

УДК 541.64:547.565

МЕХАНИЗМ ОТВЕРЖДЕНИЯ СИСТЕМЫ 4,4'-(N,N'-БИСМАЛЕИМИД)ДИФЕНИЛМЕТАН/ /2,2'ДИАЛЛИЛБИСФЕНОЛ А¹

© 2001 г. Б. А. Розенберг*, Г. Н. Бойко*, R. J. Morgan**, E. E. Shin**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Advanced Materials Engineering Experiment Station
Michigan State University, 2203 Eastman Avenue, Midland, MI 48640, USA

Поступила в редакцию 19.04.2000 г.
Принята в печать 25.07.2000 г.

Методами спектроскопии ИК, ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С в эквифункциональных реальной и модельной системах (фенилмалеимид/2,2'-диаллилбисфенол А и фенилмалеимид/2-аллилфенол) изучены некоторые кинетические закономерности реакций, протекающих при 140–200°C. В данном интервале температур происходит эквифункциональное расходование малеимидных и аллильных групп, приводящее к образованию продукта присоединения состава 1 : 1. Механизм реакции с участием монофункциональных реагентов отличается от механизма отверждения реальной системы из-за стерических затруднений в 2,2'-диаллилбисфеноле А, препятствующих протеканию обратимых реакций Дильса–Альдера, и различной реакционной способности малеимидных групп. Установлено, что единственной побочной реакцией в изучаемой системе является дегидратация фенольных групп, протекающая с обязательным участием в качестве одного из компонентов аддукта состава 1 : 1.

ВВЕДЕНИЕ

Реакционная способность бисмалеимидов определяется способностью их двойной связи присоединять мономеры с активным атомом водорода, выступать в качестве диенофила в реакциях Дильса–Альдера и вступать в реакции радикальной и анионной гомо- и сополимеризации с другими мономерами, содержащими ненасыщенные связи (винильные, аллильные, пропенильные, ацетиленовые и т.п.), или циклическими соединениями (производными циклобутана или гетероциклами) [1, 2]. Упомянутые реакции, как правило, протекают при повышенных температурах. Сами же бисмалеимиды представляют собой высокоплавкие соединения, и для их смешения с другими компонентами также требуются повышенные температуры или использование общего растворителя.

Сетчатые полимеры на основе бисмалеимидов обладают высокими температурами стеклования, высокой термостабильностью и жесткостью [1–4].

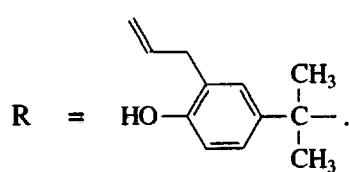
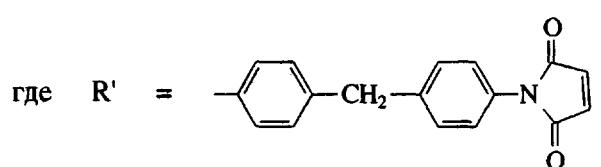
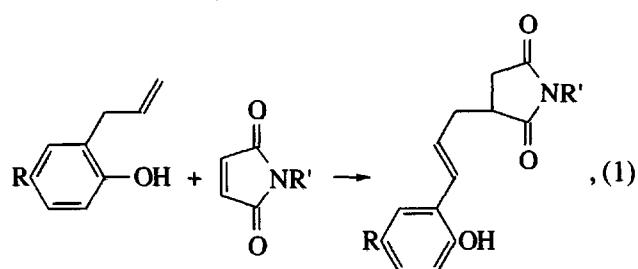
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-33195а) и фонда AFOSR (проект F49620-98-1-0377).

E-mail: rozen@icp.ac.ru (Розенберг Борис Александрович).

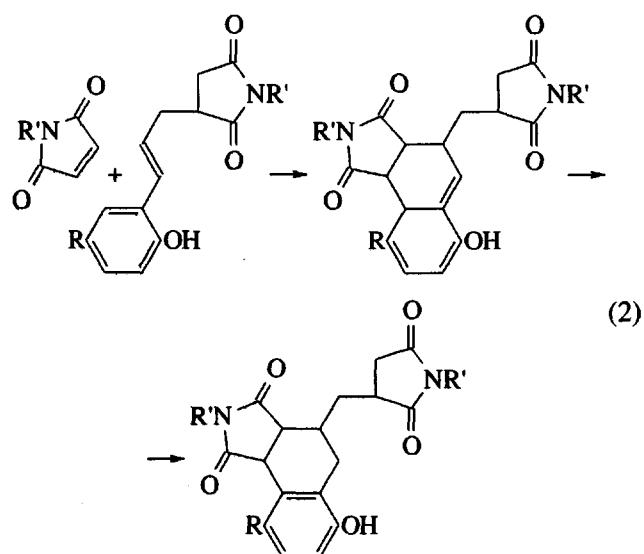
В то же время эти полимеры очень хрупкие, а переработка самих бисмалеимидов в изделия очень затруднена из-за высоких температур отверждения и ограниченной жизнеспособности. Многочисленные поиски [5–8], направленные на использование полезных свойств бисмалеимидных полимеров и устранение присущих им недостатков, привели в конечном счете к предложению фирмы “Ciba-Geigy Corp.” использовать в качестве второго сомономера 2,2'-диаллилбисфенол А (ДАБФА), способного вступать в реакцию Михаэля с бисмалеимидами [9]. Технологические свойства системы 4,4'-(N,N'-бисмалеимид)дифенилметана (БМДМ) и ДАБФА оказались превосходными. Существенно уменьшена и хрупкость при сохранении высокой термостабильности. Несмотря на неослабевающий интерес исследователей к данной системе [10–21], которую предполагается использовать в качестве одной из наиболее перспективных высокотемпературных матриц для создания композитов для аэронавтики и высокоскоростной авиации 21 века, до сих пор наблюдается явный недостаток в понимании кинетических закономерностей и механизма процесса ее отверждения. Такая ситуация в первую очередь связана с высокой реакционной

способностью малеимидной группы. С другой стороны, идентификация структуры продуктов реакции затруднена или невозможна вовсе из-за их нерастворимости.

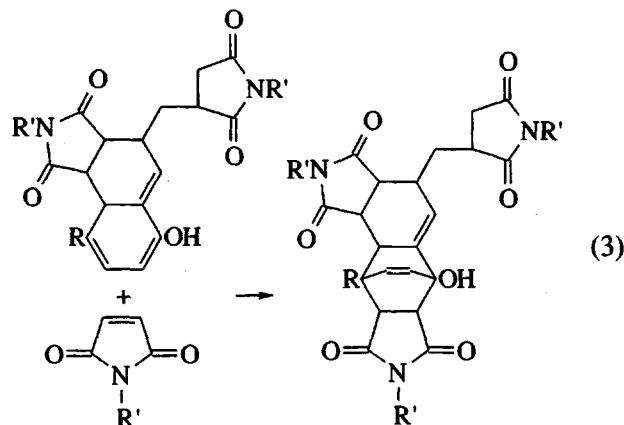
Первые представления о механизме реакций, протекающих при отверждении системы БМДМ-ДАБФА, были сформулированы авторами работы [9]. Предполагалось, что вначале протекает так называемая "ene" реакция присоединения аллильной группы к малеимидной группе с образованием "ene" 1 : 1 аддукта [9].



Образовавшийся аддукт далее может реагировать с другой малеимидной группой по реакции Дильса–Альдера, выступая в качестве диена, с последующей rearomatizацией фенольного кольца.

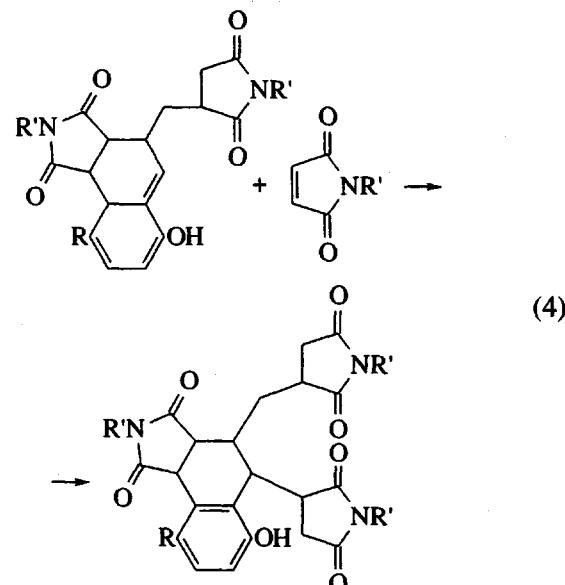


При этом образуется продукт присоединения, содержащий две малеимидные группы на одну аллильную группу (аддукт 2 : 1). Как видно из структуры продукта, он также может выступать в качестве диена в реакции Дильса–Альдера еще с одной малеимидной группой с образованием аддукта 3 : 1.



