

УДК 541.64:539.2

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЕТОК НА ОСНОВЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ДИАЛЛИЛОВОГО ЭФИРА *m*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Аскадский А. А., Мельник О. А., Слонимский Г. Л.,
Вычко К. А., Фрунзе Т. М., Сахарова А. А.,
Соломатина А. И., Бекасова Н. И., Коршак В. В.*

Синтезированы сетчатые сополимеры на основе метилметакрилата и диаллилового эфира *m*-карборандикарбоновой кислоты (ДЭК). Изучены термические и механические релаксационные свойства сетчатых образцов различного состава и определена структура сетки сравнением экспериментальных и расчетных температур стеклования. Найдено, что сетка состоит из двух компонентов, один из которых представляет собой продукт взаимодействия метилметакрилата с частью взятого в реакцию ДЭК, а второй — сетку на основе гомополимера ДЭК. В результате формируются образцы, обладающие двумя температурами основного перехода и двумя областями релаксационных процессов различной интенсивности.

Несмотря на большой интерес многих исследователей к карборансодержащим полимерам, к настоящему времени в литературе отсутствуют данные о карбоценных структурированных карборансодержащих полимерах, полученных методами полимеризации.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию структуры сетчатых полимеров метилметакрилата (ММА) и диаллилового эфира *m*-карборандикарбоновой кислоты (ДЭК). Полимеры ДЭК и сополимеры его с виниловыми мономерами в литературе не описаны.

Методика синтеза и константы ДЭК приведены в работе [1]. Полимеризацию и сополимеризацию мономеров проводили в блоке в вакуумированных и запаянных стеклянных ампулах в присутствии смеси инициаторов радикальной полимеризации — 0,5 мол.% перекиси бензоила и 0,5 мол.% перекиси *трет*-бутила при постепенном повышении температуры от 70 до 150°. Выход гель-фракции, определенный экстракцией в бензole в течение 25 ч, составлял 98–99%.

Перекись бензоила дважды перекристаллизовывали из хлороформа, перекись *трет*-бутила перегоняли в вакууме. MMA очищали по общепринятой методике.

Полученные продукты — аморфные прозрачные полимеры, нерастворимые в органических растворителях. Результаты сополимеризации представлены в табл. 1. Видно, что ДЭК образует как гомополимеры, так и структурированные сополимеры с MMA при любых соотношениях мономеров. Согласно данным элементного анализа, полимеры содержат бор в соотношении с количеством ДЭК в исходной смеси мономеров. В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения 1740 см⁻¹, характерные для карбонила эфиров карбоновых кислот, 2600 см⁻¹, характерные для связи B—H карборанового ядра и отсутствуют полосы поглощения 1620 см⁻¹, характерные для связи —C=C— аллильных групп. В зависимости от соотношения мономеров меняются термические и механические свойства полученных сополимеров. С увеличением содержания ДЭК возрастают температуры стеклования T_c сополимеров и, по данным ТГА, повышаются температуры начала разложения. Для гомополимера ДЭК эта температура составляет 310°, коксовый остаток — 53% при 900°.

Таблица 1

Сополимеризация ММА и ДЭК и свойства сополимеров

Содержание ДЭК в исход- ной смеси, мол. %	Содержа- ние В в сопо- лимере *, %	Содержание ДЭК в сопо- лимере, мол. %	$T^{\circ}\text{C}$	Температура (°C) потери веса **		
				5%-ной	50%-ной	75%-ной
1	0,99	1,0	113	230	280	320
	1,06					
5	4,16	4,2	115	250	330	360
	4,88					
20	14,52	18,8	122	290	350	380
	15,17					
50	26,50	51,6	160; 300	290	350	400
	26,21					
100	34,15	100	300	310	— ***	— ***
	34,60					

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

** Динамический ТГА проведен на воздухе при скорости подъема температуры 5 град/мин..
Компьютерная обработка показала, что температура разложения составляет 520°, время разложения 0,008

*** Коксовый остаток 53% при 900°.

Для анализа структуры сетки, полученной на основе ММА и ДЭК, воспользуемся соотношением, предложенным в работе [2]

$$T_c = \frac{\sum \Delta V_i}{\left(\sum_i \Delta V_i a_i + \sum_i b_i \right)_x + \left(\sum_i K_i^j \Delta V_i \right)_y}, \quad (4)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ – ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося фрагмента сетки,

складывающийся из инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов; a_i и b_i — инкременты, характеризующие вклад каждого атома и отдельных полярных групп соответственно в слабое ван-дер-ваальсовое и сильное межмолекулярное взаимодействие; K_i^j — инкременты, учитывающие вклад отдельных атомов и групп атомов в узлах сетки в энергию химических связей между ними. Значения a_i и b_i были взяты из работы [3], а значения K_i^j из работы [4]. При расчете температуры стеклования сетки необходимо расчленить ее на линейные фрагменты, находящиеся между узлами (величины с подстрочным индексом «л» относятся к этим фрагментам) и на сами узлы, к которым относится набор инкрементов с подстрочным индексом «у».

