

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И КАРДОВЫХ ПОЛИИМИДОВ¹

© 1995 г. Я. С. Выгодский, Л. И. Комарова, Ю. В. Антипов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейanova Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 28.02.94 г.

Изучено взаимодействие эпоксидных олигомеров на основе диэтиленгликоля, 4,4'-дигидроксицифенил-2,2-пропана, 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана и *m*-аминобензойной кислоты с кардовым ПИ на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона. Установлен эффект отверждения эпоксидов ПИ при температурах выше 190°C. Показано, что модификация эпоксидов ПИ способствует получению полимерных материалов с хорошими термическими, прочностными и электроизоляционными характеристиками. Исследовано поведение в присутствии эпоксидов соединений, моделирующих структуру основной цепи ПИ, таких как N-фенилфталимид и N-фенилфтализоимид.

Одной из новых, весьма необычных реакций α -окисных соединений является внедрение оксированного цикла по различным гетеросвязям (сложногифирным, амидным и т.п.) [1 - 9]. Эта реакция открывает перспективу создания новых теплостойких полимерных систем взаимной модификацией эпоксидных соединений и полимеров, содержащих гетеросвязи. В последнее время в литературе (преимущественно патентной) появились сведения о модификации эпоксидов олигоимидами и полииimidами [10 - 13]. Отверждение эпоксиимидных композиций проводят традиционным способом с помощью ангидридов карбоновых кислот [13]. Для модификации используют также олигоимиды и ПИ, содержащие концевые карбоксильные, аминные и ангидридные группы, по которым они способны вступать в реакции с эпоксидными соединениями, вызывая их отверждение [14, 15]. В полимерные композиции на основе олигоэпоксидов и ПИ вводят и такие отвердители, как амины. При этом не исключается возможность химического взаимодействия аминов с ПИ с образованием новых структур с реакционноспособными концевыми группами, которые в свою очередь вступают в реакцию с олигоэпоксидами, способствуя их отверждению [16, 17].

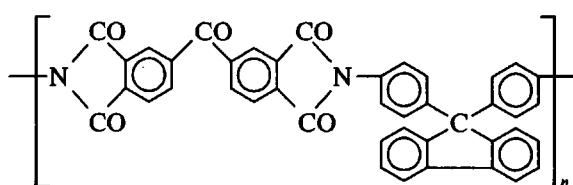
Следует отметить, что имидный и особенно изоимидный цикл, часто содержащийся в ПИ, активны в различных химических реакциях. Это позволило предположить возможность взаимодействия их с оксированым циклом эпоксидов, в результате которого при использовании соответ-

ствующих полимеров достигалось бы не только отверждение эпоксидов, но и формирование полимерных систем нового типа. Поэтому представляло интерес изучение возможности создания новых полимеров или композиций, содержащих олигоэпоксиды и ПИ.

Постановка подобного исследования была целесообразна как с позиций модификации свойств эпоксидных материалов, так и с целью расширения возможностей применения новых ароматических термостойких полимеров, переработка которых из расплава затруднена в значительной степени из-за их высоких температур размягчения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическую модификацию олигоэпоксидов кардовыми ПИ изучали на примере ПИ на основе анилинфлуорена и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона (**ПИР-1**)



Хорошая растворимость такого полимера в различных органических растворителях обуславливает легкое формование материалов на его основе и хорошее совмещение с эпоксидами. При этом карбонильные кетогруппы в остатках кислотного компонента полимера активируют имидный цикл в различных реакциях, что может быть

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18044).

существенно для реализации реакции ПИ с эпоксидом по оксирановому циклу.

В качестве эпоксидных компонентов были выбраны олигомеры глицидиловых производных диэтиленгликоля (ДЭГ), 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана (ЭД-20), бис-(4-амино-3-хлорфенил)метана (ЭХД), *m*-аминобензойной кислоты (УП-682) (табл. 1). Такой выбор эпоксидных олигомеров базировался на следующих предпосыпках: ДЭГ относится к числу эпоксидов со сравнительно более высокой реакционной способностью в различных реакциях; ЭД-20 представляет собой один из наиболее распространенных промышленных олигомеров, широко используемых во многих отраслях техники; ЭХД и УП-682 – эпоксидные олигомеры с повышенной теплостойкостью. Указанные олигомеры различаются и по типу присоединения глицидильных групп: они являются производными гликолов, бисфенолов, ароматических диаминов и аминокарбоновых кислот соответственно.

