

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1979

УДК 541.64 : 542.952/954

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ СИСТЕМ В МАТРИЦЕ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Выгодский Я. С., Аскадский А. А., Гурбич Г. С.,
Кочергин Ю. С., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.,
Виноградова С. В.*

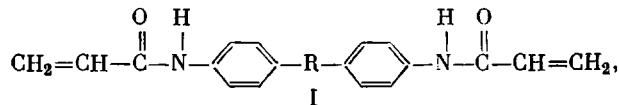
Исследована возможность полимеризации высокоплавких (т. пл. $>350^\circ$) кристаллических карбовых ненасыщенных амидов (бис-акриламид анилинфлуорена) в матрице аморфного теплостойкого полимера (карбовые полиамиды и полимииды). Показано, что вследствие совмещения с линейными полимерами такие кристаллические мономеры аморфизуются, благодаря чему их полимеризация протекает эффективно при $200-250^\circ$. Это подтверждено результатами динамической механической спектроскопии. Полученные сетчатые системы, наполненные аморфными карбовыми полимерами, характеризуются высокой прочностью и теплостойкостью.

Ранее нами были получены новые мономеры для синтеза полимеров сетчатой структуры — бис-акрил- и бис-метакриламиды карбовых диаминов [1]. Интерес к таким мономерам обусловлен тем, что образование полимеров из них протекает без выделения низкомолекулярных продуктов. Вместе с тем нами было показано [1], что полимеризация в массе подобных ненасыщенных мономеров протекает успешно лишь при температурах, лежащих выше их температур плавления или размягчения. Очевидно, именно этим обусловлено то, что бис-акрил- и бис-метакриламиды анилинфталеина и имида анилинфталеина, которые представляют собой аморфные вещества, размягчающиеся при температурах $150-200^\circ$, легко дают сшитые полимеры в процессе нагревания при $200-220^\circ$, тогда как получить полимеры из бис-акриламидов анилинфлуорена и анилинантрона — кристаллических веществ с т. пл. выше 350° — термической полимеризацией в массе при температурах до 350° нам практически не удалось. Возможный путь получения полимеров из таких мономеров — полимеризация в растворе, очевидно, в данном случае имеет ограниченное применение, поскольку при этом образуются трехмерные полимеры по существу в непригодной для переработки форме.

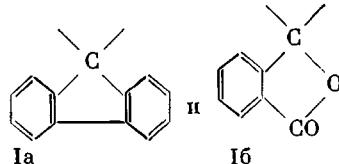
Можно было предположить, что эффективного (до $\sim 150-200^\circ$) понижения температуры размягчения указанных выше соединений можно достичь аморфизацией их путем совмещения с линейным высокомолекулярным полимером через совместный раствор в общем растворителе или расплав. При этом, используя в качестве подобного высокомолекулярного соединения термо- и теплостойкий полимер, можно было надеяться, что при нагревании образующейся при этом однородной системы до температур порядка $200-250^\circ$ аморфизованный мономер начнет эффективно полимеризоваться до трехмерного полимера. Подобный метод, по-видимому, можно было бы распространить на полимеризацию как других высокоплавких кристаллических мономеров, так и самых разнообразных мономеров, дающих линейные и сетчатые полимеры в полимерной матрице. От образующихся в результате такой полимеризации полимерных систем можно было ожидать проявления специфических свойств, не присущих составляющим их компонентам.

Настоящая работа посвящена изучению возможности полимеризации карбовых ненасыщенных бис-амидов в матрице аморфного теплостойкого карбового полимера и предварительной оценке образующихся полимерных систем. В качестве ненасыщенных карбовых бисамидов были взяты кристаллический бис-акриламид анилинфлуорена (Ia) и для сравнения аморф-

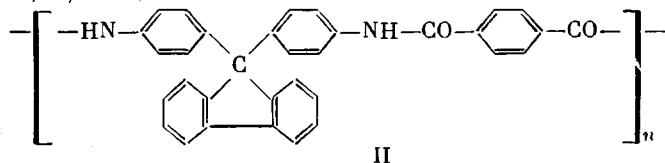
ный бис-акриламид анилинфталеина (Iб)



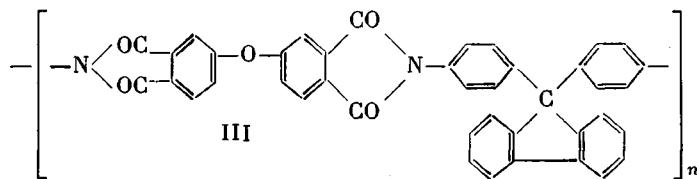
где R



Полимерной матрицей служили полиамид терефталевой кислоты и анилинфлуорена (II) с $\eta_{\text{дл}}$ раствора полимера (0,05 г полимера в 10 мл ДМФ при 25°) 0,90 дл/г