Возможность протекания такой реакции подтверждается прямым наблюдением образования аддукта 3 : 1 при взаимодействии 2-аллилфенола с N-фенилмалеимидом [20] или продукта присоединения 1 : 1 по реакции Дильса–Альдера при взаимодействии фенола с N-фенилмалеимидом [22], в которой фенол выступает в качестве диена.

Полагают также, что аддукт 3 : 1 должен образовываться и при взаимодействии малеимидной группы с аддуктом 2 : 1 по механизму "ene" реакции [18, 19].

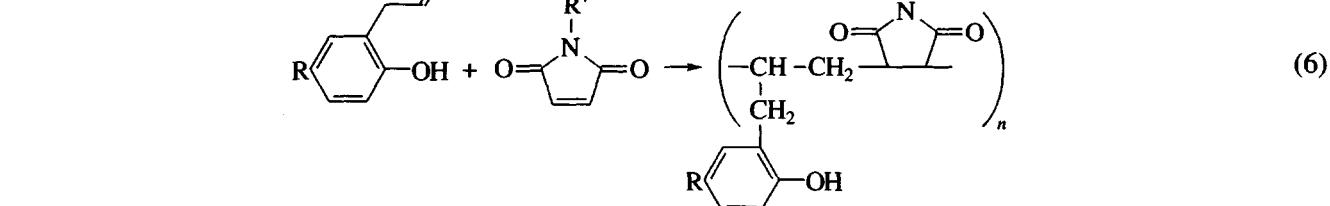
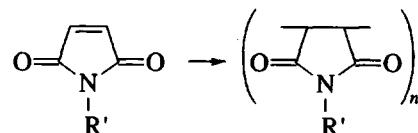
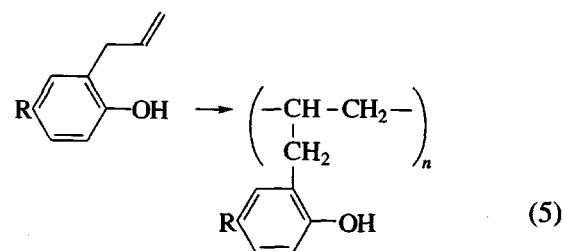


Основанием для такого предположения было соображение о термодинамической выгодности образования ароматической структуры, а также прямое наблюдение образования аддукта 2 : 1 при взаимодействии N-фенилмалеимида со стиролом,

что моделирует на низкомолекулярных веществах реакцию (4).

Таким образом, в цитированных выше работах предполагается, что основными реакциями, ответственными за образование сетчатого полимера при отверждении системы БМДМ–ДАБФА, являются реакции поликонденсационного типа (1)–(4).

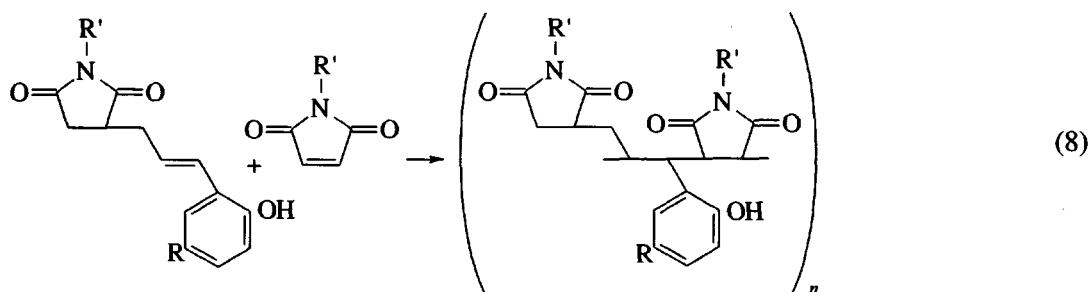
Другим путем образования сетки в рассматриваемой системе в условиях термического инициирования могут быть реакции гомополимеризации и альтернантной сополимеризации исходных реагентов [9, 15].



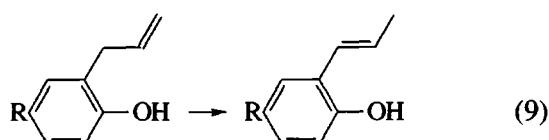
Сополимеризация малеимидов с различными винильными соединениями достаточно хорошо изучена [23]. Сильные электроноакцепторные свойства малеимидной группы обеспечивают возможность реакции малеимидов со многими ненасыщенными соединениями, обладающими электронодонорными свойствами, с образованием чередующихся сополимеров.

Возможно также сочетание реакций поликонденсации и гомополимеризации всех ненасыщенных групп, образующихся в реакциях первого типа,

в частности, пропенильных групп, а также чередующейся сополимеризации с малеимидами.



Источником пропенильных групп может быть не только “ene” реакция, но и термическая изомеризация аллильных групп ДАБФА [18]



Основанием для такого предположения служило то обстоятельство, что скорости расходования малеимидных и аллильных групп по данным ИК-спектроскопии очень близки. Это, по мнению авторов [18], противоречит тому факту, что, согласно схемам (1) и (2), на одну аллильную группу может расходоваться две, а с учетом реакций (3) и (4), даже три малеимидных группы. Каких-либо прямых доказательств протекания реакции термической изомеризации аллильной группы не получено. Поиск избыточных по сравнению с имеющимися в самой молекуле ДАБФА метильных групп мог бы стать доказательством протекания этой реакции. Такие попытки предприняты в настоящей работе.

Совершенно неожиданным оказался обнаруженный при ИК-спектроскопическом исследовании факт существенного расходования гидроксильных групп и образования простых эфирных связей в процессе отверждения даже при сравнительно низких температурах (140°C) [15, 16]. Расходования гидроксильных групп нет совсем, если ДАБФА подвергать нагреванию до высоких температур (250°C). Реакция протекает лишь при наличии второго компонента – БМДМ. Скорость этого процесса всего лишь в ~2 раза ниже скорости расходования малеимидных групп [15]. Более того, наблюдается достаточно строгая линейная корреляция между скоростями этих двух процессов. Расходование гидроксильных групп было приписано реакции между этими группами (дегидратация), хотя не было получено прямого доказательства образования воды в ходе процесса.

Изложенные выше факты не противоречат и альтернативному механизму расходования фенольных групп за счет их реакции с малеимидными группами (реакция Михаэля). С другой стороны, эти факты могут быть интерпретированы таким образом, что дегидратации подвергается именно продукт “епе” реакции. Вопрос о механизме расходования гидроксильных групп является весьма важным как с научной, так и с практической точек зрения, и требует специального исследования. Это позволит понять причины роста температуры стеклования системы при высоких температурах ($>250^{\circ}\text{C}$ [16]) и установить, какие дополнительные химические реакции протекают в системе, когда все исходные функциональные группы (малеимидные и аллильные) уже полностью израсходованы.

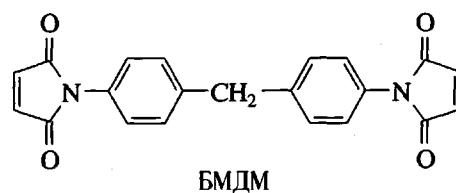
Этот краткий обзор современного состояния исследований механизма отверждения системы БМДМ–ДАБФА свидетельствует о том, что даже по основным возможным реакциям существуют противоположные точки зрения и ни одна из них

не может объяснить все экспериментальные факты. Настоящее исследование ставит своей целью сократить пробел в понимании механизма рассматриваемой реакции на основе более детально-го обсуждения как уже имеющихся данных, так и новых результатов с применением спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , а также некоторых других (золь-гель-анализ и газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией) методов исследования процесса отверждения этой системы. Для исследования методом ЯМР наряду с БМДМ и ДАБФА были использованы их монофункциональные модели (N-фенилмалеимид и 2-аллилфенол), что обеспечило саму возможность выполнить это исследование, поскольку позволило избежать образования сетчатого полимера. При этом результаты работы дали возможность также выявить принципиально важные различия в реакционной способности используемых компонентов системы и их монофункциональных аналогов.