Взаимодействие ПИ с олигозепоксидами находит свое отражение в изменении физических свойств смесей после термообработки. При 150 - 170°C ПИ полностью растворяется в эпоксидах. Реакционная смесь представляет собой однородную, прозрачную, эластичную массу желтого цвета, в которой при указанных температурах начинается взаимодействие компонентов. Гетерогенные вначале смеси образуют твердые однородные монолиты, прозрачные, окрашенные в коричневый цвет, при 220°C за 6 ч – для смесей с эпоксидами ДЭГ и ЭД-20, и при 190°C за 6 ч – для смесей с ЭХД и УП-682. После нагревания в этих условиях системы утрачивают раствор-

имость в хлороформе, тетрахлорэтане, набухая в *m*-крезоле и ДМФА при нагревании. В таких условиях достигается наибольшая степень отверждения композиций с содержанием ПИР-1 в смеси 30 мас. ч. (содержание эпоксиолигомера при этом составляло 100 мас. ч.). Выход гель-фракции равен 92% для ДЭГ, 88% для ЭД-20, 99% для ЭХД, 100% для УП-682. Увеличение температуры и продолжительности прогревания не оказывает заметного влияния на степень отверждения.

Существенно меняется и вид термомеханических кривых после термообработки смесей ПИР-1 с олигозепоксидами (рис. 1). Если до прогревания смеси размягчаются ниже температуры 100°C, то после прогревания температуры начала течения тех же композиций превышают 250 - 300°, причем 100%-ная деформация не достигается даже при температуре 600°C, соответствующей температуре их разложения.

Термомеханические кривые этих композиций были сняты также на пленках. Из рис. 2 видно, что пленки мало деформируются до 200°C и размягчение полимеров начинается при 260°C.

Согласно данным динамического термогравиметрического анализа на воздухе, эти сшитые полимидаэпоксидные системы характеризуются более высокой термостойкостью по сравнению с эпоксидными полимерами, отверженными таким традиционным аминным отвердителем, как *m*-фенилендиамин. Уменьшение массы продукта взаимодействия эпоксидного олигомера ЭД-20 и полимида ПИР-1 начинается на воздухе при 350°C в отличие от 200°C для ЭД-20, отверженной *m*-фенилендиамином (рис. 3).

Таблица 1. Эпоксиоединения, использованные в реакции с имидами

Марка эпоксида	Формула основного компонента	Содержание эпоксигрупп, %
ДЭГ		27 - 29
ЭД-20		20 - 22
ЭХД		25 - 28
УП-682		35 - 40
ФГЭ		28.7

Все перечисленные факты свидетельствуют о химическом взаимодействии между ПИР-1 и эпоксидными олигомерами. На то же указывают и следующие изменения в ИК-спектрах, наблюдаемые после термообработки образцов смесей полимеров: исчезновение полос, обусловленных колебаниями оксиранового кольца эпоксиолигомеров; уширение полос в ИК-спектрах прогретых смесей; наличие новых полос, отсутствующих в спектрах исходных компонентов, прогретых отдельно друг от друга в идентичных условиях.

Учитывая высокую реакционную способность оксиранового цикла и высокую активность имидного, и особенно изоимидного цикла, можно было предположить, что взаимодействие олигоз-поксидов с ПИ протекает не только обычным образом, т.е. по концевым функциональным группам (аминным, ангидридным или карбоксильным), но и затрагивает гетеросвязи (гетероцикл) основной цепи полимеров. Такое же предположение следует из приведенного выше рассмотрения свойств отверженных композиций, а именно из сочетания термомеханических характеристик и термостойкости отверженных образцов с высоким выходом гель-фракции, отнесенным не только к сумме компонентов композиции, но и к эпоксидному компоненту, при невысоком содержании концевых групп ПИ, характеризующегося высокой ММ ($M = 10^5$; $[\eta] = 1.2 \text{ дL/g}$ в ДМФА).

Ввиду того что при нагревании смеси ПИ с олигоэпоксидами изменения в ИК-спектре трудно идентифицировать без дополнительных исследований индивидуальных соединений, моделирующих структуру основной цепи или дефектных звеньев ПИ, нами было проведено изучение такого взаимодействия на модельных системах.

Исследование возможного взаимодействия оксиранового цикла с имидным было начато с системы эпоксидный олигомер ЭД-20 и N-фенилфталимида. Анализ ИК-спектров смесей указанных веществ до и после прогревания при 250°C в течение 7 ч показал, что эпоксидный олигомер в этих условиях не вступает в химическое взаимодействие с N-фенилфталимидом. После нагревания указанной смеси из реакционной массы было выделено кристаллическое вещество, по элементному анализу, температуре плавления и ИК-спектру идентичное исходному имиду. При этом на основании анализа ИК-спектра эпоксида, выделенного после прогревания смеси (резкое уменьшение содержания эпоксидных групп ($865, 915, 3010, 3060 \text{ cm}^{-1}$), повышение количества гидроксильных групп (3400 cm^{-1}) и простых эфирных связей ($1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$)), можно сделать вывод о полимеризации эпоксида в данных условиях. Об этом также свидетельствует тот факт, что после такой термообработки в присутствии имида эпоксидный олигомер утрачивает растворимость в ацетоне.

