

УДК 541.64:547.57

БИСМАЛЕИМИДНЫЕ МАТРИЦЫ
НА ОСНОВЕ 4,4'-(N,N'-БИСМАЛЕИМИД)ДИФЕНИЛМЕТАНА,
3,3'-ДИАЛЛИЛ-4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛПРОПАНА-2,2'
И ЕГО МЕТИЛИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО¹

© 2002 г. Б. А. Розенберг, Б. А. Комаров, Л. М. Богданова,
А. И. Перехрест, Е. К. Максимова, Э. А. Джавадян,
Л. Л. Гурьева, Г. А. Эстрина

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 14.01.2002 г.
Принята в печать 17.06.2002 г.

Синтезирован метилированный аналог 2,2'-диаллилбисфенола А (ДАБФА). С помощью методов спектроскопии ИК-, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C, элементного и рефрактометрического анализа и адсорбционной хроматографии охарактеризована его структура. Проведено сравнительное исследование реакционной способности ДАБФА и 2-аллилфенола и их метилированных аналогов в реакции термически индуцируемой радикальной полимеризации и в реакции конденсации с 4,4'-(N,N'-бисмалеимид)дифенилметаном (БМДМ). Исследованы процессы гелеобразования для эквифункциональных систем БМДМ–ДАБФА и БМДМ–(ДАБФА+метилированный ДАБФА, 1 : 1 моль/моль) и определены физико-механические свойства полученных полимеров. Установлен факт более высокой реакционной способности метилированного аналога ДАБФА по отношению к термически индуцируемой радикальной полимеризации. Этот факт позволил непротиворечиво объяснить причины наблюдавшихся различий в кинетическом и реокинетическом поведении изученных бисмалеимидных систем и физико-механических свойств отверженных полимеров на их основе.

ВВЕДЕНИЕ

Бисмалеимидные матрицы на основе 4,4'-(N,N'-бисмалеимид)дифенилметана (БМДМ) и 2,2'-диаллилбисфенола А (ДАБФА) нашли широкое применение для получения высокопрочных и высоко-теплостойких углепластиков, которые используют при создании изделий для высокоскоростной авиации, аeronautики и электроники. Выполненные ранее работы по исследованию кинетических закономерностей и механизма процесса отверждения указанной системы [1–9] выявили, что этот процесс сопровождается дегидратацией фенольных групп ДАБФА [1–5]. Вклад данной реакции становится заметным уже при 140°C, и с по-

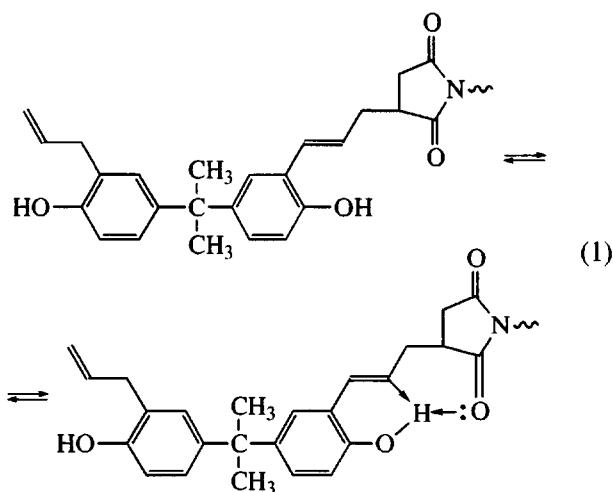
вышением температуры отверждения ее роль возрастает. Расход фенольных групп линейно растет с расходованием малеимидных групп [5], т.е. с увеличением выхода продукта конденсации малеимидных и аллильных групп [2]. Столь высокая реакционная способность фенольных групп в реакции самоконденсации кажется весьма удивительной, поскольку фенольные группы ДАБФА при нагревании в отсутствие бисмалеимидного компонента устойчивы по отношению к реакции самоконденсации вплоть до 300°C.

В предыдущей работе [2] было показано, что расходуются те фенольные группы, которые находятся рядом с уже прореагировавшими с малеимидными группами. Резкий рост реакционной способности этих фенольных групп, по-видимому, связан с сильным “разрыхлением” связи O–H вследствие внутримолекулярного донорно-акцепторного взаи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33195а).

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

модействия атома водорода с двойными связями пропенильной группы и неподеленной парой электронов атома кислорода карбонильной группы, как это представлено ниже.



Реакция дегидратации в реальной системе играет крайне негативную роль: она приводит к увеличению степени сшивания, что неминуемо влечет повышение жесткости и хрупкости образующейся полимерной матрицы, а выделяющаяся вода обуславливает ее пористость.

Устранение побочной реакции дегидратации возможно при использовании вместо ДАБФА его метилированного производного – 3,3'-диаллил-4,4'-диметоксидифенилпропана (**ДМБФА**). Использование этого сомономера вместо ДАБФА должно привести также и к понижению вязкости исходной реакционной смеси мономеров вследствие ликвидации донорно-акцепторного взаимодействия компонентов по типу водородных связей при отсутствии фенольных групп в системе.

Следует заметить, что с точки зрения сохранения высокой термостабильности полимерной матрицы более целесообразным было бы получение не алкиловых, а ариловых эфиров на основе ДАБФА. Однако наличие в *ортого*-положении к гидроксильной группе аллильной группы не дает возможности осуществить такой синтез. Как показано в работе [10], реакция алкилирования 2-аллилфенола галоидарилами, протекающая лишь при достаточно высоких температурах (~150°C), сопровождается изомеризацией аллильной группы в пропенильную.

Настоящая работа посвящена практической реализации изложенных выше соображений и проверке целесообразности использования ДМБФА в качестве сомономера при получении бисмалеимидных матриц. Учитывая невысокую степень чистоты ДАБФА по сравнению с его монофункциональным аналогом – 2-аллилфенолом (**АФ**), последний был

использован для отработки методики синтеза ДМБФА, а также более точного определения физико-химических характеристик (например, энталпии взаимодействия аллильной и малеимидной группы ДМДФА с БМДМ). Имеющиеся в литературе сведения о 2-аллиланализоле (**ААН**) [11] являются устаревшими, поэтому мы приводим также физико-химические характеристики и этого мономера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

ДАБФА (фирма “Ciba-Geigy Corp.”) и АФ (98%, “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки.

