

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 677.494.7

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ *бис*-МАЛЕИМИДЫ
ДЛЯ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ И ВЫСОКОПРОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНОМ*

Д. О. ГУММЕЛЬ, Г. ШТЕНЦЕНБЕРГЕР, К. У. ГАЙНЕН и Г. РОЗЕН

Институт физической химии, Кёльн (ФРГ).
Кёльнский университет

Поступило 19 III 1974

При повышенных температурах *бис*-малеимиды полимеризуются в отсутствие инициатора, образуя сшитые полисукцинимиды. Тройная ароматическая смесь *бис*-малеимидов может быть использована в качестве пропитывающей смолы при изготовлении высокотермостойких, армированных волокном конструкционных материалов с отличными механическими свойствами. При малом содержании ингибитора и температур переработки 125° смесь сохраняется долгое время без полимеризации.

Термическая деструкция полисукцинимидов изучена масс-спектрометрией, дифференциальным термическим анализом и термогравиметрией.

Рис. 1, табл. 6, библиограф. ссылок 7.

Полимеры, эксплуатируемые в необычных условиях

Космонавтика ставит в очень трудные рабочие условия не только человека, но и космическую технику.

Неорганические и органические материалы, используемые для изготовления солнечных элементов, терморегулирующих покрытий, теплозащитных экранов и т. д., должны противостоять как высоким и низким температурам, так и быстрым переходам между ними. Они должны сохранить свои эксплуатационные свойства и после воздействия высоких радиационных доз, т. е. электромагнитной радиации, особенно коротковолнового ультрафиолета, и быстрых частиц (протонов).

Одной из наиболее интересных задач является создание высокополимеров для изготовления пленок, покрытий, адгезивов, литых и пропитанных смол, а также волокон, способных работать в этих необычных условиях [1].

Для достижения стойкости к высокой температуре и радиации необходимы следующие условия:

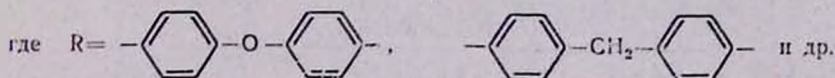
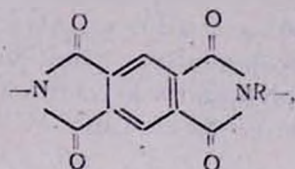
* Доложено на общем собрании ОХН АН Арм. ССР 23.IV.74.

1. Энергия, поглощенная материалом, должна рассеиваться быстро по всей системе, т. е. по полимерной цепи.

2. Пиролиз и радиолит должны приводить преимущественно к малым фрагментам, подобным H_2O , CO_2 , CO , NH_3 и др., с тем, чтобы конечным макромолекулярным продуктом был графит с хорошими механическими свойствами.

3. В присутствии кислорода требуется отсутствие легко окисляющихся групп.

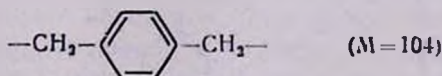
Первое условие вполне удовлетворяется рядом линейных полиароматических макромолекул, причем самыми удачными являются полиимиды типа [2].



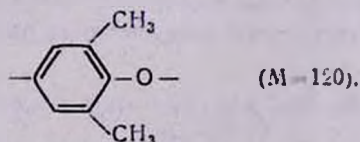
В настоящее время целый ряд полимеров с интересными свойствами не удовлетворяет второму условию. Следует учесть, что деструкционное поведение, статистический обрыв цепи и деполимеризация, улетучивание большей части полимера в виде мономерных и олигомерных фрагментов свойственны многим виниловым полимерам.

Этих недостатков не лишены также поли-*n*-ксилилен (парилен N) и поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксид (PPO). Нами была исследована термическая деструкция этих полимеров непосредственно в масс-спектрографе, снабженном пиролизической установкой и ионизационным полем (Varian MAT CM4).

Масс-спектр пиро-ионного поля (МСПИП) парилена N



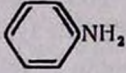
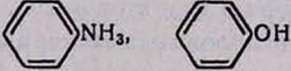
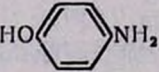
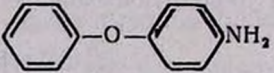
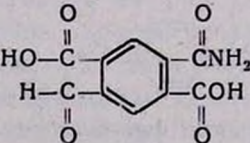
показывает, что первичными фрагментами пиролиза являются, главным образом, мономерные и олигомерные фрагменты с массами вплоть до $4M + 16$. (Очень часто фрагменты протонизируются на поверхности высокозаряженного ионизационного анода). Подобное поведение свойственно и PPO



где наибольшая масса $3M + 15$.