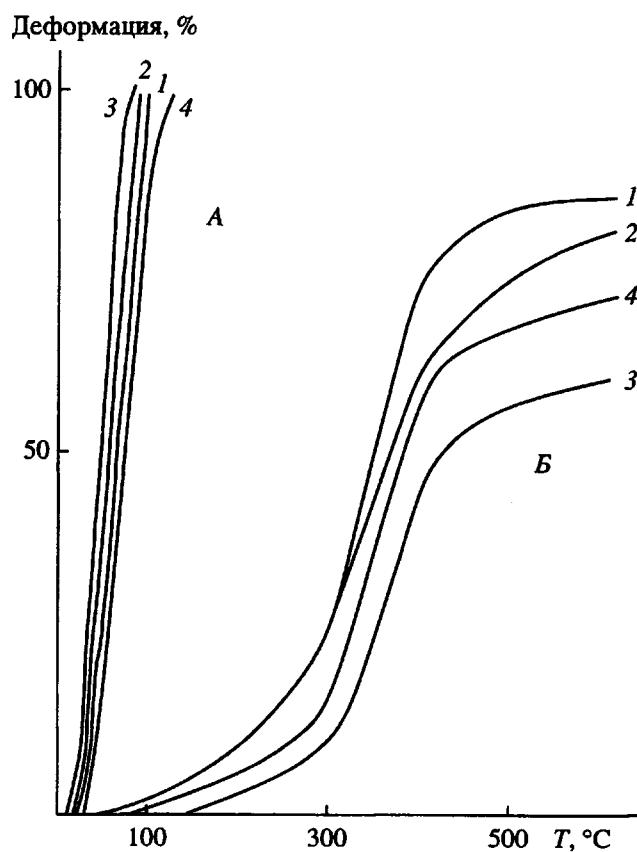


Рис. 1. Термомеханические кривые композиций полимида ПИР-1 (30 мас. ч.) с эпоксидными олигомерами ДЭГ (1), ЭД-20 (2), ЭХД (3) и УП-682 (100 мас. ч.) (4). А – до прогревания, Б – после прогревания в течение 6 ч при 220°C (1, 2) и 190°C (3, 4).

Таким образом, пятичленный имидный цикл фталимида не испытывает изменений при нагревании с циклическими окисями вплоть до 250°C .

Можно было бы полагать, что активность имидного цикла удастся увеличить введением в N-фенилфталимид заместителей в остатке как кислотного, так и аминного компонента. Известно, что реакционная способность имидного цикла в различных ионных реакциях (щелочной или кислотный гидролиз) [18, 19] может быть существенно увеличена введением в имиды сильных электроноакцепторных нитрогрупп, повышающих электрофильтельность карбонильного атома углерода. Представлялось целесообразным выяснить возможность такого способа активации имидного цикла в реакции с эпоксидами. Следует иметь в виду, что среди большого круга ПИ полимеры с электроноакцепторными группами на основе пиromеллитовой и бензофенонететракарбоновой кислот относятся к числу наиболее распространенных. Оценка устойчивости имидного цикла в соответствующих имидах с нитрозаместителями могла быть полезна для прогнозирования

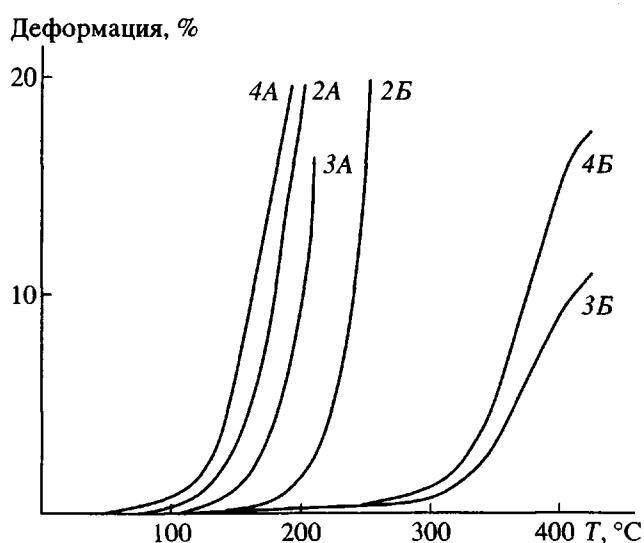


Рис. 2. Термомеханические кривые образцов 2 - 4 (рис. 1) в условиях одноосного нагружения пленки на основе полииамида ПИР-1 (30 мас. ч.) и эпоксиолигомеров.