Углекислый калий и сульфат магния (ч.д.а.) сушили при 250°C в течение 3 ч с последующим охлаждением и хранением в эксикаторе.

Ацетон (х.ч.), в течение 1 суток выдержаный над прокаленным в течение 3 ч при 250°C K₂CO₃, деканттировали и перегоняли в токе сухого аргона; его хранили над молекулярными ситами марки 4А. Остальные реагенты использовали без предварительной очистки.

Метилирование ДАБФА и АФ проводили по несколько модифицированной методике [12]. Навески АФ (или ДАБФА), ацетона в количестве в 2.5 раза большем общего количества реагентов (АФ и йодистого метила), K₂CO₃ при мольном отношении [K₂CO₃] : [ОН] = 1.2 и йодистого метила при мольном отношении [CH₃J] : [ОН] = 2.4 загружали в круглодонную колбу, снаженную обратным холодильником и магнитной мешалкой. Синтез проводили в атмосфере аргона при кипячении реакционной смеси и при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой. Степень завершенности реакции контролировали ИК-спектроскопически по расходованию групп OH. Отбор проб для кинетических исследований осуществляли в токе аргона. После окончания процесса реакционную смесь фильтровали, ацетон и избыточный йодистый метил отгоняли при атмосферном давлении, к фильтрату добавляли хлористый метилен, разбавляя его в ~3 раза, и промывали 3–4 раза в делительной воронке двойным избытком дистиллированной воды. После сушки раствора продукта в хлористом метилене сульфатом магния растворитель отгоняли при атмосферном давлении. Окончательная сушка и удаление следов растворителя от продуктов реакции осуществляли в вакууме при 50°C (*p* = 0.13 Па). ААН дополнительно перегоняли в вакууме при *T*_{кип} = 68°C (*p* = 6.4 Па). Выход ДМБФА и ААН составил 95 % за 35 ч. Конверсия

Таблица 1. Результаты элементного и рефрактометрического анализов

Вещество	Углерод, %		Водород, %		d^{18} , г/см ³	n_D^{18}	MR*	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено			расчет	эксперимент
ДАБФА	81.82	80.64	7.79	8.22	1.080	1.587	100.6	95.8
		80.29		8.04				
ДМБФА	82.14	80.82	8.33	8.53	1.044	1.556	106.6	103.4
		80.79		8.68				
АФ	80.60	79.59	7.46	7.83	1.018	1.545	41.4	40.3
		79.23		7.78				
ААН	81.08	82.58	8.11	8.99	0.975	1.524	46.6	46.5
		82.42		8.44				

* Молекулярная рефракция.

гидроксильных групп ДАБФА по данным ИК-спектроскопического анализа составила при этом 84%, а ААН – 90%.

Элементный и рефрактометрический анализы показали достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных измеренных параметров для синтезированных мономеров (табл. 1).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре "Specord M-80" методом раздавленной капли вещества между кристаллами KBr при комнатной температуре в диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Степень превращения α фенольных групп в метоксильные определяли ИК-спектроскопически, используя полосу поглощения гидроксильных групп с максимумом поглощения 3460 см⁻¹. В качестве внутреннего стандарта при метилировании АФ служила полоса поглощения деформационных колебаний связи С–Н ароматического кольца при 752 и 820 см⁻¹ при метилировании ДАБФА. Конверсию фенольных групп рассчитывали по формуле

$$\alpha = [1 - (I_{t, 3460} I_{0, 752}) / (I_{t, 752} I_{0, 3460})],$$

где I_t и I_0 – интенсивность поглощения реакционной среды при соответствующих длинах волн при времени t и $t = 0$.

За конверсией аллильных и малеимидных групп следили по изменению интенсивности поглощения при $\nu = 915$ и 3100 см⁻¹ соответственно,

используя в качестве внутреннего стандарта полосу поглощения валентных колебаний ароматического кольца при 1500 см⁻¹ или карбонильной группы при 1715 см⁻¹.

Хроматографическое исследование в адсорбционном режиме осуществляли на жидкостном хроматографе фирмы "Waters" с рефрактометрическим и фотометрическим детекторами на колонке (150 × 4 мм) с сорбентом NovaPak C18. Фотометрическое детектирование осуществляли при длине волны 205 нм. В качестве элюента для адсорбционной хроматографии использовали смесь метанола квалификации о.ч. с водой (30 : 70), скорость элюирования 0.7 мм/мин. Количественную обработку хроматограмм проводили с использованием программы Миллениум 32.

Спектры ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре АС 200-Р (200 МГц для ¹Н и 50.3 МГц для ¹³C) при 22°C. В качестве растворителя использовали дейтерированый хлороформ, а внутреннего стандарта – тетраметилсилан.

Кинетику процесса тепловыделения в процессе отверждения при нагревании от 20 до 350°C изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-3 при скорости нагревания 8 град/мин в атмосфере аргона. Кинетику реакции в изотермическом режиме изучали с использованием микрокалориметра МКС.

Реокинетические исследования проводили на приборе "Реотест-2" с измерительным устройством типа конус–плоскость в интервале 140–160°C.

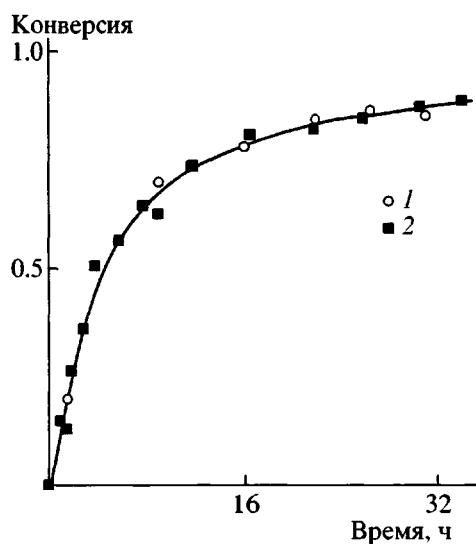


Рис. 1. Кинетическая кривая процесса метилирования ДАБФА (1) и АФ (2).