Отметим также, что для линейных полимеров действует соотношение [3]

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i a_i + \sum_i b_i} \quad (2)$$

Поскольку рассматривается сетка на основе ДЭК, содержащего атомы В в карбоновом ядре, сначала необходимо определить величину инкремента a_B , которая отсутствует в литературе. Для оценки величины a_B , характеризующей вклад атомов В в энергию межмолекулярного взаимодействия и температуру стеклования T_c , мы воспользовались данными для хорошо изученных полимеров, содержащих карбоновую группу

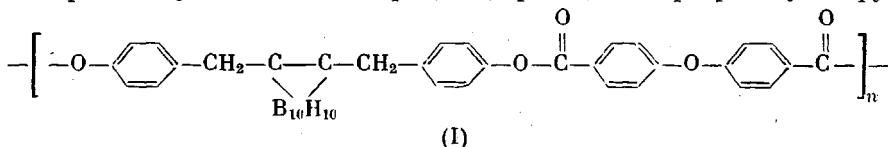
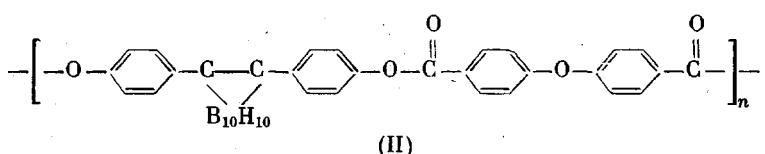


Таблица 2

Инкременты ван-дер-ваальсовых объемов ряда атомов

Атом, N	Атом и валентно связанные с ним атомы	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$	Атом, N	Атом и валентно связанные с ним атомы	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$
1		13,1	8		4,8
2		9,0	9		3,8
3		16,2	10		2,0
4		15,9	11		3,0
5		3,3	12		5,0
6		3,4	13		17,2
7		5,85	14		20,3

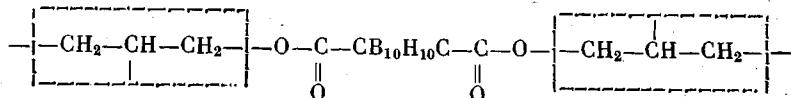


Температура стеклования¹ полимера I составляет 220, а полимера II – 280°. Подстановка этих величин в уравнение (2) и решение его относительно интересующей нас величины a_B приводит к среднему значению $a_B = -10,0$.

Теперь можно перейти к анализу параметров сетчатой структуры полученных систем на основе ДЭК и MMA. Начнем с анализа сетки, по-

¹ Экспериментальные данные по величинам T_c для этих полимеров были любезно предоставлены нам А. И. Калачевым.

строенной целиком из звеньев ДЭК. Такая сетка при полной конверсии двойных связей аллильных групп имеет строение



Согласно определению, данному в работе [2], узел сетки включает в себя атом, от которого происходит разветвление, и его заместители, а также соседние (химически связанные с ним) атомы со своими заместителями. В данном случае узлы сетки, соответствующие такому определению, обведены штриховой линией.

Для расчета температуры стеклования T_c сетчатого полимера по уравнению (1) необходимо определить ван-дер-ваальсовый объем звена полимера $\sum_i \Delta V_i$ и значения $\sum_i \Delta V_i a_i + \sum_i b_i$ и $\sum_i K_i^j \Delta V_i$. Инкременты ван-дер-ваальсовых объемов ΔV_i , необходимые для расчета данной структуры, приведены в табл. 2. Тогда

$$\sum_i \Delta V_i = 2\Delta V_1 + 2\Delta V_2 + 2\Delta V_3 + 2\Delta V_4 + 2\Delta V_5 + 2\Delta V_6 + 2\Delta V_7 + 8\Delta V_8 + 2\Delta V_9 + 2\Delta V_{10} + \\ + 10\Delta V_{11} + 10\Delta V_{12}; \quad \sum_i \Delta V_i = 230,3 \text{ \AA}^3.$$