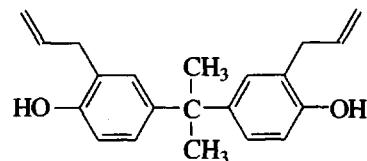
Для отверждения эквимольной (или близкой к ней) смеси БМДМ–ДАБФА обычно используют ступенчатый режим отверждения в интервале температур 180 – 250°C . В настоящем исследовании с целью более детальной характеристики низкотемпературных реакций мы изменили нижнюю границу температурного диапазона до 140°C .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты



БМДМ



ДАБФА

БМДМ (“Ciba-Geigy Corp.”) – желтый кристаллический порошок с $T_{\text{пл}} = 152.6^{\circ}\text{C}$, а ДАБФА (“Ciba-Geigy Corp.”) при комнатной температуре – бесцветная вязкая жидкость.

Модельные монофункциональные соединения: N-фенилмалеимид (ФМИ) (97%), фенол (99%), 2-аллилфенол (АФ) (98%) и бисфенол А (99%) производства фирмы “Aldrich” использовали без дополнительной очистки.

Таблица 1. Аналитические полосы поглощения в системе БМДМ–ДАБФА

Группа	$\nu, \text{см}^{-1}$	Связь
Малеимидная	698	C–H в <i>цик</i> -C=C
	828	C=C
	1148	C–N–C
	3101	C–H
Сукцинимидная	1183	C–N–C
Аллильная	915	C–H в CH ₂
Пропенильная	975	C=C
Гидроксильная	3450	O–H
Изопропильная	2970	C–H в CH ₃

Форполимер БМДМ–ДАБФА (1 : 1) готовили смешением компонентов в реакторе при 130°C при интенсивном перемешивании и вакуумировании (133 Па) в течение 20 мин. Низковязкий ($\eta \sim 1 \text{ П}$) прозрачный слегка желтоватый раствор при охлаждении на алюминиевой пластине при комнатной температуре стекнется ($T_c = 32^\circ\text{C}$).

Методы исследования

ИК-спектроскопия. Для исследования процесса отверждения с помощью ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием (спектрометр "Nicolet DX V5-22") образец расплавленного форполимера толщиной 1–10 мкм наносили на предварительно нагретый кристалл из KBr и выдерживали в нагреваемом шкафу в изотермических условиях заданное время. После охлаждения до комнатной температуры записывали ИК-спектры из 64 сканирований с разрешением в 2 см^{-1} в области 400–4000 см^{-1} .

Отнесение полос поглощения в исследуемой системе приведено в табл. 1.

Конверсию α реакционноспособных групп (аллильная и гидроксильная), имеющих простые спектры поглощения, не перекрывающиеся с поглощением других групп, определяли по формуле

$$\alpha = 1 - (A_i)_t (A_r)_0 / (A_i)_0 (A_r)_t,$$

где $(A_i)_t$, $(A_r)_t$, $(A_i)_0$ и $(A_r)_0$ обозначают высоту пиков реагирующей группы и внутреннего стандарта в текущий и начальный момент времени соответственно. В качестве внутреннего стандарта выбрали характеристическое поглощение изо-

пропильной группы при 2970 см^{-1} . Конверсию малеимидной двойной связи, чей пик поглощения при 827 см^{-1} перекрывается с пиком поглощения связей C–H при 828 см^{-1} в *пара*-замещенных ароматических структурах [24] и концентрация которых в ходе реакции остается постоянной, рассчитывали по формуле

$$\alpha = 1 - \frac{(A_i/A_r)_t - (A_i/A_r)_\infty}{(A_i/A_r)_0 - (A_i/A_r)_\infty}$$

Здесь $(A_i/A_r)_\infty$ – относительное фоновое поглощение связей C–H в *пара*-замещенном ароматическом ядре после того, как все малеимидные группы полностью израсходованы.

ЯМР-спектроскопия. Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C получены на ЯМР-спектрометре "Varian Unity 300" (300 МГц для ¹H и 75 МГц для ¹³C) при 30°C, снабженном программными пакетами Solaris версии 5.1 и VNMR версии 6.1a. Спектр ЯМР ¹³C для продуктов реакции ФМИ с АР (1 : 1) при 200°C (21 ч) записывали на ЯМР-спектрометре AC-200P "Bruker" при 50 МГц. Образцы готовили в виде 20%-ных растворов в дейтерированном хлороформе.

Отнесение хим. сдвигов в спектрах исходных веществ изучаемой системы и модельных соединений, а также продуктов реакции, полученных при 140–200°C, было сделано с использованием литературных данных [16, 18, 20, 25–27], а также компьютерной программы ACD/Labs (табл. 2). Данные о хим. сдвигах, полученные расчетным путем, обычно хорошо соответствуют экспериментально измеренным величинам, однако иногда они довольно существенно различаются. Поэтому расчетные данные служили лишь как ориентировочные при расшифровке ЯМР-спектров. В табл. 2 приведено отнесение лишь тех сигналов, которые использованы при обсуждении полученных результатов.

Золь-гель анализ. Гелеобразование в отверждающейся системе определяли как время появления не растворимой в N-метилпирролидоне при комнатной температуре фракции, которое затем, используя кинетические кривые, пересчитывали в глубину превращения.

Газохроматомасс-спектроскопия. Для идентификации воды, выделяющейся в ходе отверждения, и количественного ее анализа, использовали газовый хроматограф с масс-спектрометром фирмы "Hewlett Packard". Перед анализом образец форполимера БМДМ–ДАБФА в виде тонкого слоя выдерживали в термошкафу при 100°C в течение 12 ч. Затем навеску форполимера ~20 мг

Таблица 2. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C исходных реагентов и продуктов реакции системы БМДМ–ДАБФА и их монофункциональных моделей

Соединение	Хим. сдвиги, м.д.
	(C ₁) 169.2, (C ₂) 133.8, (H ₂) 6.7 с
	(C ₁) 153.7; (C ₂) 125.5; (C ₃) 34.7, (H ₃) 3.5 д; (C ₄) 136.3, (H ₄) 6.1 м; (C ₅) 115.7, (H ₅) 5.2 м; (H ₆) 5.8 с.
	(C=O) 176; (C ₁) 45.0.
	(C ₁) 178.8; (C ₂) 176.0; (C ₃) 34.6, (H ₃ , H ₄ , H ₅) 2.6–3.3 м; (C ₄) 39.6; (C ₅) 33.4; (C ₆) 126.4, (H ₆ , H ₇) 6.2–6.4 м; (C ₇) 129.0; (C ₈) 123.7; (C ₉) 153.0; (H ₁₀) 6.1 с.
	(C ₁) 151.6; (C ₂) 124.5; (C ₃) 35.2, (H ₃) 3.4 д; (C ₄) 136.6, (H ₄) 6.0 м; (C ₅) 115.1, (H ₅) 5.8 м; (H ₆) 5.3 с; (C ₇) 31.1, (H ₇) 1.7 с; (C ₈) 41.6.
	(C ₁) 178.9, 176.0; (C ₂) 34.8, (H ₂ –H ₄) 2.4–3.4 уш. м; (C ₃) 39.7; (C ₄) 33.5; (C ₅) 126.4; (H ₅ , H ₆) 6.2–6.4 уш. м; (C ₆) 129.0; (C ₇) 122.8; (C ₈) 151.0; (C ₉) 41.5; (C ₁₀) 31.0; (H ₁₁) 6.0 уш. с; (H ₁₂) 5.9 уш. с.
	(C ₁) 177.0, 176.1; (C ₂) 179.3, 175.5, (H ₃ –H ₈) 2.5–3.5 уш. м; (C ₉) 141.5; (C ₁₁) 75.2, 75.1.

Таблица 2. Окончание

Соединение	Хим. сдвиги, м.д.
	(C ₁) 176.96, 176.2; (C ₂) 179.1, 175.7, (H ₄ -H ₁₁) 2.5–3.5 м; (C ₃) 176.9, 176.4; (C ₁₂) 75.2; 75.1; (C ₁₃) 141.5.

Примечание. R' = Ph; с – синглет, м – мультиплет, д – дублет, уш. с – уширенный синглет, уш. м – уширенный мультиплет.