В процессе отверждения измеряли напряжение сдвига при различных скоростях сдвига. Время достижения критической конверсии при гелеобразовании определяли по отрезку, отсекаемому на оси абсцисс касательной к реокинетическим кривым в момент резкого нарастания вязкости.

Образцы для механических испытаний получали методом свободной заливки в формы и по-

следующего их отверждения по температурному режиму, обеспечивающему полную конверсию функциональных групп: 2 ч при 180°C, 1 ч при 200°C и 1 ч при 250°C. Для приготовления композиции использовали специально сконструированный реактор, снабженный масляной рубашкой, высокоскоростной мешалкой (1500 об/мин) и системой вакуумирования, что позволяло при интенсивном перемешивании быстро вакуумировать систему при давлении ниже 66 Па). Отверженную композицию подвергали термомеханическим испытаниям на приборе УИП-70-М при давлении 0.2 МПа и скорости подъема температуры 2.5 град/мин. Криевые ТГА снимали на дериватографе Q-1000D при скорости нагревания 5 град/мин.

Механические свойства полимеров измеряли на приборе У-10 при скорости нагружения 0.5 мм/мин и комнатной температуре в соответствии со стандартами ASTM D695-69 и ASTM D5045-91.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые расходования фенольных групп в ходе метилирования приведены на рис. 1. Как видно, скорость метилирования АФ и ДАБФА практически одинакова. Реакция полностью завершается через ~70 ч.

ИК-спектры ДАБФА и АФ и продуктов их метилирования приведены на рис. 2. В конечных про-

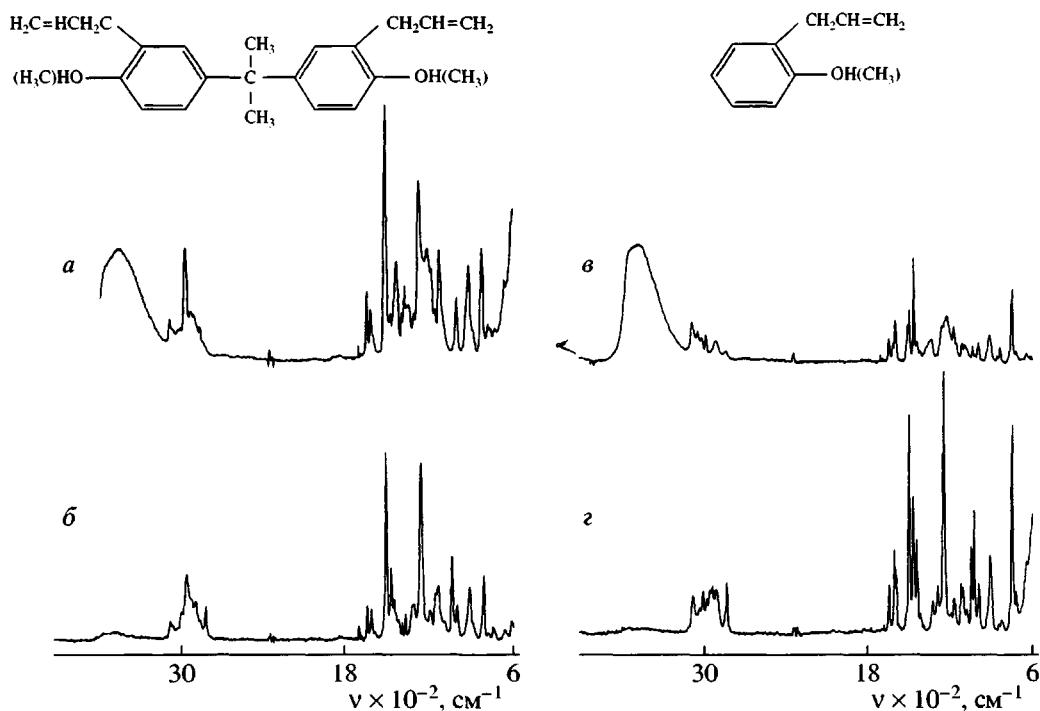


Рис. 2. ИК-спектры ДАБФА (*а*), ДМБФА (*б*), АФ (*в*) и ААН (*г*).

