение при 1690 (с) и 1760 (сл) cm^{-1} , отсутствующее в спектре исходного ПБИ (рис. 1). В то же время поглощение карбонильных групп пятичленного малеимидного цикла, сопряженного с двойной углерод-углеродной связью (у исходного неотверженного ОАМИ), отмечено при 1700 (с) и

1780 (сл) cm^{-1} . Сдвиг поглощения ($\Delta\nu = 20 \text{ cm}^{-1}$) в низкочастотную область, видимо, обусловлен образованием менее напряженного сукцинимидного цикла, что указывает на реакцию нуклеофильного присоединения вторичных NH-групп бензимидазольного цикла по кратным углерод-углеродным связям [6] с образованием привитого, растворимого сopolимера.

Кроме того, образование незначительного количества привитого сopolимера наряду с полимеризацией ОАМИ подтверждается тем, что при обработке диоксаном, хорошо растворяющим ОАМИ, но не растворяющим ПБИ, из исходной непрогретой пленки ОАМИ вымывается полностью, тогда как выделенный из растворителя продукт экстракции отверженной пленки не изменяет массы даже при обработке горячим диоксаном.

В соответствии с принятой классификацией [7], полученный материал можно охарактеризовать как полу-ВПС типа $[m_1P_1][m_2P_2] \cdot (C_1C_{1,3})$, т.е. два полимера, синтезированные раздельно, смешивали и затем один из них подвергали сшиванию. При этом наблюдается образование незначительного количества привитого сopolимера. В таких условиях поперечные связи должны оказывать большое влияние на морфологию полу-ВПС и, как следствие, на их механические свойства. Привитые цепи благоприятно влияют на свойства полученных материалов, что видно из табл. 1.

Результаты механических испытаний полученных пленочных материалов свидетельствуют о повышении разрушающего напряжения при растяжении σ_p в сравнении с пленкой чистого ПБИ. Лучшие результаты были достигнуты при содержании ОАМИ 50 мас. %, жесткость материала при этом не увеличивается, так как относительное удлинение при разрыве ϵ_p не понижается. Электрические свойства полученных пленок – на уровне чистого ПБИ.

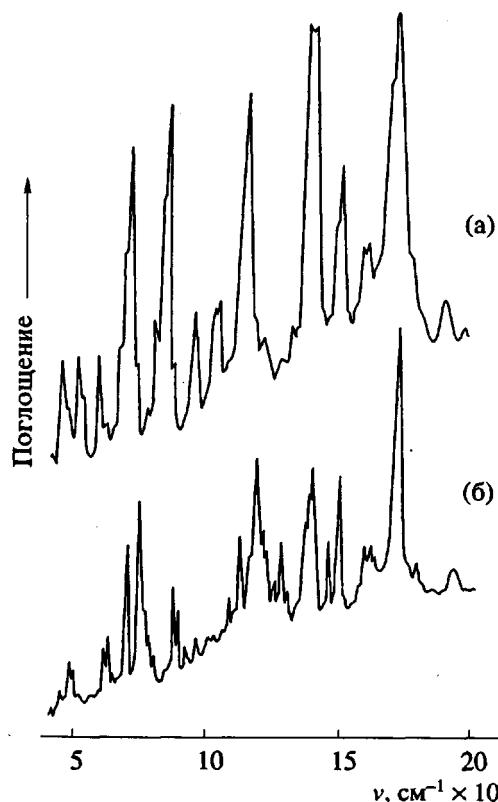


Рис. 1. ИК-спектры привитого сopolимера ПБМИ и ПБИ после экстракции (а) и исходного ПБМИ (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grivello J.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1976. V. 14. P. 159.
2. Stenzenberger H. // *Kautsch and Gummi.* 1976. V. 29. N. 8. P. 477.
3. Могнолов Д.М., Раднаева Л.Д., Базарон Л.У., Ерж Б.В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 28. № 1. С. 26.
4. Millet M. // *Chim. actual.* 1973. N. 1585. P. 33.
5. Могнолов Д.М., Цыреннимаев В.Ж., Раднаева Л.Д., Ерж Б.В. // Поликонденсационные процессы и полимеры: Межвуз. сб. Нальчик, 1983. С. 34.
6. Mognonov D.M., Varga J., Radnaeva L.D., Erzh B.V., Tsyrennimaev V.Z. // *Periodica Polytechnica. Chemical Engineering.* 1985. V. 29. N. 3. P. 147.
7. Томас Д., Сперлинг Л. // *Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 5.*

Polymerization of Polybismaleimide in the Matrix of Linear Polybenzimidazole

D. M. Mognonov, K. E. Batlaev, and A. A. Izyneev

*Buryat Institute of Natural Sciences, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Ul. Sakh'yanovoi, 6, Ulan-Ude, 670042 Russia*

Abstract – Oligo(aminobismaleimide)-polybenzimidazole mixtures were cast into films on glassy supports by using DMF solutions. The films were then subjected to thermal treatment in stretched state at 180 - 200°C for 8 - 12 hours. The physical, mechanical, and thermal properties of the films showed an acceptable compatibility of oligo(aminobismaleimide) and linear polybenzimidazole.