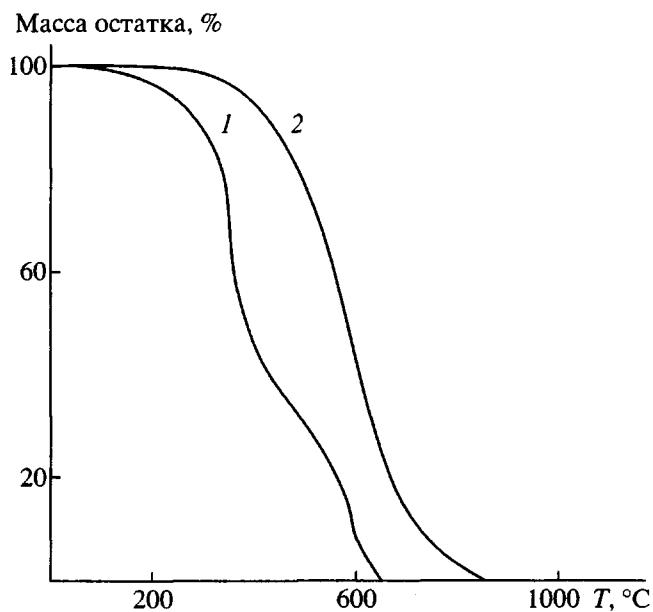


Рис. 3. Кривые динамического термогравиметрического анализа продуктов взаимодействия эпоксидного олигомера ЭД-20 с *m*-фенилдиамином (соотношение олигомер : диамин = 1 : 0.5 моли) (1) и с полииамидом ПИР-1 (100 мас. ч. олигомера и 30 мас. ч. ПИ) при 200°C в течение 8.5 ч на воздухе (2) (скорость подъема температуры 5 град/мин).

соответствующих реакций в ПИ указанных выше тетракарбоновых кислот.

С этой целью нами в модельных реакциях были использованы имиды с нитрогруппами в ос-

татках как кислотного, так и аминного компонента: N-фенил-4-нитрофталимид, N-(4'-нитрофенил)фталимид и N-(4'-нитрофенил)-4-нитрофталимид. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что при нагревании этих нитроимидов с эпоксидами (ФГЭ, ДЭГ, ЭД-20) в запаянных ампулах в атмосфере инертного газа при различных соотношениях исходных веществ в интервале 180 - 270°C с добавлением в ряде случаев trimetilbenzilammoniumchlorida и бензоата натрия [3, 7] имидный цикл остается практически неизмененным, тогда как нитрогруппы восстанавливаются до аминогрупп [20].

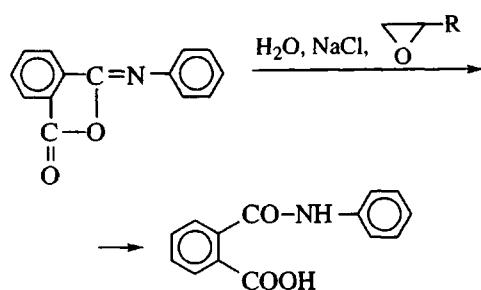
Учитывая, что имидный цикл в различных ароматических имидах практически не меняется при нагревании имидов с эпоксидами, и ввиду того, что в ПИ наряду с нормальными имидными могут содержаться изоимидные группы, активные в различных химических реакциях, нами была исследована также модельная реакция N-фенилфталоизоимида с фенилглицидиловым эфиром и эпоксиолигомерами (ЭД-20 и ДЭГ).

За ходом реакции следили по изменениям в ИК-спектрах смесей. Оказалось, что из исследованных эпоксидов наиболее сильно влияет на изоимид ДЭГ. Уже при перетирании смеси изоимида и ДЭГ в ступке при комнатной температуре на воздухе отмечена количественная изомеризация его в имид. При замене ДЭГ на другой эпоксидный олигомер ЭД-20 такая изомеризация протекает медленнее. Для полной изомеризации изоимида в имид необходима выдержка в течение 72 ч при комнатной температуре. В атмосфере сухого аргона изомеризация протекает значительно медленнее. Полная изомеризация в смеси с эпоксидом ДЭГ наблюдается лишь при 150°C за 5 ч нагревания. При температурах 50 - 150°C на стадиях перехода от изоимида к имиду образуются промежуточные продукты. В ИК-спектрах наряду с убыванием полос, принадлежащих изоимиду, и появлением полос, относящихся к имиду, появляются полоса 3480 cm^{-1} и поглощение в виде широкой полосы с большим числом максимумов в области 3000 - 3300 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям групп OH и NH. В области карбонильного поглощения появляются полоса 1725 cm^{-1} с большой относительной полушириной (40 cm^{-1}) и полосы 1668, 1630 и 1545 cm^{-1} . Появление этих полос свидетельствует о раскрытии изоимидного цикла и образовании новых структур – имидных, амидных, сложноэфирных, кислотных.