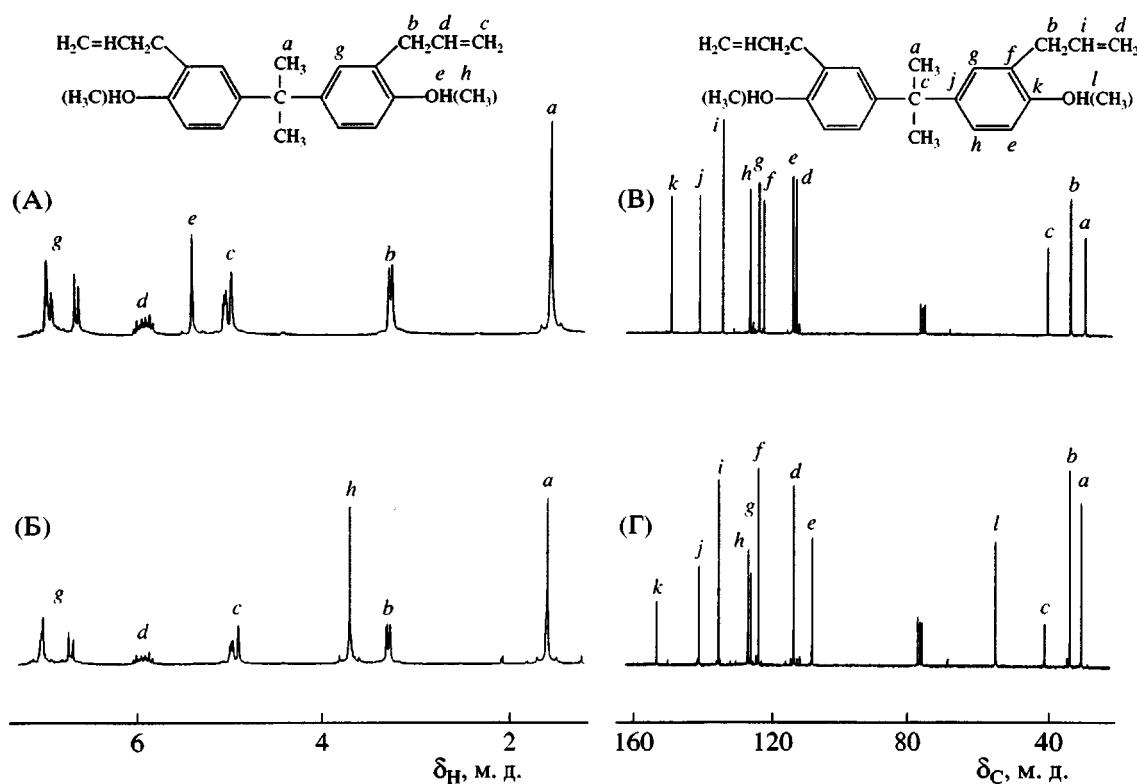


Рис. 3. Спектры ЯМР ^1H (А, Б) и ЯМР ^{13}C (В, Г) ДАБФА (А, В) и ДМБФА (Б, Г).

дуктах реакции практически полностью исчезает поглощение групп OH (3460 см^{-1}) и появляются новые сигналы, обусловленные простой эфирной связью ($1244, 1052$ и 1032 см^{-1}) и группой CH_3 ($2836, 1492 \text{ см}^{-1}$). Поглощение аллильных групп ($1640, 916$ – $912, 996 \text{ см}^{-1}$) в ходе метилирования остается неизменным.

Аналогичные изменения регистрируются и на ЯМР-спектрах (рис. 3 и 4). На этих рисунках приведено также отнесение сигналов, наблюдаемых в ЯМР-спектрах. В спектрах ЯМР ^1H сомономера ДМБФА исчезает сигнал группы OH (5.44 м. д.) и появляется сигнал группы OCH_3 (3.73 м. д.), для ААН характерно изменение мультиплета (5.9–6.0 м. д.) в связи с исчезновением групп OH и появлением интенсивного сигнала группы CH_3 (3.63 м. д.). В спектрах ЯМР ^{13}C соединений ДМБФА и ААН появляется новый сигнал группы CH_3 соответственно при 55.3 и 55.1 м. д. и происходит смещение хим. сдвигов атомов углерода бензольного кольца в *ортого*-положении к группе OCH_3 (для ДМБФА: 116.1 → 109.7 и 124.7 → → 125.4; для ААН: 116.1 → 110.4 и 126.0 → → 128.7 м. д.).

Хотя ДАБФА уже давно используется в полимерной химии [13, 14], он до сих пор остается не-

достаточно чистым веществом. По данным адсорбционной хроматографии (рис. 5А, 5Б) ДАБФА содержит до 11% примесей, которые представляют собой продукты неполной конверсии как на стадии алкилирования бисфенола А хлористым аллилом, так и на стадии перегруппировки образовавшегося диаллилового эфира бисфенола А в ДАБФА (перегруппировка Кляйзена).

Примеси исходного ДАБФА остаются и в метилированном производном (рис. 5В, 5Г). В продукте метилирования содержится 1.7% непрореагировавшего ДАБФА, 24% монометилзамещенного и ~60% диметилзамещенного продукта – ДМБФА. Наличие примесей в исходном АФ и продукте его метилирования (ААН) хроматографически обнаружить не удается (рис. 6).

В соответствии с ожидаемым ДМБФА характеризуется значительно более низкими значениями динамической вязкости, чем ДАБФА (0.29 и 19 Пас соответственно при 19°C и 0.02 и 1.4 Пас при 40°C). ДМБФА является более плохим растворителем для БМДМ, чем 2,2'-диаллилбисфенола А. БМДМ растворяется в ДАБФА при эквимольном соотношении при температуре на 25 – 30°C ниже температуры своего плавления. Кроме того, раствор БМДМ–ДАБФА (1 : 1) при быстром охлаждении застекловывается ($T_c = 13^\circ\text{C}$) и хранится в