и полиимид анилинфлуорена и 3,3',4,4'-difенилоксидтетракарбоновой кислоты (III) с $\eta_{\text{дл}}=0,78$ дл/г



Из совместных растворов ненасыщенных бис-амидов с полиамидом II в ДМФ, а с полиимидом III в хлороформе отливали на стеклянной поверхности пленки, которые затем высушивали при 80°/3 тор. Оказалось, что бис-акриламиды анилинфлуорена и анилинфталеина хорошо совмещаются с указанными выше кардовыми полимерами, причем улучшению совместимости (растворимости) способствует близость различных структурных фрагментов, составляющих молекулы ненасыщенных мономеров и полимеров. Интересно отметить, что при совмещении кристаллического бис-акриламида анилинфлуорена с кардовым полиамидом происходит его аморфизация. На это указывают результаты рентгеноструктурного анализа, свидетельствующие о полной совместимости указанных соединений даже при весовом соотношении их 1,5–1,0.

Как отмечено выше, кристаллический бис-акриламид анилинфлуорена не полимеризуется в массе вплоть до 350°. Введенный в матрицу теплостойкого кардового полиамида в количестве 10–100 вес. % этот уже аморфный бис-акриламид эффективно полимеризуется с образованием сетчатого полимера при нагревании на воздухе при 250° в течение 5 час. На протекание трехмерной полимеризации указывает то, что пленка полиамида и бис-акриламида после указанного прогревания частично теряет растворимость в ДМФ, хорошо растворяющем как исходные компоненты данной системы, так и прогретую в аналогичных условиях пленку на основе только одного полиамида. При экстракции диметилформамидом пленки полиамида, содержащей 30 вес. % бис-акриламида анилинфлуорена, в раствор практически с количественным выходом переходит полиамид, а нерастворимый остаток представляет собой трехмерный полимер в количестве 93 % от исходного ненасыщенного мономера. Полимеризация бис-акриламида анилинфлуорена в матрице кардового полиамида подтверждается также и

тем, что при обработке гексафторизопропанолом, прекрасно растворяющим *бис*-акриламид, но не растворяющим кардовый полиамида, из исходной непрогретой пленки такой мономер вымывается гексафторизопропанолом практически полностью, тогда как остаток после экстракции гексафторизопропанолом пленки, прогретой при 250° в течение 5 час., составляет 98% от суммы полиамида и *бис*-акриламида.

Аналогичным образом ведет себя при нагревании в пленке кардового полиамида и *бис*-акриламид анилинфталеина. Так как последний — аморфное вещество, полимеризующееся и в чистом виде (т. е. без совмещения его с полимером), то полимеризация его в матрице протекает практически в том же температурно-временном режиме, что и в массе.

Оказалось, что за протеканием полимеризации *бис*-акриламидов в матрице теплостойкого полимера удобно следить с помощью метода динамической механической спектроскопии. Можно было ожидать, что молекулярная подвижность, проявляющаяся при химических превращениях в

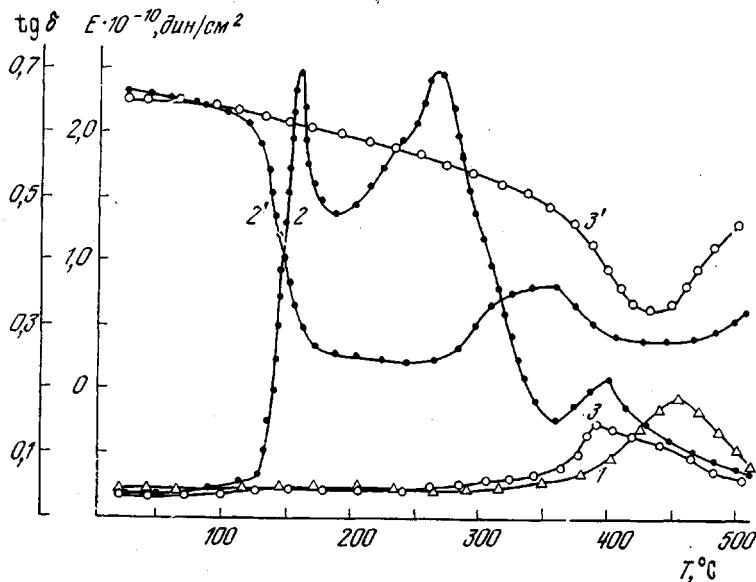


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1–3) и E' (2', 3') для пленки чистого кардового полиамида (II) (1) и пленок этого же полиамида, содержащих 50 вес. ч. *бис*-акриламида Ia на 100 вес. ч. полиамида II: исходной (2, 2') и прогретой при 300° в течение 1,5 часа (3, 3')

твердой фазе, будет также вызывать интенсивное поглощение механической энергии. Тогда по величине поглощаемой энергии можно было бы судить о химических превращениях, происходящих в твердом состоянии. При этом возможно и наложение пиков потерь, обусловленных движением малых кинетических единиц. Однако, как показывают эксперименты [2], эти пики пренебрежимо малы по сравнению с максимумом, за который ответственны химические превращения.