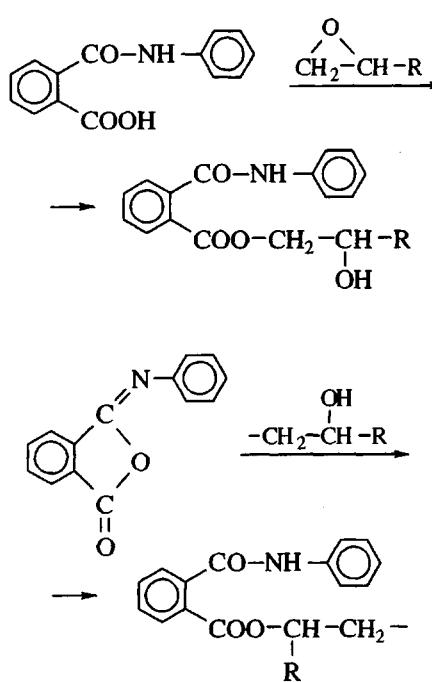
Продукт, полученный при нагревании фталоизоимида с эпоксидным олигомером ДЭГ при 150°C в течение 5 ч, был подвергнут фракционированию на колонке с силикагелем с ацетоном в качестве элюента. В результате фракционирования были выделены амидокислота (продукт

гидролиза N-фенилфталоизомида), N-фенилфталимид и эпоксиолигомеры с различной степенью конверсии эпоксидных групп. На основании приведенных данных можно предположить, что изомеризация изофталанила в обычный имид в присутствии эпоксидов протекает в результате следующих последовательно-параллельных реакций.

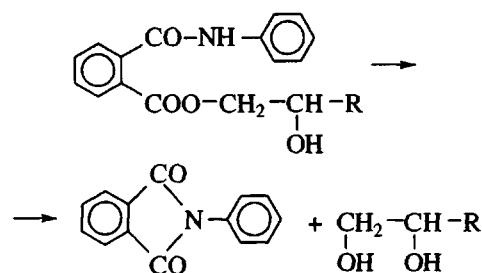
1. Гидролиз фталоизомида атмосферной влагой в присутствии солей и эпоксиолигомеров



2. Реакция карбоксильной группы амидокислоты с оксирановым циклом, а также реакция изоимида с гидроксильными группами эпоксидного олигомерса, приводящие к образованию сложноэфирных групп



3. Циклизация полученного эфира амидокислоты с замыканием в нормальный имидный цикл за счет повышенной нуклеофильности амидного азота эфира амидокислоты по сравнению с ней самой



Было также установлено, что в присутствии солей KBr и NaCl, из которых изготовлены пластины, используемые при исследованиях методом ИК-спектроскопии, изомеризация изофталанила в обычный фталимид под действием эпоксидных групп протекает быстрее. Это может быть обусловлено катализитическим влиянием таких ионных солей и их высокой гигроскопичностью. При использовании пластинок из CaF₂ такого явления не наблюдалось.

Таким образом, результаты изучения показали, что имидный цикл практически не изменяется под действием эпоксидов при нагревании вплоть до 250°C, т.е. он оказался более устойчивым, чем сложноэфирные или амидные связи. Более устойчив он к воздействию оксиранового цикла по сравнению с такими азотсодержащими гетероциклическими, как 1,3,4-оксадиазольные, бензоксазольные и изоциануратные. В этом отношении полученные результаты представляются весьма неожиданными, так как известно, что последние гетероциклы значительно стабильнее к действию различных анионов и катионов и нейтральной воды, чем имидные циклы. (Последнее обстоятельство предопределяет меньшую химическую стойкость ПИ по сравнению с другими полигетероариленами [21].)

С другой стороны, изучение взаимодействия эпоксиолигомеров с модельными соединениями: нитроимидами и фталоизомидом – еще раз показало необычную активность оксиранового цикла при взаимодействии с полярными гетеросвязями. Устойчивость имидного цикла может быть и обманчивой. Возможно, что в результате действия оксирана на имид образуются структуры (амидокислотные и амидоэфирные), которые вновь циклизуются с образованием тех же имидов. Полученные данные свидетельствуют о том, что имидный цикл, возможно, и не является совершенно инертным к оксирановому циклу. Такая реакция легче проявляется на полимерных системах, более чувствительных к чрезвычайно малым качественным изменениям в структуре, чем в низкомолекулярных соединениях. Так, хорошо известно, что реакции ветвления и сшивания полимеров легко фиксируются даже при

протекании на незначительную глубину по изменению растворимости, молекулярно-массовых характеристик полимеров, температуре стеклования или размягчения, что и реализуется при нагревании ПИ с олигоэпоксидами.