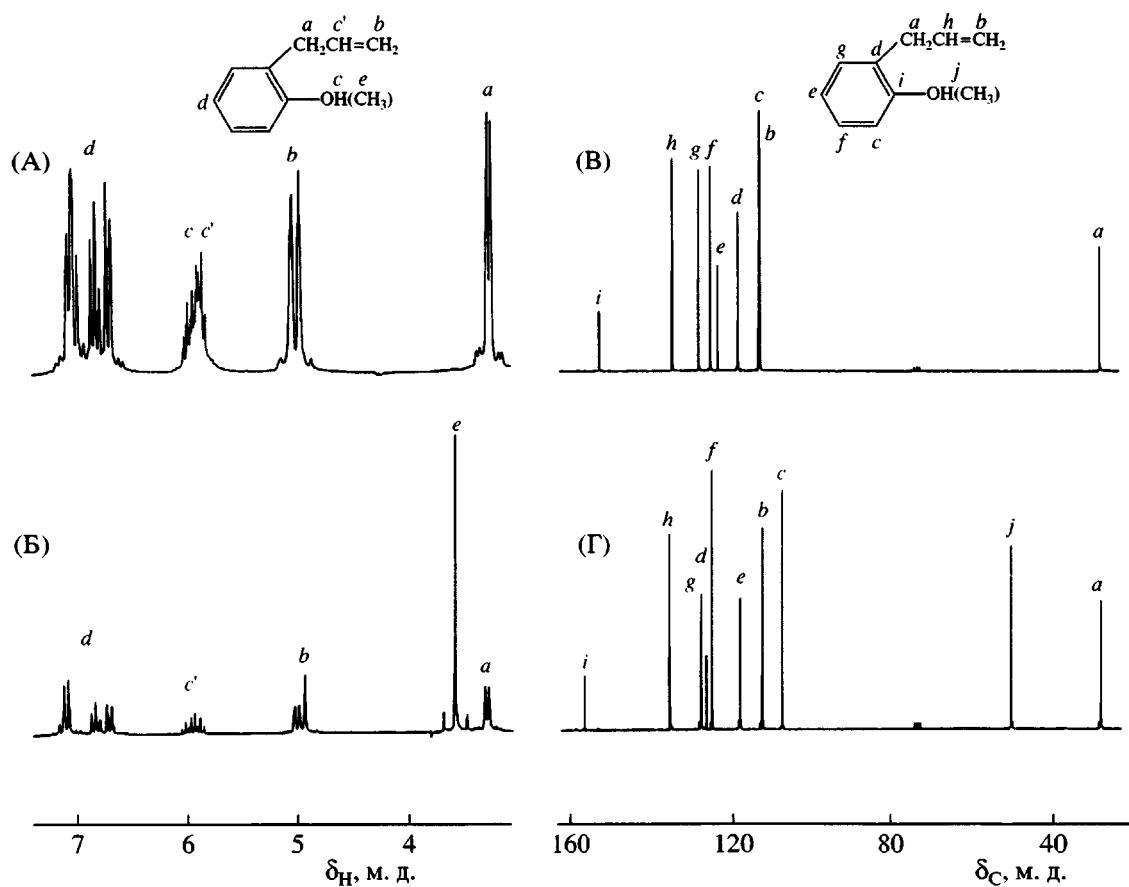


Рис. 4. Спектры ЯМР ¹H (А, Б) и ЯМР ¹³C (В, Г) АФ (А, В) и ААН (Б, Г).

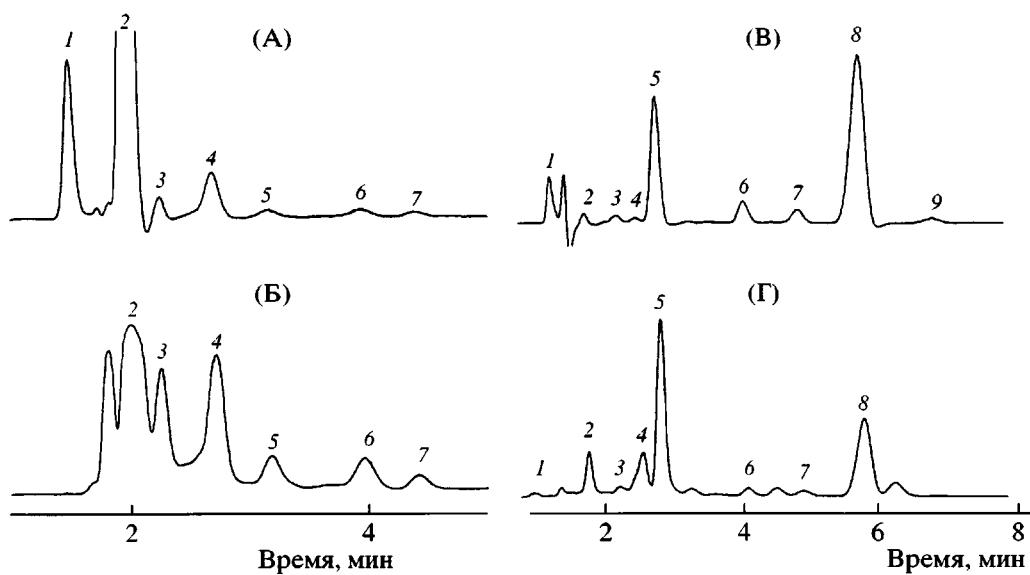


Рис. 5. РП- (А и В) и УФ-хроматограммы (Б и Г) ДАБФА (А и В) и ДМБФА (Б и Г); 1 – метанол, 2 – ДАБФА, 4 – монометилированный ДАБФА, 5 – ДМДАБФА, остальные пики – неидентифицированные примеси. Пояснения в тексте.

таком состоянии в течение нескольких месяцев без помутнения, связанного с медленной кристаллизацией БМДМ, что обеспечивает существенные удобства в технологии получения композитов на основе этой матрицы. Для растворения БМДМ в ДМБФА при эквимольном соотношении компонентов требуются несколько более высокие температуры, близкие к температуре плавления БМДМ ($\sim 160^\circ\text{C}$). Такие температуры неприемлемы с точки зрения жизнеспособности композиции. Охлаждение раствора БМДМ–ДМБФА (1 : 1) приводит к быстрой кристаллизации БМДМ. Чтобы избежать этих негативных свойств системы БМДМ–ДМБФА (1 : 1), дальнейшие исследования проводили с эквифункциональной системой БМДМ – (ДАБФА+ДМБФА, 1 : 1), т.е. диаллильный компонент матрицы компоновали из эквимольной смеси ДАБФА+ДМБФА. Эта система так же, как и система БМДМ–ДАБФА, быстро переходит в растворимое состояние при умеренном нагревании ($\sim 135^\circ\text{C}$), а при охлаждении она стекается ($T_c = 8^\circ\text{C}$) и хорошо хранится без кристаллизации БМДМ.

Приведенные выше данные ярко иллюстрируют важную, а часто и определяющую роль межмолекулярных взаимодействий в характеристике растворимости веществ, вязкости их растворов и создания кинетических затруднений при кристаллизации одного из кристаллизующихся компонентов.

В табл. 2 приведены значения энталпии полимеризации ДАБФА и ДМБФА и их смесей с БМДМ. Здесь же показаны температуры максимумов, наблюдаемых на кривой ДСК. Как видно, полимеризация метилированного ДАБФА протекает при значительно более низких температурах (на $60\text{--}100^\circ\text{C}$), чем полимеризация ДАБФА. При этом примерно на столько же понижается и температура начала полимеризации. Это означает, что скорость термического инициирования полимеризации ДМБФА существенно выше, чем та-ковая для ДАБФА. Как и следовало ожидать, величина энталпии полимеризации ДМБФА выше по сравнению с ДАБФА (табл. 2).