помещали в сосуд объемом 120 см³ и выдерживали в течение ночи в вакуумном шкафу ($p = 133$ Па) при 70°C для осушки от возможных следов воды. После этого сосуд с образцом продували сухим гелием в течение 15 мин при скорости потока гелия 400 мл/мин, герметично закрывали тонкой алюминиевой крышкой с термостойкой резиновой прокладкой и помещали в термошкаф. После нагревания образца при заданной температуре и времени и последующего терmostатирования при 70°C в течение 15 мин шприцом через резиновую прокладку отбирали 2 см³ из газовой фазы для анализа. Количество выделившейся воды в анализируемом образце определяли по заранее сделанной калибровочной кривой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система БМДМ-ДАБФА

На рис. 1 приведена типичная картина эволюции ИК-спектров системы БМДМ-ДАБФА при ступенчатом подъеме температуры. Концентрация малеимидных групп (табл. 1) падает при увеличении продолжительности выдержки и температуры отверждения. При 250°C и выдержке в течение 3 ч пики, ответственные за поглощение малеимидной группы, практически полностью исчезают. Одновременно расходуются и аллильные группы (915 и 997 см⁻¹), причем их расходование в широком интервале температур (130–250°C) достаточно строго коррелирует с расходованием малеимидных групп [15, 16, 18] (рис. 2). При этом на одну малеимидную группу расходуется одна аллильная группа. Следует отметить, что результаты исследования скорости расходования малеимидных групп, выполненные различными авторами с использованием разных характеристических для малеимидной группы и внутреннего

стандарта полос поглощения, вполне удовлетворительно совпадают (рис. 3). В работе [16] за расходованием малеимидных групп следили по полосе поглощения 828 см⁻¹ (внутренний стандарт – полоса при 2970 см⁻¹). В работе [15] для этой цели использовали полосы поглощения в ближней ИК-области с максимумами 6100 и 4874 см⁻¹ (внутренним стандартом служила полоса 4625 см⁻¹, характерная для колебаний бензольного кольца). Наконец, в работе [18] за изменением концентрации малеимидной группы следили по изменению интенсивности полосы 3101 см⁻¹ при использовании в качестве внутреннего стандарта полосы поглощения карбонильной группы при 1710 см⁻¹.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что все экспериментальные подходы адекватно отражают изменения, происходящие при отверждении, а также что в указанном выше интервале температур, который обычно используют при отверждении рассматриваемой системы, механизм реакции не меняется.

Характерной особенностью процесса является запределивание кинетической кривой при неполной конверсии реакционноспособных групп [16] из-за застекловывания отверждающейся системы. Реакция продолжается далее при повышении температуры и расстекловывании системы. Одновременно с расходованием малеимидных и аллильных групп наблюдается образование сукцинимидных (1180–1185 см⁻¹) и пропенильных групп (975 см⁻¹). Каждая малеимидная группа при этом образует одну сукцинимидную группу (рис. 4).

Концентрация пропенильных групп вначале растет, проходит через максимум, а затем падает [16, 18]. Особенно сильное падение наблюдается при высоких температурах (>250°C).

Поглощение, отн. ед.

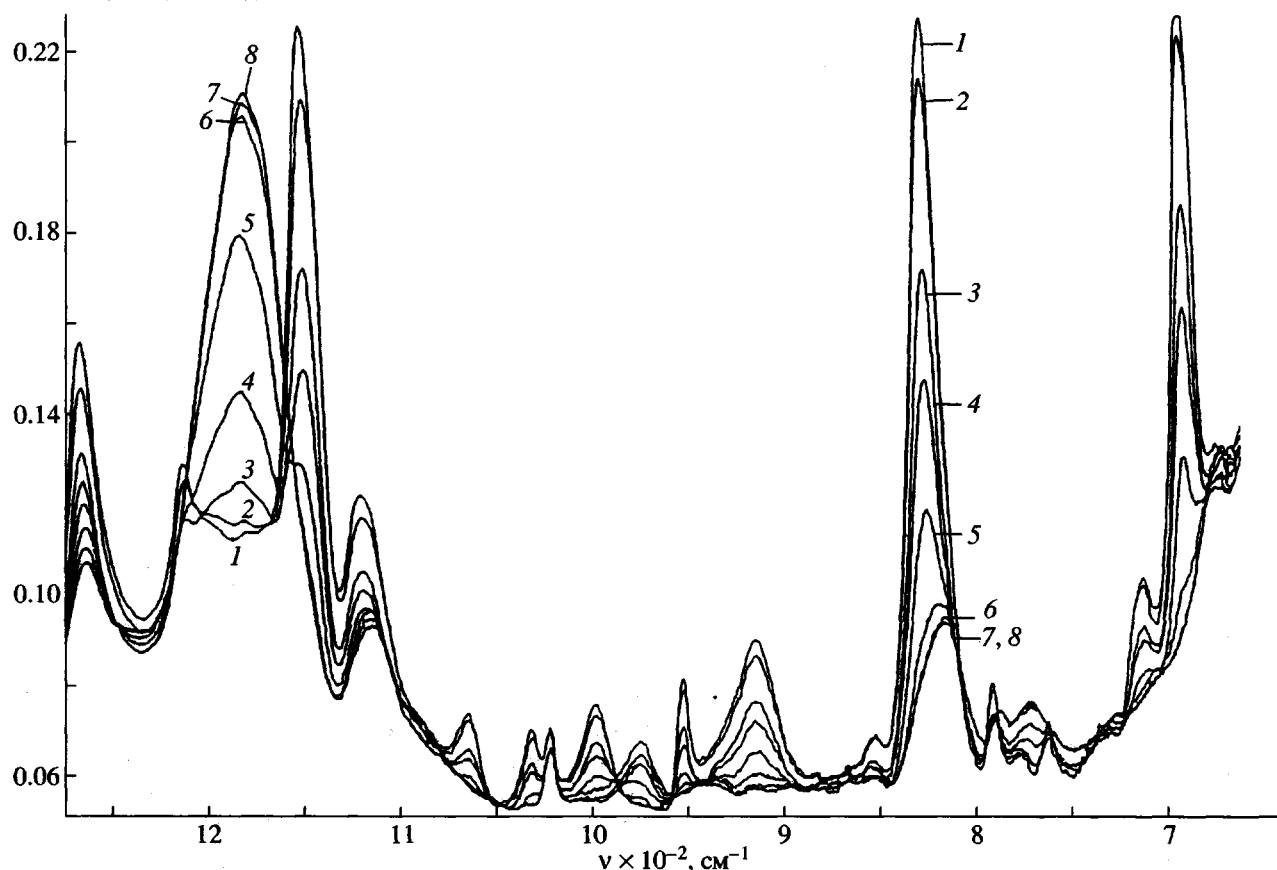


Рис. 1. Изменение ИК-спектров системы БМДМ-ДАБФА (1 : 1) в ходе отверждения в ступенчатом режиме: 1 – форполимер после смешения, 2–8 – 1 ч при 130 (2), 150 (3), 175 (4), 200 (5) и 225°C (6), а также 3 (7) и 9 ч (8) при 250°C [16].

Полученные данные по стехиометрии расходования функциональных групп косвенно свидетельствуют о том, что в рамках точности экспериментальных измерений никакие другие возможные реакции исходных малеимидных и аллильных функциональных групп (гомо- и сополимеризации, а также реакции с участием фенольных групп (2)–(6) и (9)–(11)) в отверждающейся системе не протекают. Этот вывод будет далее подтверждён прямыми экспериментальными результатами. Однако лишь данные ИК-спектроскопии не дают возможности однозначно установить механизм реакций и установить, происходит ли при отверждении системы образование “ене” продукта с последующими его превращениями или имеет место чередующаяся сополимеризация малеимидных и аллильных групп [15]. Ниже рассматриваются данные спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C модельных систем, которые помогают решить этот вопрос.

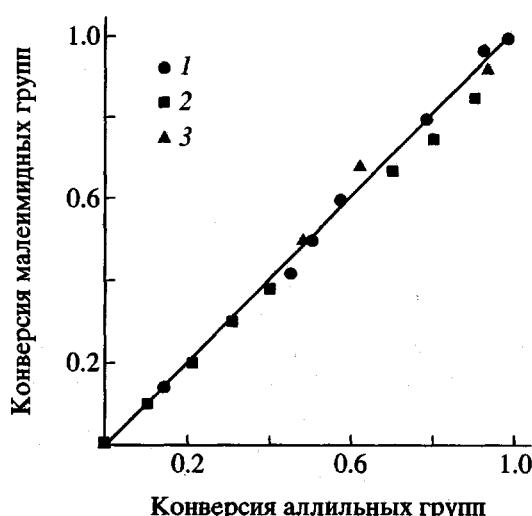


Рис. 2. Сопоставление расходования малеимидных и аллильных групп в ходе отверждения системы БМДМ-ДАБФА (1 : 1) при различных температурах по данным работ [15, 16, 18] соответственно точкам 1, 2 и 3.