Необходимые для расчета значения a_i , b_i и K_i^j взяты из работ [3, 4]. Тогда $\sum_i a_i \Delta V_i = 0,021 \cdot 10^{-3} (2\Delta V_4 + 2\Delta V_5) + 22,95 \cdot 10^{-3} \cdot 2\Delta V_6 + 7,03 \cdot 10^{-3} \cdot 2\Delta V_7 + (-10,0 \cdot 10^{-3}) \cdot (8\Delta V_8 + 2\Delta V_9) + 19,98 \cdot 10^{-3} (10\Delta V_{10} + 10\Delta V_{11})$; $\sum_i a_i \Delta V_i = 370,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$; $\sum_i b_i = -2 \cdot 55,4 \cdot 10^{-3} = -110,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$; $\sum_i K_i^j \Delta V_i = 1,15 \cdot 10^{-3} (2\Delta V_1 + 2\Delta V_2 + 2\Delta V_3) + 2,307 \cdot 10^{-3} (10\Delta V_{10}) = 134,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$. Отсюда $(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^j \Delta V_i)_{\text{ДЭК}} = 393,9 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град}$; $T_c = 230,3 / 393,9 \cdot 10^{-3} = 584 \text{ К}$; $T_c = 311^\circ$.

Для определения опытной температуры стеклования сетки на основе ДЭК были проведены эксперименты по неизотермической релаксации напряжения по методике [5]. Согласно этой методике, определяется серия кривых релаксации напряжения при непрерывно возрастающей температуре и постоянной начальной деформации. Каждая кривая имеет максимум, в точке которого скорость роста напряжения вследствие теплового расширения равна скорости спада напряжения в результате релаксации. Эти кривые показаны штриховыми линиями на рис. 1, а. Сплошная кривая, проведенная по точкам максимумов, ограничивает совместно с осями координат область напряжений и температур, в которой твердый полимер не размягчается и не разрушается в заданных условиях испытания (скорость нагревания 1,5 град/мин). Штриховые линии сходятся на оси температур в узкой области, которая характеризует температуру стеклования T_c , на рис. 1 она помечена стрелкой. Хорошо видно, что экспериментально определенная величина T_c составляет 300° , что соответствует расчетному значению. Следовательно, в данном случае действительно имеет место практически полная конверсия двойных связей аллильных групп, а расстояние между узлами сетки M_c соответствует молекулярной массе ДЭК.

Перейдем теперь к анализу структуры и свойств сеток на основе ММА и ДЭК. Предварительно уточним сумму инкрементов $\sum_i b_i$ для ПММА, ответственных за сильное межмолекулярное взаимодействие. Поскольку

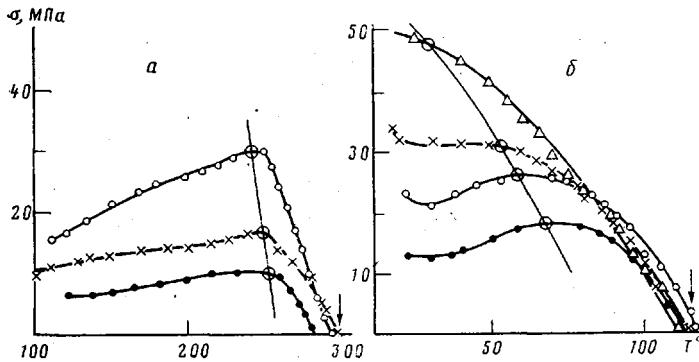


Рис. 1. Область механической работоспособности сетчатого гомополимера на основе ДЭК (а) и сетчатого полимера на основе ММА и 1 мол.% ДЭК (б)

для ПММА $T_c=378$ К, из формулы (2) имеем

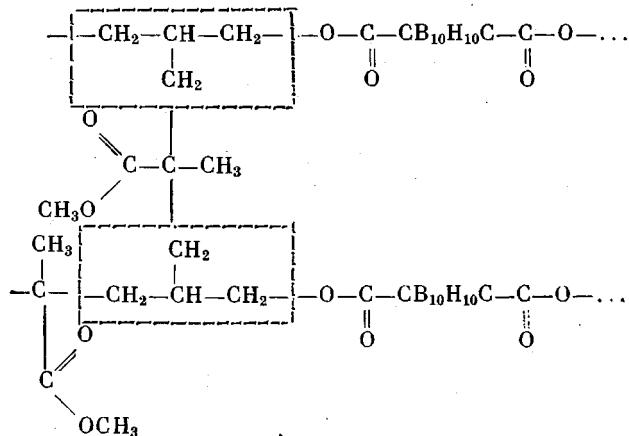
$$0,378 = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i} \quad (3)$$