Бисмалеимидные системы на основе ДАБФА и ДМБФА показывают аналогичные закономерности, однако эффект понижения температуры начала реакции заметно меньше. Использование метилированного аллильного компонента (ДМБФА) приводит к снижению температуры реакции лишь на $20\text{--}60^\circ\text{C}$ (табл. 2). Аналогичные результаты получены и при изучении кинетики реакции методом изотермической калориметрии (рис. 7). Как видно из рисунка, скорость отверждения бисмалеи-

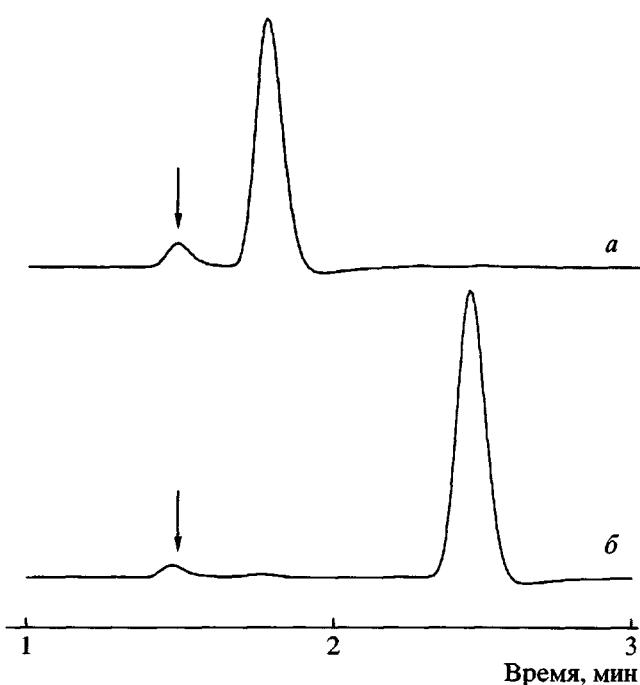


Рис. 6. РФ-хроматограммы АФ (а) и ААН (б).
Стрелки – пики метанола.

мидной системы с добавками ДМБФА несколько выше, чем на основе ДАБФА.

Это явление играет весьма негативную роль при отверждении бисмалеимидной системы, поскольку при эквифункциональном соотношении малеимидных и аллильных групп часть аллильных групп расходуется на гомополимеризацию или сополимеризацию с малеимидными группами, а не на их конденсацию по так называемой “ene” реакции из-за нарушения стехиометрии, что приводит в конечном счете к существенно различающимся структурам отверженных полимеров, причем в случае добавок ДМБФА структура становится более неоднородной.

Таблица 2. Результаты ДСК-исследований ДАБФА, ДМБФА и их эквифункциональных смесей с БМДМ

Вещество	Температура максимумов на кривых ДСК, $^\circ\text{C}$	ΔH , кДж/г-экв	Конверсия по данным ИК-спектроскопии
ДАБФА	250 и 350	90.0	~1.0
ДМБФА	190 и 250	100.0	~1.0
ДАБФА–БМДМ	169 и 269	82.0	0.95
ДМБФА–БМДМ	147 и 207	84.0	0.94

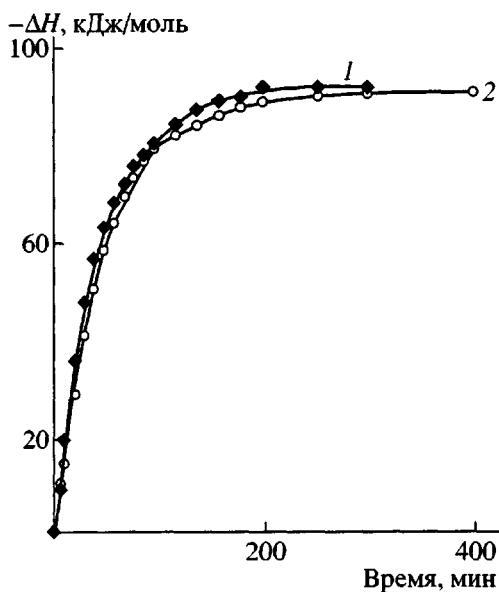


Рис. 7. Кинетика тепловыделений при полимеризации ДМБФА (1) и ДАБФА (2) при 180°C.

Повышенная реакционная способность ДМБФА подтверждается и результатами реохимических исследований (рис. 8, табл. 3). При всех температурах наблюдается более низкая величина критической конверсии гелеобразования для системы, содержащей ДМБФА по сравнению с системой БМДМ–ДАБФА. Согласие обоих методов определения критической конверсии при гелео-

бразовании для системы БМДМ–ДАБФА следует признать вполне удовлетворительным. Однако для системы, содержащей ДМБФА, определение критической конверсии при гелеобразовании по растворимости дает более низкие значения по сравнению с реохимическим методом.

Следует отметить, что относительно большие величины точки гелеобразования для обоих исследованных систем свидетельствуют о том, что реакция вначале развивается за счет конденсации аллильных и малеимидных групп, приводящей к образованию линейного полимера, сшивание которых осуществляется за счет участия пропенильных групп, образовавшихся в первой реакции, а также частичной гомополимеризации малеимидных групп.

Обращает на себя внимание также и то, что наблюдается явно выраженная тенденция роста критической конверсии для обоих исследованных систем при увеличении температуры отверждения. Этот факт означает, что скорость роста линейных цепей с повышением температуры возрастает быстрее, чем скорость реакций сшивания за счет полимеризации любых ненасыщенных связей, т.е. значение энергии активации реакции конденсации выше, чем эффективное значение энергии активации для реакции термически индуцируемой полимеризации ненасыщенных связей в отверждющейся системе.