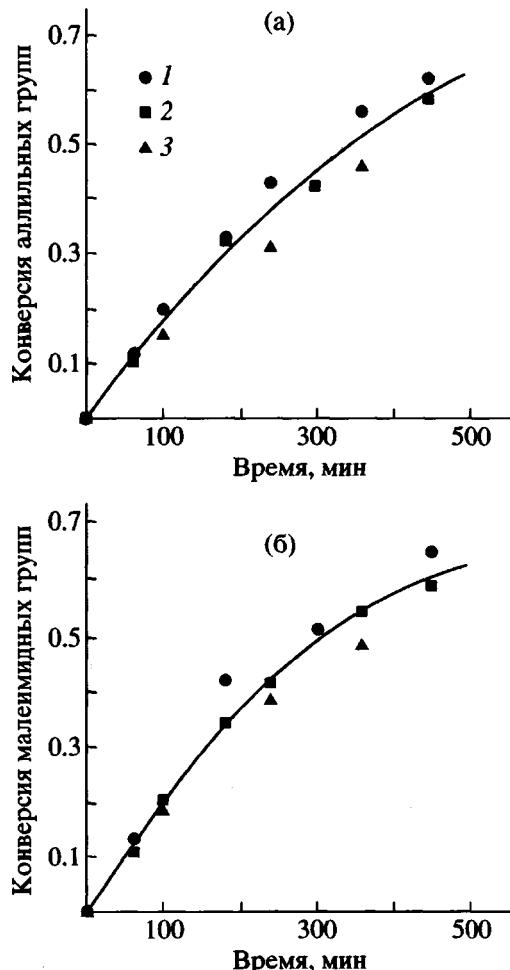


Рис. 3. Скорость расходования аллильных (а) и малеимидных (б) групп при 140°C в системе БМДМ–ДАБФА (1 : 1) по данным работ [15, 16, 18] – соответственно точки 1, 2 и 3. Сплошная линия – аппроксимация второго порядка. Обозначения точек см. рис. 2.

Модельная система ФМИ–АФ

Исследование реакций, протекающих в эквимольной системе, показало, что при 140°C (21 ч) происходит присоединение малеимидной группы к АФ по механизму “ene” реакции, а затем последовательно протекают реакции Дильса–Альдера (1)–(3). Эти реакции идентифицированы по уменьшению интегральной интенсивности резонансного поглощения протонов малеимидной группы ($\delta = 6.9$ м. д.) и росту интегральной интенсивности протонов фрагмента CH_2 (3.4 м. д.) при образовании сукцинимидной группы. Протекание реакции (1) при малых временах реакции сопровождается уменьшением интегральной интенсивности синглета $\text{C}=\text{O}$ ($\delta = 169.6$ м. д.) в спектре ЯМР ^{13}C и появлением сигналов атомов углерода несимметричных карбонильных групп ($\delta = 175.5$ и 178.4 м. д.), соответ-

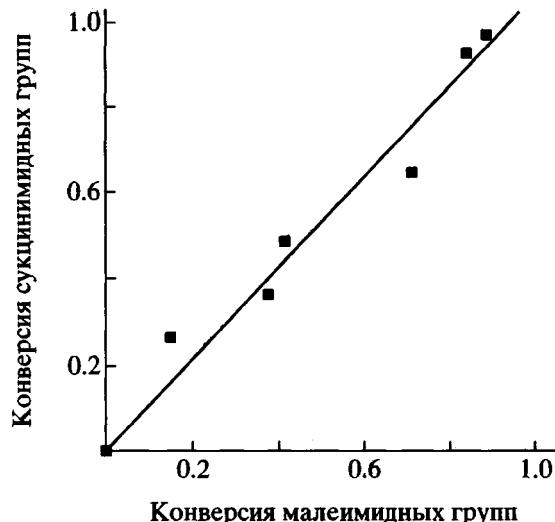


Рис. 4. Корреляционная зависимость накопления сукцинимидных и расходования малеимидных групп в системе БМДМ–ДАБФА (1 : 1) по данным работы [18] (точки). Прямая – линейная аппроксимация.

ствующих образованию аддукта 1 : 1, который постепенно превращается в мультиплет в области $\delta = 175.5$ –179.3 м. д. (рис. 5а), соответствующий смеси продуктов реакции (1)–(3) и (6)–(8).

Следует заметить, что изменение хим. сдвига карбонильной группы является исключительно чувствительным индикатором всех химических превращений, в которые вступает малеимидная группа. В спектре ЯМР ^{13}C удается идентифицировать образование продукта присоединения ФМИ : АФ состава 2 : 1 и 3 : 1 (табл. 2).

Удобным сигналом в спектре ЯМР ^{13}C для идентификации и количественной характеристики продуктов реакции Дильса–Альдера (2) и (3) являются также два дублета ($\delta = 75.1$ и 75.2 м. д. и $\delta = 141.0$ и 141.5 м. д.), характеризующие соответственно атом углерода бензольного кольца с фенольной группой и соседний четырехзамещенный атом углерода, общий для двух циклогексеновых колец.

Глубина превращения малеимидных групп при 140°C при протекании реакции в течение 21 ч равна 32%, из которых 20% составляет аддукт 1 : 1 (реакция (1)), и 12% суммарно – аддукт 2 : 1 (реакция (2)) и аддукт 3 : 1 (реакция (3)).

Реакции Дильса–Альдера при высоких температурах обратимы (так называемые ретро-реакции Дильса–Альдера) [28]. Прямыми свидетельством в пользу обратимости реакций (2) и (3) может служить тот факт, что нагревание системы ФМИ–АФ при 200°C (21 ч) приводит к тому, что