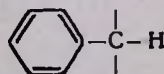
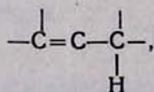
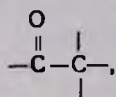
Ароматические полиамиды, по крайней мере, частично удовлетворяют второму условию. В зависимости от структуры они теряют от 90 («Каптон», см. далее) до 30% веса в течение термогравиметрирования. При этом РРО и парилен N, разрушаясь, практически улетучиваются на 100%. МСПИП каптоновых пленок показывает, что самый большой пик массы появляется при $m/e=94$. Масса повторяющейся единицы (M) равна 382, однако спектр не показывает этого значения m/e . Пиромеллитимидная единица ($C_{10}H_2O_4N_2$) имеет относительную массу 214, фениленоксифениленовая — 168. Отсутствие этих массовых чисел в спектре указывает на более сильную связь между имидным азотом и ароматикой. Вероятно, массе 185 соответствует аминодифениловый эфир; другие ароматические фрагменты с азотом, непосредственно связанным с ароматическим кольцом, имеют массы 109 (аминофенол) и 93/94 (вероятнее всего, анилин и протонизированный анилин); масса 237 — протонизированный моноангидрид пиромеллитовой кислоты. В табл. 1 даны наиболее вероятные отнесения наблюдаемых в МСПИП каптона масс.

Таблица 1

МСПИП «Каптона»	
m/e	Структура
93	
94	
109	
185	
237	

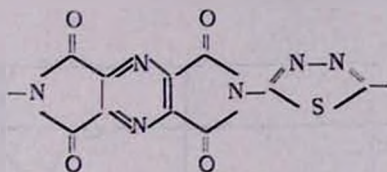
Полимеры бис-малеимидов [3—5] также удовлетворяют второму условию.

Третье условие удовлетворяется очень немногими полимерами обсужденного здесь типа. Атомы водорода, отделенные от электроноакцепторной группы двумя одинарными связями, окисляются легче других.



Легко окисляющимися центрами являются третичные алифатические и активированные водородные атомы в ароматических циклических системах, а также алифатическая двойная связь.

В настоящее время синтезировано мало полимеров без водорода и двойной связи, из них наиболее известны перфторированные полимеры. Другим примером является следующий полиимид:



Благодаря остаточным двойным связям и третичным водородным атомам сопротивляемость кислороду полисукцинимидов, полученных полимеризацией бис-малеимидов, ограничена.

Смолы для материалов, армированных волокном

Для применения в качестве литых или пропитных смол форполимеры должны быть жидкими (или низкоплавкими) или растворимыми в обыкновенных растворителях. Для высоких температур были предложены «имидиты», получаемые на основе изофталевой кислоты и 3,3', 4,4' тетрааминодифенила (диаминобензидина), циклизующиеся при 250° в поли-*p*-фенилендобензимидазол или полиамидокислоты из пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилэфира, приводящие к полиимиду приблизительно при той же температуре.

Полученные из них материалы проявляют превосходные термомеханические свойства. Однако главным недостатком их является довольно сложная переработка. Полиамидокислоты требуют использования растворителей, подобных диметилацетамиду, которые могут быть удалены из конечного продукта вместе с водой, образовавшейся во время циклизации. Композиционные материалы, полученные этим путем, содержат значительное количество пустот, т. е. мелких пузырьков, образованных выделяющейся водой и растворителем на конечной стадии отверждения.

Эти связующие обладают плохими свойствами, если конечная стадия отверждения проводится без давления.

Мономерные или олигомерные имиды с ненасыщенными реакционноспособными концевыми группами могут быть подвергнуты полимеризации без образования низкомолекулярных промежуточных продуктов. Полученные этим способом композиционные материалы, особенно армированные волокном слоистые пластики, имеют очень мало пустот.