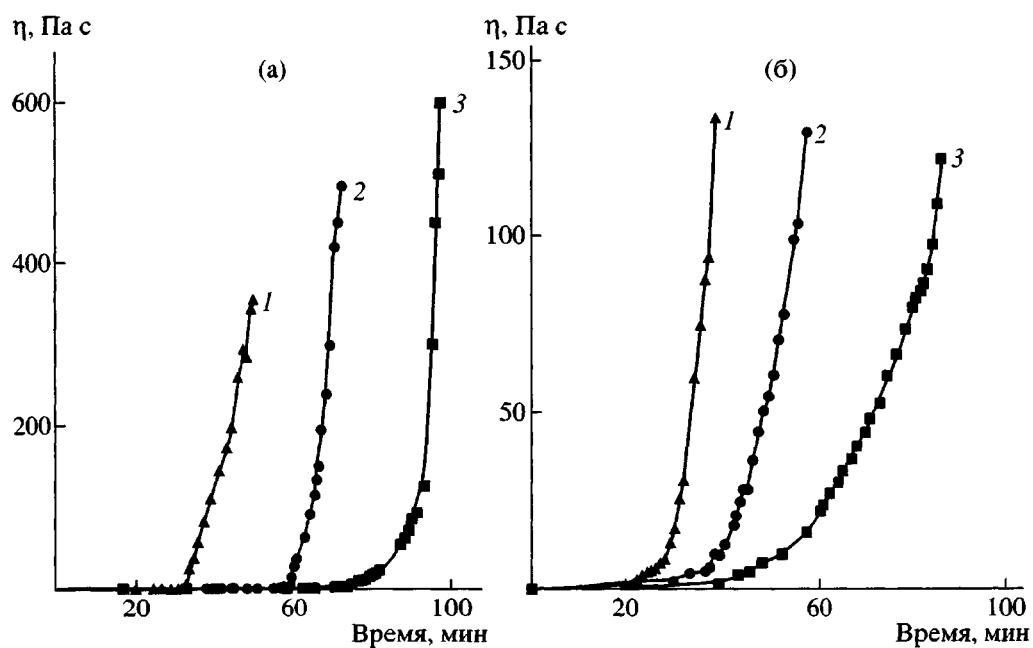


Рис. 8. Реохимические кривые отверждения эквифункциональных систем (а) и БМДМ–(ДАБФА + ДМБФА, 1 : 1) (б) при 160 (1), 150 (2) и 140°C (3).

Таблица 3. Критическая конверсия при гелеобразовании α_t эквифункциональных систем БМДМ–ДАБФА и БМДМ–(ДАБФА + ДМБФА, 1 : 1), определенная реокинетическим методом и по растворимости в ДМФА при различных температурах отверждения

$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{t, \text{рео}}$	$\alpha_{t, \text{ДМФА}}$	$\alpha_{t, \text{рео}}$	$\alpha_{t, \text{ДМФА}}$
	БМДМ–ДАБФА		БМДМ–(ДАБФА + ДМБФА, 1 : 1)	
140	0.23	0.22	0.19	0.17
150	0.27	0.25	0.21	0.17
160	0.28	0.30	0.25	0.16

Более низкие значения точки гелеобразования, определенной по растворимости в ДМФА полимера на основе ДМБФА, по сравнению с критической конверсией, определенной реокинетическим методом, очевидно, связаны с растворимостью малополярных линейных бисмалеимидных цепей на основе ДМБФА при определенной конверсии в таком полярном растворителе, как ДМФА. Это предположение хорошо согласуется с тем, что критические конверсии для значительно более полярного бисмалеимидного полимера на основе ДАБФА, определенные двумя различными методами, хорошо согласуются между собой.

Результаты реокинетического исследования полностью отвергают механизм радикальной чередующейся сополимеризации аллильных и малеимидных групп, предложенный в работе [5] для объяснения кинетических закономерностей полимеризации бисмалеимидной системы на основе ДАБФА. При этом следовало ожидать очень низких значений критической конверсии при гелеобразовании, которые к тому же не должны были бы практически зависеть от температуры отверждения.

В табл. 4 суммированы результаты измерений физико-механических свойств отверженных полимеров. Как видно, замена части ДАБФА в бисмалеимидной композиции на ее метилированный аналог

практически не влияет на прочностные и деформационные свойства полимера при сжатии, однако приводит к понижению физико-механических характеристик полимерной матрицы, ответственных за вязкость разрушения. Данные термомеханического анализа свидетельствуют о том, что наличие метоксильных групп в диаллильном компоненте приводит к резкому уменьшению температуры стеклования. Следует заметить, что проведенные нами расчеты температуры стеклования на основании химической структуры отверженного полимера [15] показали, что если бы механизм реакции не изменился при замене ДАБФА на его метилированный аналог, то температура стеклования отверженного полимера должна была бы даже возрасти. Полученный же экспериментальный результат по температурам стеклования этих полимеров означает, что мы имеем дело с полимерами различной химической структуры.

Совершенно удивительными оказались результаты термогравиметрического анализа (рис. 9). Полимер на основе БМДМ–ДАБФА теряет около 4% массы при нагревании до 380°C, тогда как полимер с добавкой метилированного ДАБФА при нагревании до этой температуры сохраняет термостабильность. Если учесть, что лишь половина ДАБФА в исходной системе заменена на метилированный аналог, то следовало ожидать протекания реакции дегидратации, т.е. кривая ТГА должна была бы походить на кривую ТГА для системы БМДМ–ДАБФА, хотя и проходит несколько ниже ее. Однако в действительности термостабильность увеличивается значительно в большей степени. Мы полагаем, что этот результат связан с уже отмеченным выше различием в структуре полимера, образующегося при наличии добавок ДМБФА, вследствие существенно возросшей роли реакции радикальной гомополимеризации компонентов при низких температурах по сравнению с системой БМДМ–ДАБФА, где эти реакции играют незначительную роль [1–4]. Высокая термостабильность бисмалеимидной системы с добавкой ДМБФА означает, что в отверженном полимере концентрация структур, образующихся по “ene” реакции (схема (1)), приводящих к образо-