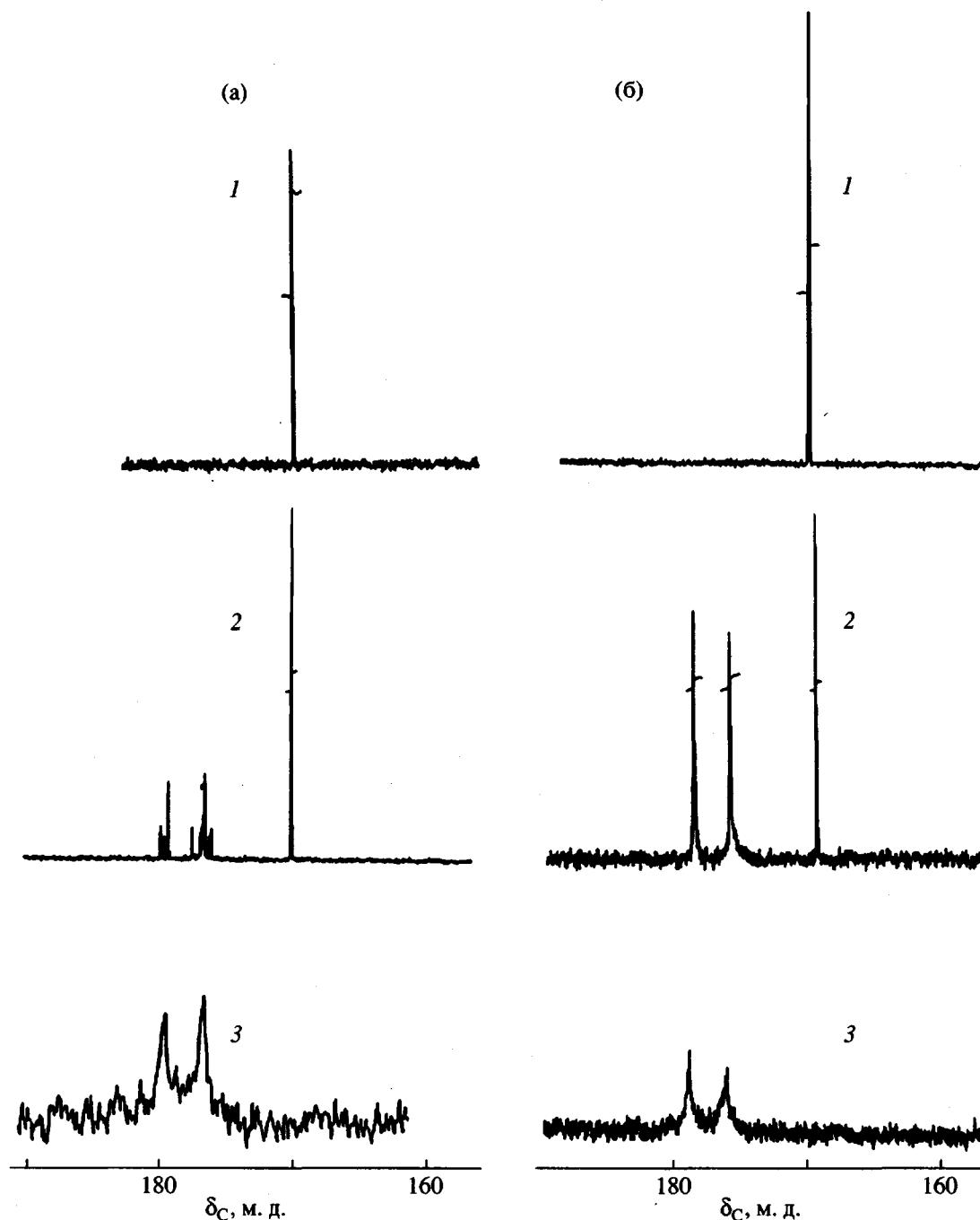


Рис. 5. Изменение спектров ЯМР ^{13}C в системах ФМИ–АФ (1 : 1) (а) и ФМИ–ДАБФА (2 : 1) (б) при нагревании: 1 – исходная система; 2, 3 – после 21 ч при 140 (2) и 200°C (3).

мультиплетный сигнал в спектре ЯМР ^{13}C в области карбонильного поглощения, характерный для продуктов реакции Дильса–Альдера, полностью исчезает и остается лишь дублет с уширенными сигналами, характерный для аддукта 1 : 1 и продуктов его полимеризации и сополимеризации (рис. 5а). Аналогичный результат получен для этой системы и при 250°C [20]. При этом следует

отметить, что при 200°C в изучаемой модельной системе малеимидные группы полностью расходятся, тогда как остается еще около 40% непрореагировавших аллильных групп. Учитывая, что гомополимеризация ФМИ при 200°C протекает в значительно меньшей степени, чем реакция системы ФМИ–АФ, то очевидно, что около 40% малеимидных групп расходуется на образование сополи-

мера с образующимся “ene” аддуктом. Вопрос о природе образующегося сополимера (альтернантного или статистического) остается открытым, хотя, по нашему мнению, вероятность образования последнего достаточно низка. Полученные результаты означают также более высокую реакционную способность пропенильной группы по сравнению с аллильной группой при их сополимеризации с малеимидной группой.

Модельная система ФМИ–ДАБФА

В эквифункциональной смеси при 140°C вначале образуется аддукт состава 1 : 1 по механизму “ene” реакции. Однако в дальнейшем в отличие от монофункциональной модельной системы ФМИ–АФ, где вместо сигнала расходуемых малеимидных групп возникает сложный мультиплетный сигнал с $\delta = 175.5\text{--}179.3$ м. д., в указанной системе наблюдается дублет с широкими линиями с $\delta = 176.1$ и 178.9 м. д. (рис. 5б). Как уже указывалось, появление этого дублета связано с образованием продукта “ene” реакции. При 140°C также не происходит полного превращения функциональных групп. Степень превращения малеимидных групп ($\delta = 169.6$ м. д.) составляет ~60%, примерно столько же расходуется и аллильных групп ($\delta = 34.7$ м. д.). При 200°C (21 ч) малеимидные группы исчезают полностью (отсутствует синглет с $\delta = 6.9$ м. д. в спектре ^1H и синглет с $\delta = 169.5$ м. д. в спектре ^{13}C), однако около 30% аллильных групп ($\delta = 3.4$ м. д.) при этом остается. Дублет с сигналами $\delta = 176.1$ и 178.9 м. д. еще более уширяется и слегка (~0.1 м. д.) смещается в сторону слабого поля, а его интегральная интенсивность возрастает. Учитывая, что в этих условиях реакция по малеимидным группам полностью закончилась и при этом образовался не только аддукт 1 : 1, но и высокомолекулярный полимер, указанный дублет, связанный с несимметричными атомами углерода в карбонильных группах, следует приписать аддукту 1 : 1 и всем возможным полимерным продуктам: чередующемуся сополимеру по реакции (8) и продукту поликонденсации по реакции (12) (см. ниже).

Приведенные факты означают, что часть малеимидных групп (~30%) в этих условиях израсходована на сополимеризацию с “ene” аддуктом по пропенильной группе, реакционная способность которой резко возрастает с повышением температуры. Кроме того, полученные результаты для обеих изученных модельных систем свидетельствуют о существенно более высокой реакционной способности пропенильной группы по сравнению с аллильной в реакции сополимеризации с малеимидной группой. Следует заметить, что для систем

БМДМ–ДАБФА наблюдалось эквимольное расходование функциональных групп при всех исследованных температурах. Сравнение систем БМДМ–ДАБФА, ФМИ–ДАБФА и ФМИ–АФ указывает на то, что реакционная способность малеимидной группы в БМДМ в реакции образования аддукта 1 : 1 (реакция (1)) выше, чем в ФМИ.

Новый путь протекания реакции реализуется, если молекулу ДАБФА заменить на ее монофункциональный аналог. В этом случае аддукт 1 : 1 в системе ФМИ–АФ из-за отсутствия стерических препятствий легко превращается по реакции Дильтса–Альдера в аддукт 2 : 1 и далее 3 : 1 (реакции (2) и (3)). Стерические препятствия, обусловленные присутствием изопропильной группы в молекуле ДАБФА не дают возможности аддукту 1 : 1 в системе ФМИ–ДАБФА реагировать аналогичным образом.

Реакции гомополимеризации

При температурах до 200°C гомополимеризация АФ и ДАБФА и по аллильным группам проходит с низкой скоростью (по данным ДСК [29] максимальная скорость исчезновения первого пика (~20%) достигается при ~240°C, а второго, основного, пика (~80%) при 340°C), поэтому ее можно не принимать во внимание. Аналогичное заключение можно сделать и относительно гомополимеризации ФМИ и БМДМ по малеимидным группам.

Прямыми подтверждением отсутствия гомополимеризации малеимидной группы в условиях отверждения изучаемой системы является тот факт, что в эквифункциональной системе ФМИ–ДАБФА при 200°C (21 ч) в спектре ЯМР ^{13}C не удается обнаружить сигнал с $\delta = 45.0$ м. д., характерный для углеродных атомов основной цепи гомополимера. Более того, продукт этой реакции оказывается полностью растворимым и не содержит гель-фракции, т.е. в системе в данных условиях не только не протекает гомополимеризация ФМИ, но и отсутствует продукт конденсации системы ФМИ–ДАБФА по пропенильным группам. При наличии подобной реакции гель-фракция должна была бы обязательно образовываться уже при очень низкой конверсии, поскольку аддукт 1 : 1 в эквифункциональной системе ФМИ–ДАБФА представляет собой дивинильное соединение.

О гомополимеризации аддукта 1 : 1 по пропенильной группе нет надежных количественных данных. Можно лишь утверждать, что эта реакция требует более высоких температур, и в реальной системе БМДМ–ДАБФА, она, наряду с дегидратацией (см. ниже), должна являться основным

способом сшивания цепей, образованных по механизму "ене" реакции и содержащих в основной цепи пропенильные группы.

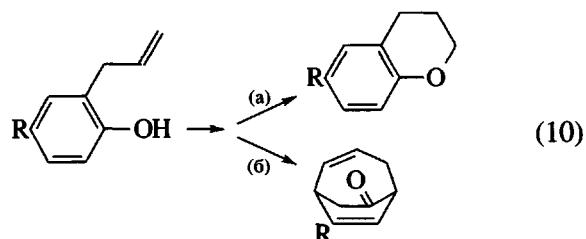
Изомеризация аллильной группы

Термическая изомеризация аллильной группы в пропенильную (реакция (9)) должна была бы сопровождаться появлением сигналов в области слабого поля из-за образования метильной группы. Однако нагревание АФ или ДАБФА до 200°C не приводит к появлению ожидаемых сигналов, что свидетельствует об отсутствии мономолекулярной термически индуцируемой изомеризации аллильных групп в указанных условиях. Не удалось обнаружить проявления этой реакции и в системе ФМИ-АФ. Таким образом, следует отвергнуть предположение о возможной изомеризации аллильных групп в пропенильные в ходе отверждения системы БМДМ-ДАБФА, сделанное в работе [18].