бис-Малеимиды: синтез и применение

В настоящей работе описаны свойства новых низкоплавких бис-малеимидных систем, а также новый технический подход к переработке

связующих систем на основе этих смол [6]. *бис*-Малеимиды применяются в расплавленном состоянии в процессе пропитки волокна без растворителя, в виде обмотки. Важными обстоятельствами являются низкая температура плавления и низкая вязкость расплава, чем достигается хорошая пропитка волокна. Для этого применяются почти эвтектические смеси ароматических *бис*-малеимидов, плавящиеся в интервале 70—125° и температуре переработки 125°.

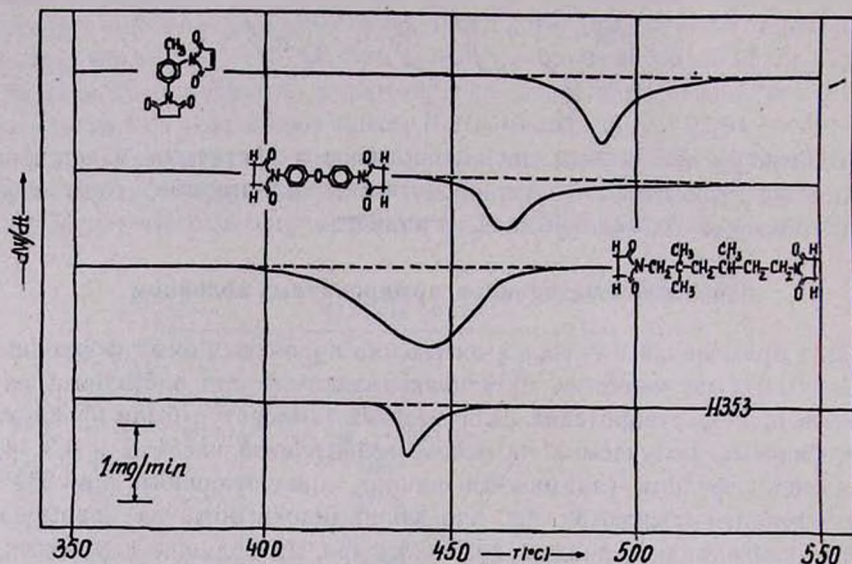
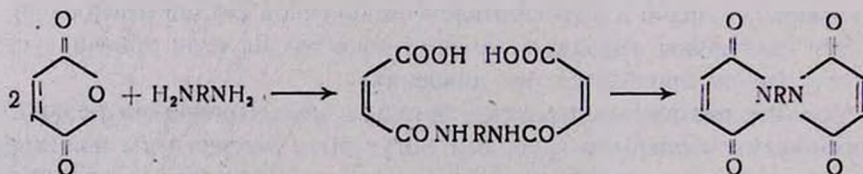
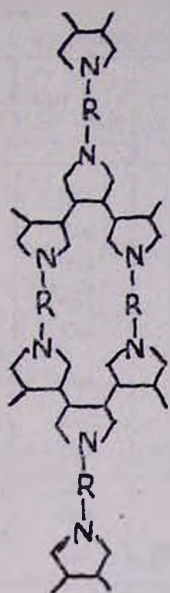


Рис. ПА—кривые разных полисукцинимидов.

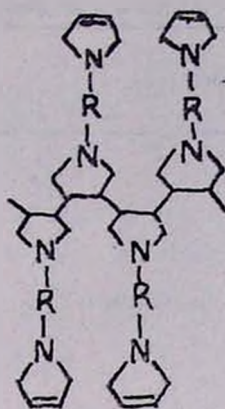
Синтез *бис*-малеимидов осуществляется по [7] взаимодействием малеинового ангидрида с алифатическим или ароматическим диамином, приводящим к образованию *бис*-малеимидной кислоты, подвергающейся циклодегидратации в уксусном ангидриде в присутствии уксуснокислого натрия:



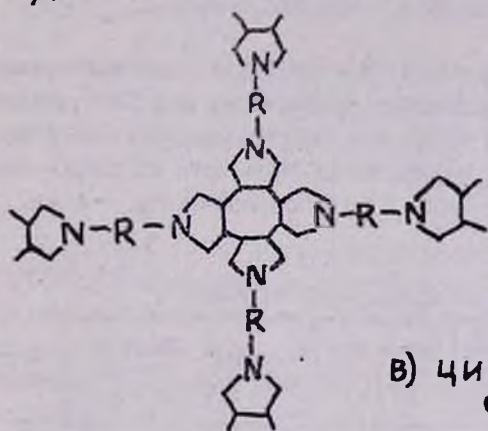
Благодаря боковым имидным карбонильным группам двойная связь в *бис*-малеидах в высшей степени электрондефицитна и, следовательно, легко полимеризуема. При нагревании продукта без инициатора при ~200° образуются полностью сшитые полисукцинимиды.