Преимущество такого метода анализа химических превращений заключается в том, что в результате одного опыта по измерению компонентов комплексного модуля упругости можно судить как о наличии химических превращений, так и о кинетических параметрах процесса с одновременной оценкой важных механических показателей системы и ее теплостойкости.

В настоящей работе пленки кардового полиамида, содержащие растворенные в них *бис*-акриламиды анилинфлуорена и анилинфталеина, были исследованы на приборе, позволяющем определить температурные зависимости компонентов комплексного модуля упругости $E^x = E' + iE''$ и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ в области звуковых частот при скорости нагревания 2 град/мин [3]. При исследовании зависимости $\text{tg } \delta$ от темпе-

ратуры для пленки исходного кардового полиамида (рис. 1, кривая 1) было показано, что $\text{tg } \delta$ остается неизменным в широком диапазоне температур и наблюдается лишь один максимум, обусловленный началом разложения полиамида ($430-450^\circ$). В то же время, как видно из рис. 1, температурные зависимости E' (кривая 2') и $\text{tg } \delta$ (кривая 2) для пленки кардового полиамида, содержащей 50 вес. ч. бис-акриламида анилинфлуорена, имеют сложный характер. При температуре 130° наблюдается резкий подъем $\text{tg } \delta$, сопровождающийся столь же быстрым уменьшением E' . Максимум $\text{tg } \delta$ при $\sim 160^\circ$ и резкий спад модуля в области тех же температур характерны для обычного процесса размягчения полимера (в данном случае — смеси полиамида с бис-акриламидом). Контрольными опытами было установлено, что при $160-170^\circ$ трехмерная полимеризация

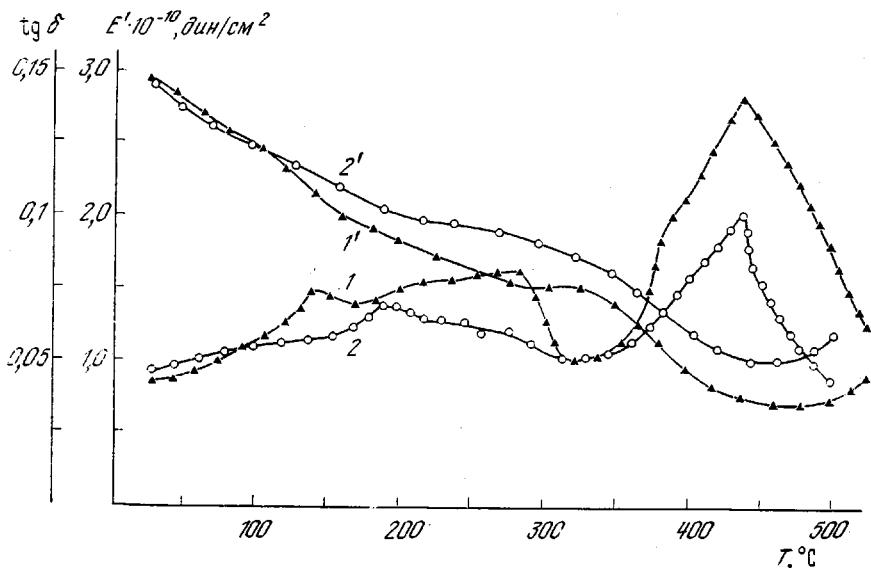


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ (1, 2) и E' (1', 2') для пленок кардового полиамида II, содержащих 10 вес. ч. бис-акриламидов Ia (1, 1') и Iб (2, 2') на 100 вес. ч. кардового полиамида II

бис-акриламида анилинфлуорена не протекает. При дальнейшем нагревании пленки при $250-260^\circ$ появляется новый максимум на температурной зависимости $\text{tg } \delta$, обусловленный полимеризацией по двойным связям, которая, как было показано выше, эффективно протекает при $200-250^\circ$. Очень важно, что при этом модуль упругости изменяется очень мало, и таким образом все потери в системе обусловлены возрастанием модуля потерь E'' , определяемого внутренним трением в системе. Последнее, в свою очередь, обусловлено появлением интенсивной молекулярной подвижности вследствие химических превращений. После завершения основного процесса образования трехмерной сетки $\text{tg } \delta$ понижается с ростом температуры почти до исходного значения, а модуль упругости при этом несколько возрастает вследствие увеличения частоты поперечных связей. Небольшое увеличение модуля и появление максимума $\text{tg } \delta$ в области 400° вызвано, очевидно, процессами структурирования в самом полиамиде при нагревании до столь высоких температур, что независимо было показано ранее [4]. По-видимому, описанное поведение системы полиамид — бис-акриламид нельзя связывать с реакциями переамидирования между бис-акриламидаами или их полимерами и ароматическим полиамидом, так как аналогичные зависимости $\text{tg } \delta$ от температуры были найдены и для системы кардовый полиимид III — бис-акриламид, где подобная реакция, а также другие обменные реакции между полимерными цепями полиими-