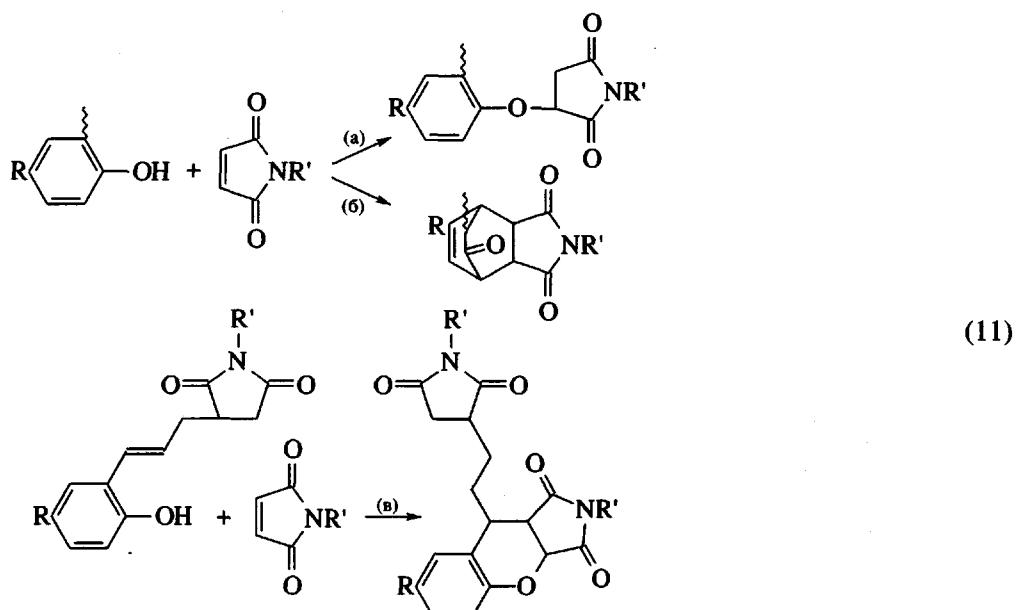
Реакции с участием гидроксильных групп

В рассматриваемой системе принципиально могут протекать три типа реакций с участием гидроксильных групп.

Внутримолекулярные реакции, в которых превращениям подвергается молекула ДАБФА

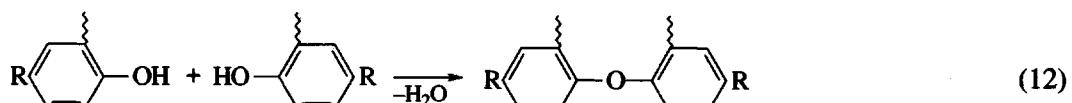


Бимолекулярные реакции, в которых превращения фенольной группы связаны с реакциями с малеимидной группой (алкилирование гидроксильной группы) (реакции (11а) и (11в)) и реакция Дильса–Альдера (11б), в которой фенольное кольцо выступает как диен



(~~ = аллильная группа или продукты ее превращений)

Реакция дегидратации при взаимодействии фенольных групп



Анализ спектров ИК, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C после нагревания АФ и ДАБФА (200°C, 21 ч) показал, что в этих условиях никаких изменений сигналов

гидроксильной группы не происходит, т.е. реакция по схеме (10) не протекает в процессе отверждения.

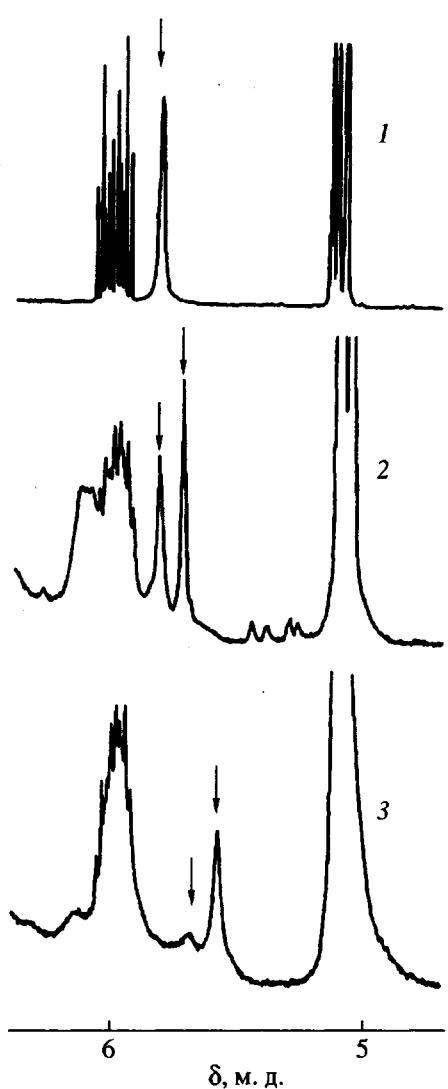


Рис. 6. Изменение спектров ЯМР ^1H в области гидроксильных групп (отмечены стрелками) в системе ФМИ–ДАБФА (2 : 1) при нагревании: 1 – исходная система; 2, 3 – после 21 ч при 140 (2) и 200°C (3).

Расходование гидроксильных групп в ходе отверждения модельной системы ФМИ–ДАБФА отчетливо фиксируется спектрами протонного магнитного резонанса (рис. 6). Первый продукт присоединения ФМИ к ДАБФА содержит два типа фенольных групп, характеризующихся наличием двух сигналов, интенсивность одного из которых падает значительно быстрее. Этот факт еще раз подтверждает, что реакция дегидратации протекает только тогда, когда хотя бы одна из фенольных групп принадлежит “ene” аддукту. С глубиной превращения и с ростом температуры

оба сигнала претерпевают существенный сдвиг в сторону слабого поля.

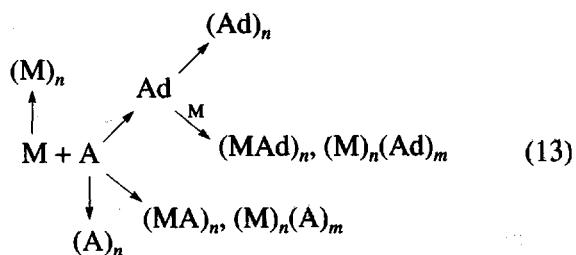
Установлено, что реакции (11а) и (11в) не протекают даже при 200°C. Об этом свидетельствует отсутствие сигнала атома углерода простой эфирной связи при $\delta = 75.2$ м. д. В спектре также не наблюдается сигнала карбонильной группы с хим. сдвигом в области 211 м. д., характерного для продукта реакции (11б). Отсюда следует, что за расходование гидроксильных групп ответственна только реакция дегидратации (12). Прямое наблюдение образования молекулы воды в реагирующей системе сделано нами с помощью газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. Количественный анализ показал, что при 140°C (2 ч) выделяется 17%, а при 180°C (2 ч) – ~50% от теоретически возможного количества воды. Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными, полученными по расходу гидроксильных групп с помощью метода ИК-спектроскопии [15] (10 и 38% соответственно). По результатам спектроскопии ЯМР ^1H расход гидроксильных групп в системе ФМИ–ДАБФА за 21 ч при 140 и 200°C составил 62 и 86% соответственно.

Сделанный вывод о механизме расходования гидроксильных групп хорошо согласуется с другими экспериментальными наблюдениями: протекание этой реакции не сопровождается какими-либо существенными изменениями в спектрах ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H за исключением расходования гидроксильных групп, а также уширением всех спектров из-за роста ММ в модельной системе. Этот вывод также хорошо согласуется со сделанным нами выше заключением об отсутствии каких-либо побочных реакций с участием малеимидной группы на основании анализа стехиометрии расходования реакционноспособных функциональных групп исследуемой системы. В реальной системе данная реакция служит мощным источником образования дополнительных сшивок при отверждении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов и литературных данных позволяет сделать следующие заключения о механизме исследуемой реакции. Процесс отверждения системы БМДМ–ДАБФА является уникальным примером последовательного протекания реакций поликонденсации и полимеризации. Реакции, протекающие в отверждении,

дающейся системе, без учета дегидратации могут быть представлены следующей схемой:



Здесь M и $(M)_n$, A и $(A)_n$, Ad и $(Ad)_n$ – малеимидные, аллильные и пропенильные группы (аддукт 1 : 1 по реакции (1)) и продукты их полимеризации соответственно, а $(MA)_n$ и $(M)_n(A)_m$, $(MAd)_n$ и $(M)_n(Ad)_m$ – чередующиеся и статистические сополимеры малеимидных групп с аллильными или изопропенильными группами соответственно.