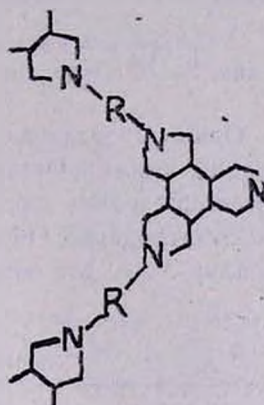
а) лестничного типа



б) винильного типа



в) циклические структуры



В табл. 2 приведены ДТА, температуры плавления, вязкости и термогравиметрический разрыв (термическое разложение) некоторых бис-малеимидов. бис-Малеимиды, содержащие алифатические цепи, низкоплавки и проявляют низкую вязкость расплава, ароматические—тугоплавки, с высокой вязкостью расплава. Продукт Н 353 является тройной смесью, близкой к эвтектическому составу с низкой областью температуры плавления, несмотря на 85% ароматик в смеси. Вязкость расплава высока, но приемлема для технического применения. В отличие от чистых бис-малеимидов, промышленная смола Н 353 не рекристаллизуется при охлаждении расплава при комнатной температуре. При внесении малой концентрации гидрохинона она длительное время не полимеризуется при 125° (температура переработки), при нагревании же до 200° происходит быстрая полимеризация.

Таблица 2

Свойства некоторых бис-маленимидов и полимеров на их основе

<i>R</i> (мостик)	Т. пл., °C*	Вязкость ^{2*} (cst/°C)	ТГА-раз- рыв, °C ^{3*}	Стабиль- ность ^{4*}
Гексаметилен	137—138	13,2; 140	418	3,20
Октаметилен	118—119	18,0; 120	405	3,30
Декаметилен	111—113	14,5; 120	401	3,10
Додекаметилен	110—112	13,7; 120	378	3,20
2,2,4-Триметилгексаметилен	70—130	15,5; 130	392	1,90
Смесь с 4,4,2- <i>m</i> -фенилен	198—201	—	—	0,60
<i>n</i> -фенилен	>300	—	—	0,30
2,4-Толуилен	172—174	47,0; 175	463	0,10
4,4'-Дифениленметан	154—156	28,0; 160	452	1,40
4,4'-Дифениленэфир	180—181	—	437	1,10
Тройная смесь 85% ароматики	70—125	105 —10; 125	431	1,54

* Плавнение в капилляре. ^{2*} В вискозиметре Уббелюде. ^{3*} Скорость нагрева 2°C/мин; N₂. ^{4*} Потеря веса в % после 100 час. при 260° на воздухе.

Однонаправленные слоистые пластинки из Н 353 были изготовлены методом обмотки. Отверждение (сшивка) проводилось при 210° (4 часа); постотверждение — при 220° (15 час.), что значительно улучшает механические свойства. Образцы для определения прочности на изгиб имели толщину 3 мм, для определения среза и ударной прочности — 4 мм.

Таблица 3

Сопротивление на изгиб пластинок из Н-353

Волокно	Объемная доля во- локна	Темпе- ратура, °C	Прочность на изгиб* (Па)	Удержа- ние, %	Модуль изгиба (10 ⁻³ Па)	Удержа- ние, %
Модмор* I (НМ)	0,395	300	548,55	100,0	108,33	100,0
		420	521,64	95,1	104,19	96,2
		470	555,45	101,0	106,95	98,7
		520	590,64	107,5	105,57	97,5
Модмор II S (HS)	0,520	300	1194,39	100,0	131,10	100,0
		370	1121,25	94,0	149,04	113,7
		470	1073,64	90,0	152,84	116,3
		520	981,18	82,2	150,77	115,0
Е-Гласс-К43	0,523	300	1030,17	100,0	35,81	100,0
		450	961,86	93,4	35,33	98,6
		470	825,24	80,4	36,09	100,7
		520	717,60	70,0	34,09	95,2

* Изгиб в трех точках; отношение длины к глубине 33:1.