Установленная в настоящей работе возможность химической модификации эпоксидных олигомеров карбовыми ПИ открыла перспективу создания на их основе новых полимерных систем. Покрытия по стали, полученные на основе ком-

позиций ПИ ПИР-1 и олигоэпоксидов ЭД-20, ЭХД, УП-682, были подвергнуты испытаниям на эластичность и прочность при ударе (табл. 2). Полученные результаты показывают, что лучшую эластичность (до 3.4 мм) проявляют покрытия на основе ПИР-1 с ЭД-20 и с УП-682. Прочность покрытий при ударе практически не зависит от марки эпоксидного компонента и равна 45 - 50 и 2.5 Н см для прямого и обратного ударов соответственно. Исключение составляют покрытия на основе

Таблица 2. Свойства покрытий по стали на основе эпоксидных олигомеров и полиимида ПИР-1

Состав покрытия	Количество эпоксидного олигомера на 100 мас. ч. ПИ, мас. ч.	Режим отверждения		Толщина пленки, мкм	Эластичность, мм	Прочность, Н см	
		T, °C	время, ч			при прямом ударе	при обратном ударе
ПИР-1 + ЭД-20	100	220	6	40	3.0	50	2.5
ПИР-1 + ЭД-20	30	220	6	35	1.5	45	2.5
ПИР-1 + ЭХД	100	190	6	40	0.7	50	2.5
ПИР-1 + ЭХД	30	190	6	40	0.8	40	2.5
ПИР-1 + УП-682	100	190	6	30	1.7	45	5.0
ПИР-1 + УП-682	30	190	6	35	3.4	50	8.0
ЭД-20 + диэтилентриамин*	-	25	20	60	-	25	10.0

* Массовое соотношение компонентов в композиции 100 : 10.

Таблица 3. Электроизоляционные показатели полииимидаэпоксидных покрытий по стали марки 08КП при различных температурах

Композиция*	Частота, кГц	Тангенс угла диэлектрических потерь				Диэлектрическая проницаемость				Удельное объемное сопротивление, Ом м			
		20°C	100°C	150°C	200°C	20°C	100°C	150°C	200°C	20°C	100°C	150°C	200°C
I	300	0.014	0.006	0.007	0.012	3.32	-	-	3.50	4.9×10^{12}	6.3×10^{10}	5.4×10^{10}	4.9×10^9
	5	0.005	0.025	0.040	0.045	3.35	-	-	3.60				
	0.5	0.006	0.060	0.080	0.090	3.42	-	-	3.80				
II	300	0.013	0.013	0.020	0.025	2.90	-	-	2.80	4.0×10^{11}	1.9×10^{10}	2.2×10^9	1.7×10^9
	5	0.006	0.025	0.040	0.060	2.97	-	-	3.00				
	0.5	0.007	0.095	0.100	0.130	3.01	-	-	3.30				
III	300	0.005	0.007	0.040	0.030	3.07	-	-	3.12	9.7×10^{11}	3.3×10^{11}	2.4×10^{10}	1.1×10^{10}
	5	0.002	0.018	0.060	0.075	3.11	-	-	3.42				
	0.5	0.003	0.120	0.142	0.148	3.13	-	-	3.60				

* I – полиимид ПИР-1 + ЭХД, II – полиимид ПИР-1 + УП-682, III – полиимид ПИР-1 + ЭД-20; массовое соотношение ПИР-1 : эпоксид = 100 : 30.

УП-682 и ПИР-1; их прочность при обратном ударе достигает 8 Н см.

Исследованные композиции, как можно видеть из табл. 3, обладают хорошими электроизоляционными характеристиками в широком интервале температур.

Были определены защитные свойства (стойкость к воздействию воды) покрытий на основе эпоксидных олигомеров ЭД-20, ЭХД, УП-682 и ПИ ПИР-1. Покрытия по стали и алюминиевому сплаву были выдержаны в воде в течение 240 ч. После выдержки в этих условиях визуально было оценено состояние покрытий: цвет и блеск покрытий не изменился, дузырей и отслаиваний, а также коррозии металла обнаружено не было. В результате можно заключить, что полученные покрытия обладают достаточной стойкостью к воздействию воды и имеют хорошие адгезионные свойства.

Разработанные композиции использовали и для получения пленочных материалов. Были получены однородные, прозрачные, нелипкие пленки, исследованы их теплостойкость и механические свойства. Термостойкость пленок лежит в пределах от 260 (пленки на основе ПИР-1 и ЭД-20) до 350°C (на основе ПИР-1 и УП-682). Механические свойства этих пленок также достаточно велики: так, прочность на разрыв чистого полимида ПИР-1 составляет 90 МПа, при введении же в него эпоксидного олигомера прочность пленок колеблется в интервале 70 - 155 МПа. (Такой разброс обусловлен различной долей и структурой олигоэпоксида в пленках.) Так, для пленок на основе 30 мас. ч. олигомера УП-682 и 100 мас. ч. полимида ПИР-1 прочность равна 150 МПа, а увеличение доли олигомера до 166 мас. ч. приводит к получению пленок с прочностью 70 МПа. Необходимо отметить, что наибольшей прочностью обладают пленки, у которых в качестве эпоксидной связывающей использовался олигомер ЭД-20. Прочность таких пленок в зависимости от состава колеблется от 110 до 155 МПа.