Таблица 4. Физико-механические свойства бисмалеимидных полимерных матриц

Полимерная матрица на основе	Сжатие			$K_{1c}^{1/2}$, кг/см ^{3/2}	G_{1c} , кг/см	$T_c, ^\circ\text{C}$
	$E, \text{МПа}$	$\sigma_\infty, \text{МПа}$	$\varepsilon_\infty, \%$			
БМДМ–ДАБФА (1 : 1)	1300 ± 20	215 ± 10	20.9 ± 1.5	110 ± 37	0.93 ± 0.35	300
БМДМ–(ДАБФА + ДМДАБФА, 1 : 1) (1 : 1)	1350 ± 25	213 ± 13	19.5 ± 1.5	81 ± 15	0.24 ± 0.07	220

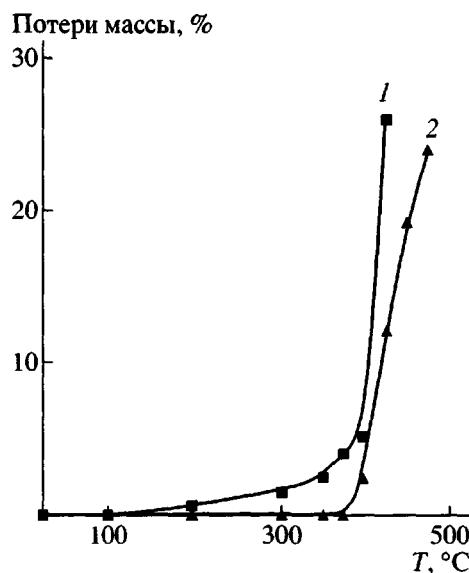


Рис. 9. Кривые ТГА для эквифункциональных систем БМДМ-ДАБФА (1) и БМДМ-(ДАБФА + ДМБФА, 1 : 1) (2).

ванию "активированных" гидроксильных групп, которые ответственны за реакцию дегидратации, существенно понижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предпринятая нами попытка устранить реакцию дегидратации фенольных групп в ходе отверждения практически важной системы БМДМ-ДАБФА за счет использования метилированного аналога ДАБФА хотя и увенчалась успехом, однако механизм влияния метилированного аллильного компонента на термостабильность образующегося сетчатого полимера оказался значительно более сложным, чем это предполагалось при постановке настоящей работы. Высокая реакционная способность аллильных групп ДМБФА по отношению к термически индуцируемой радикальной полимеризации приводит к образованию отверженного бисмалеимидного полимера на основе ДМБФА с химической структурой, существенно отличной от таковой при образовании бисмалеимидного полимера на основе БМДМ-ДАБФА.

Полученные результаты показывают очень высокую чувствительность свойств высокотеплостойких полимеров к их структуре: даже незначительные изменения строения мономера приводят к значительному изменению структуры и, как следствие, термических и механических характеристик отверженных полимеров. Очевидно также, что высокие значения этих характеристик в

случае системы БМДМ-ДАБФА в значительной мере связаны с наличием развитой системы водородных связей за счет гидроксильных групп, взаимодействующих со всеми электронодонорными атомами отверженного полимера.

Синтезированные метилированные производные аллилфенольных мономеров могут быть использованы в качестве реакционноспособных разбавителей при получении высокотеплостойких полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morgan R.J., Shin E., Rozenberg B.A., Yurek A. // Polymer. 1997. V. 38. № 3. P. 639.
2. Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Morgan R.J., Shin E.E. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 42. № 4. С. 630.
3. Розенберг Б.А., Джавадян Э.А., Morgan R.J., Shin E.E. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 42. № 4. С. 646.
4. Rozenberg B. A., Dzhavadyan E.A., Morgan R. J., Shin E. E. // Macromol. Symp., Polymer Networks / Ed. by Galina H. 2001. V. 171. P. 87.
5. Mijovic J., Andjelic S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 1. P. 239.
6. Phelan J.C., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6837.
7. Phelan J.C., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6845.
8. Shibahara S., Yamamoto T., Yamaji T., Motoyoshiya J., Hayashi S. // Polym. J. 1998. V. 30. № 5. P. 404.
9. Shibahara S., Yamamoto T., Yamaji T., Motoyoshiya J., Hayashi S. // Polym. J. 1998. V. 30. № 5. P. 410.
10. Barton J.M., Chaplin A., Hamerton J., Howlin B.J. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5421.
11. Beilsteins' Handbook der Organische Chemie. Berlin; Gottingen; Heidelberg: Springer-Verlag, 1949. V. 6. P. 528.
12. Синтез органических препаратов. М.: Госхимиздат, 1952. Т. 3. С. 134.
13. Коршак В.В., Виноградова С.В., Валецкий П.М., Деборин М.Г. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1963. № 3. С. 3.
14. Коршак В.В., Виноградова С.В. Полиарилаты. М.: Наука, 1964. С.37.
15. Розенберг Б.А., Аскадский А.А. Неопубликованные результаты.

Bismaleimide Matrices Based on 4,4'-(N,N'-Bismaleimide)diphenylmethane, 3,3'-Diallyl-4,4'-dioxydiphenylpropane-2,2', and Its Methylated Derivative

**B. A. Rozenberg, B. A. Komarov, L. M. Bogdanova, A. I. Perekhrest,
E. K. Maksimova, E. A. Dzhavadyan, L. L. Gur'eva, and G. A. Estrina**

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

Abstract—A methylated analog of 2,2'-diallylbisphenol A (DABPA) was prepared and characterized by IR and ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, elemental analysis, refractometry, and adsorption chromatography. The reactivity of DABPA, 2-allylphenol, and their methylated analogs in the reactions of thermal free-radical polymerization and condensation with 4,4'-(N,N'-bismaleimide)diphenylmethane (BMDM) was compared. For equifunctional systems BMDM-DABPA and BMDM-(DABPA-methylated DABPA, 1 : 1 mol/mol), the gelation processes were studied, and the mechanical properties of the resulting polymers were examined. It was established that the methylated analog of DABPA shows a higher reactivity in thermal free-radical polymerization. This finding made it possible to unequivocally explain differences in the kinetic and rheokinetic behavior of the tested bismaleimide systems and in the mechanical properties of the related cured polymers.