При использовании эквимольной смеси БМДМ–ДАБФА, которую обычно применяют в промышленности, учитывая эквимольное расходование малеимидных и аллильных групп, механизм процесса сильно упрощается и основными продуктами отверждения являются полимер, образующийся по “ене” реакции (Ad) и гомополимер ($Ad)_n$.



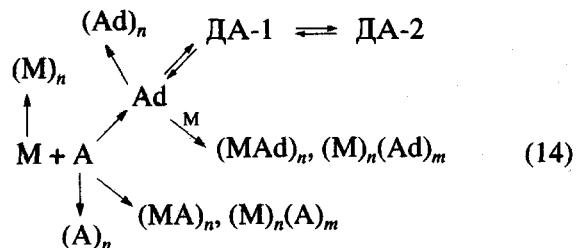
Соотношение этих продуктов должно зависеть от констант скорости только указанных выше двух последовательных реакций и температурно-временного режима отверждения. На основании полученных данных можно утверждать, что при температурах отверждения до 200°C реакция сшивания за счет полимеризации пропенильных групп практически не протекает и требует более высоких температур [29].

До настоящего времени нет ни одной работы, посвященной изучению структуры конечных продуктов отверждения изучаемой системы. Сегодня это ключевой вопрос, без решения которого невозможно установить пути превращения первичного продукта конденсации – аддукта 1 : 1. На основании полученных в работе результатов можно уверенно утверждать, что это не конденсация через реакции Дильса–Альдера, как утверждали в первоначальных и последующих работах. Нет оснований также считать, как предложено в работе [15], что конечным продуктом реакции является альтернативный сополимер типа $(MA)_n$. Еще одним аргументом в пользу механизма, предлагаемого

для эквифункциональной системы БМДМ–ДАБФА, является то, что температура стеклования системы, отверждающейся по ступенчатому режиму, зависит только от максимальной температуры отверждения и не зависит от температурно-временного режима предыдущих стадий [16]. Такой результат возможен для системы, в которой процесс отверждения протекает через последовательные реакции и невозможен для последовательно-параллельных реакций. Учитывая, что скорость “ене” реакции много выше скорости последующей полимеризации по пропенильным группам, этот вывод представляется вполне справедливым.

Для нестехиометрических смесей реагентов принципиально возможно протекание всех указанных выше реакций, а температура стеклования таких систем должна зависеть от температурно-временного режима отверждения.

В реакциях модельных соединений, в которых вместо ДАБФА используется АФ, дополнительно протекают также обратимые реакции Дильса–Альдера с образованием аддуктов 2 : 1 (ДА-1) и 3 : 1 (ДА-2).



Реализация всех указанных путей определяется соотношением исходных реагентов и температурой отверждения.

Следует подчеркнуть, что в изучаемой системе мы столкнулись с уникальным случаем, когда моделирование би- или полифункциональных реакционноспособных соединений монофункциональными, приводит не только к количественным, но и к качественным различиям в реакционной способности, т.е. изменяется сам механизм реакции. Подобное моделирование широко используется и считается вполне оправданным приемом при исследовании кинетики и механизма процессов формирования сетчатых полимеров. Как видно из полученных результатов, следует особенно внимательно относиться к возможному проявлению стерических факторов при подобном моделировании.

Учитывая обратимость реакций, использование модельной мономерной системы ФМИ-АФ для изучения высокотемпературных реакций, когда продукты реакции Дильса–Альдера служат определенным “депо” для исходных реагентов, вполне оправдано.

Из схем (13) и (14) видно, что аддукт 1 : 1 является ключевым промежуточным продуктом процесса. Структура конечного смешаного продукта в реальной системе будет определяться конкурентоспособностью путей расходования этого аддукта по различным направлениям при высоких температурах. Адекватной моделью реальной системы, как показано в настоящей работе, является эквифункциональная система ФМИ–ДАБФА. Для моделирования процесса отверждения при $T > 200^{\circ}\text{C}$ может быть использована также и система ФМИ–АФ. Единственной побочной реакцией в изучаемой системе является дегидратация фенольных групп, притом в качестве одного из компонентов обязательно выступает “ene” аддукт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sillion B. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by Allen G., Bevington J.C. Oxford: Pergamon Press, 1989. V. 5.
2. Pater R.H. // SAMPE J. 1994. V. 30. № 5. P. 29.
3. Chandra R., Rajabi L. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 37. P. 61.
4. Parker J.A., Kourtides D.A., Fohlen G.M. // High Temperature Polymer Matrix Composites / Ed. by Serafini T.J. New Jersey: Noyes Oaka Corp., 1987. P. 54.
5. Mauglio G., Palumbo R., Vitagliano V.M. // Polymer. 1981. V. 30. № 6. P. 1175.
6. Varma I.K., Fohlen G.M., Parker J.A., Varma D.S. // Polyimides / Ed. by Mittal K.L. New York: Plenum Press, 1984. V. 1. P. 683.
7. Kinloch A.J., Shaw S.J., Tod D.A. // Rubber-Toughened Plastics. Am. Chem. Soc. 208. Washington, 1984. P. 101.
8. Takeda S., Kakiuchi H. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. № 7. P. 1351.
9. Zahir S., Chaudhari M.A., King J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 25. P. 141.
10. Nagai A., Takanashi A., Suzuki M., Kusagari S., Mukoh A. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 9/10. P. 2241.
11. Mijovic J., Schafrazen B. // SAMPE J. 1990. V. 26. № 1. P. 51.
12. Lin K.F., Lin J.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. № 8. P. 1601.
13. Morgan R.J., Yurek R.J., Yen A., Donnellan T. // Polymer. 1993. V. 34. № 4. P. 835.
14. Gu A., Liang G., Lan L. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. № 5. P. 799.
15. Mijovic J., Andjelic S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 239.
16. Morgan R.J., Shin E., Rozenberg B.A., Yurek A. // Polymer. 1997. V. 38. № 3. P. 639.
17. Yuan Q., Huang F., Jiao Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. № 2. P. 459.
18. Phelan J.C., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6837.
19. Phelan J.C., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6845.
20. Shibahara S., Yamamoto T., Yamaji T., Motoyoshiya J., Hayashi S. // Polym. J. 1998. V. 30. № 5. P. 404.
21. Shibahara S., Yamamoto T., Yamaji T., Motoyoshiya J., Hayashi S. // Polym. J. 1998. V. 30. № 5. P. 410.
22. Bryce-Smith D., Gilbert A., McColl I.S., Yianni P.J. // Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. P. 951.
23. Odian G. Principles of Polymerization. New York: Wiley, 1991.
24. Pouchert C.J. The Aldrich Library of Infrared Spectra. Milwaukee WI: Aldrich Chemical Co., 1981.
25. Levy G.C., Nelson G.L. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemist. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1972.
26. Бови Ф.А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977.
27. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985.
28. Онищенко А.С. Диеновый синтез. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
29. Розенберг Б.А., Джавадян Э.А., Morgan R.J., Shin E. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 646.

The Cure Mechanism of the 4,4'-(N,N'-Bismaleimide)diphenylmethane-2,2'-Diallylbisphenol A System

B. A. Rozenberg*, G. N. Boiko*, R. J. Morgan**, and E. E. Shin**

**Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

***Advanced Materials Engineering Experiment Station, Michigan State University,
2203 Eastman Avenue, Midland, MI 48640, the United States*

Abstract—Some kinetic features of reactions occurring at 140–200°C in equifunctional actual and model systems (phenylmaleimide-2,2'-diallylbisphenol A and phenylmaleimide-2-allylphenol) were studied by the techniques of IR and ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The equifunctional conversion of maleimide and allyl groups yielding the 1 : 1 addition product takes place in this temperature range. The mechanism of the reaction involving monofunctional reactants differs from that of the cure of the actual system because of steric hindrances in 2,2'-diallylbisphenol A, which retard reversible Diels–Alder reactions, and different reactivity of maleimide groups. It was found that the only side reaction in the system of interest is the dehydration of phenolic groups that necessarily involves the 1 : 1 adduct as a reactant.