Поскольку материалы на основе эпоксидных олигомеров и ПИ обладают высокой теплостойкостью и хорошими механическими свойствами, они были апробированы в качестве связующих для углепластиков. Такие пластики на основе полимида ПИР-1 и эпоксидных олигомеров ЭХД и УП-682 имеют прочность при сжатии 290 - 420 МПа при 20°C, которая сохраняется практически неизменной до 250°C, т.е. использование связующего на основе ПИР-1 и эпоксидных олигомеров позволяет получать углепластики с удовлетворительными прочностными характеристиками с сохранением их не ниже 90% при повышенных температурах.

Таким образом, хорошие прочностные, термические и электроизоляционные свойства разработанных композиций на основе олигоэпоксидов и кардовых ПИ позволяют считать их перспективными для практического применения в разных областях техники. В целом же реакция "внедрения" оксиранового цикла по гетеросвязям полимеров различного строения открывает широкие перспективы создания на основе олигоэпоксидов и этих полимеров новых ценных полимерных систем с варьируемым комплексом свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие эпоксидного олигомера ДЭГ (табл. 1) с N-фенилфталоизомидом

0.151 г (0.0007 моля) N-фенилфталоизомида и 0.147 г (0.0007 моля) эпоксидного олигомера ДЭГ в ампуле из стекла "Пирекс" в атмосфере аргона нагревали при 150°C в течение 5 ч. По окончании прогревания ампулу вскрывали и анализировали продукт реакции.

Получение полимеров на основе кардового полимида ПИР-1 и эпоксидов

Взаимодействие эпоксидных олигомеров с полимидом ПИР-1 изучали при различных соотношениях исходных компонентов. Количество эпоксидного олигомера в композиции варьировали в пределах от 10 до 333 мас. ч. на 100 мас. ч. ПИ. Смещение компонентов в растворе и в пленках оценивали визуально. При этом фиксировали физическое состояние композиции: однородность, прозрачность, твердость, липкость. Полученные полимерные системы исследовали методом ИК-спектроскопии, золь-гель-анализа; определяли для них термические характеристики: температуры начала размягчения и разложения композиций, механические характеристики пленок на основе таких композиций.

Ниже приведены примеры синтезов полимерных композиций путем реакций некоторых эпоксидов с полимидом ПИР-1.

Взаимодействие кардового полимида ПИР-1 (30 мас. ч.) и эпоксидного олигомера ЭД-20 (100 мас. ч.). В ампулу из стекла "Пирекс" загружали 1.340 г олигомера ЭД-20 и 0.402 г кардового полимида ПИР-1. Ампулу заполняли аргоном и запаивали. Прогревание вели при 220°C в течение 7 ч. После окончания синтеза получали твердый, однородный, нелипкий, коричневого цвета монолитный продукт, не растворимый при нагревании в сим-тетрахлорэтане, с температурой размягчения 300°C. Уменьшение массы такого продукта на воздухе начинается при 350°C (ТГА) (скорость подъема температуры 5 град/мин).

Взаимодействие карбового полиимида ПИР-1 (100 мас. ч.) и эпоксидного олигомера ЭХД (10 мас. ч.). Смесь 0.0248 г ЭХД, 0.2480 г ПИР-1 и 0.0012 г trimetilbenzilammoniumchlorida растворяли в 7 мл хлороформа. Раствор выливали на стеклянную подложку размером 60 × 90 мм, испаряли растворитель на воздухе, сушили в вакууме при 40 - 60°C. Термообработку образующейся пленки проводили при 170°C в течение 3 ч. Получили твердую, прозрачную, однородную, нелипкую, светло-коричневого цвета пленку с разрывной прочностью 115 МПа, удлинением при разрыве 11% и модулем упругости при растяжении 1.7×10^3 МПа.

Исследование композиций

ИК-спектры регистрировали на спектрометрах "Perkin-Elmer" (модель 457), "Specord M-80" и "Specord UR-20". Образцы полимеров готовили в виде пленок из растворов в органических растворителях поливом на пластинки из KBr, NaCl или CaF₂, образцы твердых мономеров готовили в виде таблеток с KBr, жидкые образцы снимали между солевыми пластинками или в кювете.

Состав продуктов, выделенных в результате модельных реакций эпоксидов с имидами, оценивали методом жидкостной хроматографии (хроматограф ГПЦ "Тесла", Чехословакия). Анализируемый продукт пропускали через колонку, заполненную силикагелем. Подвижной фазой служила смесь метанола с водой.

Степень взаимодействия оценивали по результатам золь-гель-анализа. Навеску отверженной композиции экстрагировали в течение 24 ч кипящим ацетоном. После окончания экстракции остаток сушили до постоянной массы и определяли содержание гель-фракции (в мас. %) в расчете на сумму компонентов композиции и эпоксидного компонента. Массовую долю гель-фракции, отнесенной к сумме компонентов x в процентах, вычисляли по формуле $x = b/a \times 100$, где a – масса композиции до экстракции, г; b – масса композиции после экстракции, г. Массовую долю гель-фракции, отнесенной к эпоксидной компоненте y в процентах, определяли по формуле $y = [1 - (a - b)/c] \times 100$, где c – массовая доля эпоксидного компонента в композиции до экстракции.