В табл. 3 приведены прочность на изгиб и модуль изгиба при разных температурах для пластинок из Н 353 с тремя разными волокнистыми

материалами, в табл. 4 и 5 — ударопрочные свойства и сопротивление на срез этих пластинок.

Таблица 4

Сопротивление на срез пластинок из Н-353

Волокно	Объемная доля волокна	Прочность на срез* (МПа), °К			
		300	420	470	520
Модмор I (НМ)	0,395	29,53**	29,67**	29,29**	29,33**
Модмор II S (HS)	0,520	73,49	54,99	48,16	46,16
Е-Гласс К-43	0,523	68,17	49,06	44,16	40,23
Е-Гласс 528/558	0,660	76,11	66,24	51,47	48,02

* Короткий балансир среза: отношение длины к глубине 5:1.

** Испытание на срез пожнинами.

Таблица 5

Ударопрочные свойства пластинок из Н-353

Волокно	Объемная доля волокна	Ударное сопротивление, кг·см·см ⁻²			
		25,36	23,97	23,54	21,21
Модмор I (НМ)	0,545	25,36	23,97	23,54	21,21
Модмор II S (HS)	0,544	75,76	90,31	94,48	90,31
Е-Гласс (522/558)	0,590	39,89	201,36	198,38	198,38

Термическая деструкция полисукцинимидов, полученных из бис-малеимидов. Полисукцинимиды из бис-малеимидов разлагаются при 400—530°. Рисунок показывает дифференциальные гравиметрические кривые с линейной температурной программой для полисукцинимидов из двух ароматических, одного алифатического и одного третичного бис-малеимидов (Н 353).

Наивысшую область разложения проявляет полимер с *n*-фениленовым звеном (не показанный здесь). Следующим является бис-малеимид-толуиленовое производное с максимальной скоростью разложения около 490° и бис-малеимид-дифениленэфирное производное при 465°. Полимер, содержащий 2,2,4(4,4,2-)триметилгексаметиленовые звенья, начинает разлагаться в области 395° с максимальной скоростью при 445°. Полученный из тройной смеси полимер имеет конечную небольшую область полного разложения между 430 и 460° с максимумом около 440°.

С целью установления количественной связи между структурой и деструкционным поведением ряд бис-малеимидов был отвержден при 200° и подвержен термической деструкции (разложению) при линейном повышении температуры до 625°. Результаты приведены в табл. 6. Первоначально предполагалось, что механизм разложения состоит, главным образом, в отщеплении звеньев между сукцинимидными единицами с по-

следующей рекомбинацией последних. Это предположение оказалось неправильным. Потери веса алифатических полисукцинимидов с полиметиленовыми звеньями в описанных выше условиях оказались намного больше предполагаемых. Например, диметиленовое производное теряет почти 50% веса, причем весовая доля диметиленового мостика составляет всего 13%. Производное с самым длинным полиметиленовым мостиком, $(\text{CH}_2)_{12}$ имеет полиметиленовую весовую долю 47%, а теряет в весе 88,5%.

Таблица 6

Потеря веса в ТГ-измерениях с линейной температурной программой

Бис-Маленимиды	MW	Весовая доля массы в мономерной единице		
		2-маленимидные единицы	мостик	потеря веса, %
Полидиметилеи бис-маленимид	220	0,875	0,127	49,5
Полигексаметилен	276	0,696	0,304	78,4
бис-Маленимид полиоктаметилен	304	0,632	0,368	83,9
бис-Маленимид полидекаметилен	332	0,575	0,422	86,8
бис-Маленимид полидекаметилен	360	0,533	0,467	88,5
бис-Маленимид поли-2,2,4-тетраметилгексаметилен-бис-маленимид	318	0,604	0,396	84,7
Поли 4,4'-дифениленметан бис-маленимид	358	0,536	0,464	40,9
Поли-2,4-толуилеи-бис-маленимид	282	0,651	0,319	45,9
бис-Маленимид поли 4,4'-дифенилен эфир-бис-маленимид	360	0,533	0,467	44,5
Эфир-бис-маленимид Н-353	—	—	—	55,0

* После нагрева до 900°K с линейной температурной программой.