да и бис-акриламидом исключены [5]. Подтверждением связи такой своеобразной температурной зависимости $\text{tg } \delta$ с химической реакцией является то, что предварительное образование сетчатой системы при нагревании пленочных образцов при 300° в течение 1,5 часа приводит к полному исчезновению первых двух максимумов при повторном определении температурной зависимости $\text{tg } \delta$ (рис. 1, кривая 3). Анализ всех перечисленных экспериментальных фактов позволяет однозначно заключить, что появление дополнительных сравнительно низкотемпературных максимумов связано с введением в теплостойкую матрицу низкомолекулярного полимеризующегося вещества и полимеризацией его при нагревании. На температурной зависимости $\text{tg } \delta$ отчетливо видны максимумы потерь, позволяющие судить о температурах начала реакции (подъем $\text{tg } \delta$), протекания ее с максимальной скоростью (температура максимума $\text{tg } \delta$) и практического ее завершения (окончание спада $\text{tg } \delta$). С увеличением концентрации введенного в матрицу реагирующего вещества максимумы на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ и своеобразные особенности той же зависимости для E' проявляются более отчетливо. Еще раз отметим, что при размягчении системы модуль резко уменьшается, а при химических превращениях в той же системе модуль меняется мало, но существенно возрастают потери подводимой механической энергии. На рис. 2 представлены температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и E' для пленок кардового полиамида II, содержащих 10 вес. ч. бис-акриламидов анилинфлуорена Ia (кривые 1, 1') и анилинфталеина Iб (кривые 2, 2'). Интересно отметить, что введение даже небольших количеств полимеризующегося вещества в матрицу теплостойкого полимера позволяет проследить за особенностями химических превращений, связанных с природой реагирующих веществ. Так, если при введении кристаллического бис-акриламида анилинфлуорена и его аморфизации в матрице на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ сначала образуется максимум, связанный с размягчением системы, а затем проявляется новый максимум, обусловленный химическими превращениями (полимеризация) (рис. 2, кривая 1), то в случае аморфного бис-акриламида анилинфталеина наблюдается только один максимум, обусловленный как размягчением системы, так и полимеризацией указанного бис-акриламида, которая протекает приблизительно в той же температурной области, что и для чистого бис-акриламида (рис. 2, кривая 2).

Полученные сетчатые системы, «наполненные» аморфным теплостойким полимером, обладают высокой прочностью и теплостойкостью. При этом прочность пленки полиамида в результате полимеризации в нем кардовых ненасыщенных бис-акриламидов в количестве 10–50 вес.% от полиамида возрастает на 20–30% и достигает 1300 кГ/см^2 .

Таким образом, в настоящей работе предложен эффективный способ полимеризации высокоплавких мономеров совмещением их с теплостойкими полимерами с последующим нагреванием образующихся аморфных систем при температурах 200 – 250° . Образующиеся полимеры представляют собой систему, в которой линейный полимер заключен в матрице сетчатого полимера. Такие системы можно назвать линейно-сетчатыми.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Г. С. Гурбич, Т. Секей, *Acta chim. Hungaricae*, **94**, N 12, 1978.
2. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Ф. Н. Нурмухаметов, Я. С. Выгодский, З. В. Геращенко, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., **B18**, 824, 1976.
3. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Ф. Н. Нурмухаметов, В. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., **A16**, 232, 1974.
4. В. В. Родз, П. Н. Грибкова, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 85.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., **A9**, 1091, 1967.

**STUDY OF THE FORMATION OF NETWORK SYSTEMS
IN THE MATRIX OF THERMOSTABLE POLYMERS**

*Vygodsky Ya. S., Askadsky A. A., Gur'ich G. S., Kochergin Yu. S.,
Stonimsky G. L., Korshak V. V., Vinogradova S. V.*

S u m m a r y

A possibility is studied of the polymerization of high-melting ($T_m > 350^\circ$) crystalline card unsaturated amides (bis-acrylamide anilinefluorene) in the matrix of amorphous thermostable polymer (card polyamides and polyimides). It is shown that due to the combination with linear polymers such crystalline monomers become amorphous, therefore their polymerization is effective at 200–250°. It is proved by the results of dynamical mechanical spectroscopy. The network systems obtained filled with amorphous card polymers, are characterized by high strength and thermostability.