Термомеханические кривые композиций и полимеров снимали по известной методике [22].

Термомеханические кривые пленок записывали на приборе типа "Улитка". Температуру размягчения определяли как точку пересечения касательных к термомеханической кривой в об-

ласти появления значительных деформаций полимера.

Изменение термической устойчивости полимера при его нагревании в динамическом режиме на воздухе изучали на дериватографе МОМ системы Паулик-Паулик-Эрдей при скорости нагревания 4.5 град/мин и в среде инертного газа на термовесах В-60 фирмы "Setaram" при скорости нагревания 5 град/мин.

Прочность при разрыве и разрывное удлинение определяли при комнатной температуре на динамометре типа "Поляни" со скоростью растяжения 0.02 мм/с.

Авторы благодарят Ф.М. Смехова (Научно-производственное акционерное общество "Спектр") за проведение исследований свойств покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комарова Л.И., Салазкин С.Н., Коршак В.В., Виноградова С.В., Николайчик В.И., Зaborовская Е.Э., Булгакова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 9. С. 718.
2. Komarova L.I., Bulgakova I.A., Salazkin S.N., Vygodskii Ya.S., Malaniya M.I., Vinogradova S.V., Korshak V.V. // Polym. Lett. 1976. V. 14. P. 179.
3. Komarova L.I., Salazkin S.N., Bulgakova I.A., Malaniya M.I., Vinogradova S.V., Korshak V.V. // J. Polym. Sci. A. 1978. V. 16. № 7. P. 1643.
4. Funachashi K. // J. Chem. Soc. Jpn, Chem. Lett. 1978. № 9. P. 1043.
5. Funachashi K. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 2. S. 501.
6. Funachashi K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979. V. 52. P. 1488.
7. Yu Y., Bell Y.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 1. P. 247.
8. Комарова Л.И., Салазкин С.Н., Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1571.
9. Nishikubo T. // J. Synth. Org. Chem. Jpn. 1991. V. 49. № 3. P. 218.
10. Hino S., Sato S. Pat. 61223022 Jpn // Chem. Abstrs. 1987. V. 107. 8249m.
11. Yasuhisa S., Toshio T., Junichi T. Pat. 61167684 Jpn // Chem. Abstrs. 1987. V. 106. 8527w.
12. Iwakura J., Hayano J. // J. Polym. Sci. A. 1969. V. 7. № 2. P. 597.
13. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Кочанов И.М., Милованова Г.Д. // Пластмассы. 1974. № 2. С. 47.
14. Kaori K., Toshiyuki T. Pat. 61103921 Jpn // Chem. Abstrs. 1986. V. 105. 22795v.
15. Okawa Ц., Miцура И. Пат. 6021085 Япония // РЖХим. 1987. Т. 5. С. 294П.
16. Kanayama K., Onuma И. Пат. 60228528 Япония // РЖХим. 1986. Т. 22. С. 113П.

17. Мукаяма И., Сакама Т., Нагата Ю. Пат. 55137161 Япония // РЖХим. 1982. Т. 7. С. 472. С. 472П.
18. Hargreaves M.K., Pritchard J.G., Dave H.R. // Chem. Rev. 1970. V. 70. № 4. P. 439.
19. Feitsh W. // Ber. 1961. B. 94. № 9. S. 2494.
20. Выгодский Я.С., Комарова Л.И., Антипов Ю.В. // Изв. РАН. Серия хим. 1994 № 8. С. 1491.
21. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. // Новые линейные полимеры. М.: Мир, 1972.
22. Цетлин Б.Л., Гаврилов В.И., Величковская Н.А., Кочкин В.В. // Завод. лаб. 1956. Т. 22. № 3. С. 352.

New Polymer Systems Based on Epoxy Oligomers and Cardo Polyimides

Ya. S. Vygodskii, L. I. Komarova, and Yu. V. Antipov

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – Interaction of epoxy oligomers based on diethylene glycol, 4,4'-dihydroxydiphenyl-2,2-propane, 4,4'-diamino-3,3'-dichlorodiphenylmethane, and *m*-aminobenzoic acid with a cardo polyimide derived from anilinofluorene and 3,3',4,4'-tetracarboxybenzophenone dianhydride was studied. At temperatures above 190°C, polyimide was found to cure the epoxides. It was demonstrated that modification of epoxides with polyimide ensures the preparation of polymeric materials with high thermal, strength, and insulation characteristics. The behavior of compounds, whose structure models the structure of the main chain of polyimide (e.g., N-phenylphthalimide and phenylphthalisoimide), was examined in the presence of epoxides.