Несмотря на то, что весовая доля ароматических звеньев между сукцинимидными звеньями колебалась между 32 и 47%, в ароматических полисукцинимидах потери веса оказались между 41 и 46%. Это наводит на мысль о разложении сукцинимидных единиц на фрагменты, носящие остатки ароматических звеньев. С целью проверки были исследованы некоторые МСПИП полисукцинимидов.

Например, в МСПИП полисукцинимиде, полученного из бис-маленимидтолуилена, массы 28—30 можно было бы отнести к алифатическим фрагментам. Вероятно, первые два фрагмента в значительной степени состоят из положительных ионов разных гидрированных цианистых водородов: HCNH и H_2CNH . Масса 42, кроме C_3H_6 , может быть и у CH_3CNH . Сильная линия фрагмента при массе 99, по всей вероятности, относится к сукцинимиду. Следующий сильнееший пик в этой области (масса 122), который должен относиться к диаминотолуолу, показывает, что ароматическая C—N связь в этих соединениях довольно сильная. Массовые числа 107 и 108 относятся к анилину и протонизированному

анилину, соответственно. Это окончательно доказывает природу фрагментации сукцинимидных единиц в процессе пиролиза.

Мы выражаем глубокую благодарность Федеральному Министерству научных исследований и технологии за поддержку через Общество исследования космоса.

**ՋԵՐՄԱՌԵԱԿՏԻՎ ՌԻՍՄԱԼԻՄԻԴՆԵՐ՝ ՄԱՆՐԱԹԵՆՈՎ ԱՄՐԱՆԱՑՎԱԾ
ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ՄԵԾ ԱՄՐՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ
ՆՅՈՒԹԻՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

Դ. Օ. ԴՈՒՄՄԵԼ, Գ. ՇՏԵՆՏԵՆԲԵՐԳԵՐ, Կ. ՈՒ. ՀԱՅՆԵՆ և Գ. ՌՈՋԵՆ

Բարձր ջերմաստիճաններում, հարուցիչի բացակայությամբ, բխմալիմիդները պոլիմերվում են, առաջացնելով կարված պոլիսուկցինատներ, Բխմալիմիդների եռակի, հիմնականում արոմատիկ խառնուրդը կարող է կիրառվել որպես ծծկցնող խեժ բարձր ջերմակայուն, մեխանիկական լավ հատկություններով օժտված, մանրաթելով ամրանացված կոնստրուկցիոն նյութերի պատրաստման համար: Հարուցիչի քիչ պարունակության դեպքում 125°-ում մշակելիս խառնուրդը կարելի է պահել երկար ժամանակ առանց պոլիմերիկացում:

Պոլիսուկցինատների թերմիկ քայքայումն ուսումնասիրված է մասսպեկտրոմետրիայի, գիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի և թերմոգրաֆիմետրիայի օգնությամբ:

**THERMOREACTIVE *bis*-MALEIMIDES FOR HIGHLY THERMOSTABLE
AND DURABLE MATERIALS REINFORCED WITH FIBRAS**

D. O. GUMEL, G. SHTENTSENBERGER, K. U. HAYNEN and G. ROSEN

bis-Maleimides are polymerized at high temperatures in the absence of initiators and sewed polysuccinates are obtained. The preparation of impregnated gummy compounds with high thermal and mechanical stability is described. Studies of thermal degradation of polysuccinates by a number of methods is described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. I. Jones, J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem., C2 (2), 303 (1968).
2. C. E. Sroog, J. Polymer. Sci., Part A. 3, 1373 (1965).
3. P. Kovacic, R. W. Hein, C. A., 52, 5018 (1958); U. S. Patent 2,818,405 (1957).
4. F. W. Harris, J. K. Stille, Macromol., 1, 463 (1968).
5. F. Grundschober, J. Sambeth, Suisse Patent 471.183 (1969).
6. H. D. Stenzenberger, Polymeric Materials for Unusual Service Conditions, Nov. 29-Dec. 1 (1972). Nasa, Amer Research Center, Moffett Field, California 94035.
7. N. E. Searle, C. A., 43, 4421 (1949); U. S. Patent 2,444,536 (1948).