$$\sum_i \Delta V_i = \Delta V_1 + \Delta V_{12} + \Delta V_{13} + \Delta V_4 + \Delta V_{14} + \Delta V_6 + \Delta V_7 + 8\Delta V_{10};$$

$$\sum_i \Delta V_i = 96,75 \text{ } \text{\AA}^3; \quad \sum_i a_i \Delta V = 0,021 \cdot 10^{-3} (\Delta V_1 + \Delta V_{12} + \Delta V_{13} + \Delta V_4 + \Delta V_{14}) + \\ + 7,03 \cdot 10^{-3} (\Delta V_6 + \Delta V_7) + 19,98 \cdot 10^{-3} (8 \Delta V_{10}); \\ \sum_i a_i \Delta V_i = 386,2 \cdot 10^{-3} \text{ } \text{\AA}^3/\text{град.}$$

Подстановка этих величин в формулу (3) приводит к значению $\sum_i b_i = -130,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град.}$

Теперь можно приступить к анализу структуры и свойств сетки, образованной ММА и ДЭК. Естественно, что возможная структура такой сетки будет зависеть от соотношения исходных сомономеров. Если ДЭК взят в достаточно большом количестве, то один из крайних вариантов образования сетки будет заключаться в том, что каждая молекула ММА является сшивющим мостиком между двумя молекулами ДЭК. Элемент структуры такой сетки выглядит следующим образом:



Штриховыми линиями обведены узлы сетки, согласно определению узла, данному в работе [2].

Другой крайний случай заключается в том, что молекулы ММА полимеризуются в цепочки большой длины, которые сшиваются ДЭК (в самом предельном гипотетическом случае ММА полимеризуется отдельно в длинные цепи, которые находятся в образце совместно с сеткой на основе только ДЭК; здесь по существу имеется смесь двух полимеров). На практике, как будет видно ниже, реализуются промежуточные случаи: ММА частично полимеризуется с образованием линейных фрагментов, а частично расходуется на образование узлов сетки путем взаимодействия с ДЭК.

При анализе влияния структуры такой сетки на T_c необходимо учитывать, что часть CH_2 -групп ПММА входит в состав узлов. Это отмечено штриховыми линиями на приведенной выше схеме. Тогда формула для расчета T_c примет вид

$$T_c = \frac{\alpha \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1-\alpha) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{\alpha \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^j \Delta V_i \right)_1 + (1-\alpha) \frac{1}{n} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^j \Delta V_i \right)_2 + (1-\alpha) \frac{n-1}{n} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_2}, \quad (4)$$

где α — мольная доля ДЭК; n — степень полимеризации ММА; $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$ — ван-дер-ваальсовые объемы повторяющихся звеньев остатков ДЭК и ММА; $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^j \Delta V_i \right)_1$ — набор инкрементов для остатков ДЭК; $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_2$ — то же для остатков ММА, находящихся в линейных фрагментах сетки, $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^j \Delta V_i \right)_2$ — для остатков ММА, входящих в состав узлов сетки. Значения $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$, $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$, $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^j \Delta V_i \right)_1$ и $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)_2$ были определены выше. При оценке величины $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^j \Delta V_i \right)_2$ следует учитывать, что группа $-\text{CH}_2-$, принадлежащая остатку ММА, входит в состав узла. Тогда

$$\begin{aligned} \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i + \sum_i K_i^j \Delta V_i \right)_2 &= a_c (\Delta V_{12} + \Delta V_{13} + \Delta V_4 + \Delta V_{14}) + \\ &+ a_{o,6} (\Delta V_6 + \Delta V_7) + a_h (6 \Delta V_{10}) + (-130,2) + K_c (\Delta V_1) + K_h (2 \Delta V_{10}) = \\ &= (0,021 \cdot 58,4 + 7,03 \cdot 9,25 + 19,98 \cdot 12 - 130,2 + 1,15 \cdot 13,1 + \\ &+ 2,307 \cdot 4) \cdot 10^{-3} = 200,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{град.} \end{aligned}$$

Рис. 2. Зависимость T_c сетки от степени полимеризации ПММА. Мольная доля ДЭК 0,01 (1); 0,05 (2); 0,10 (3); 0,20 (4); 0,30 (5) и 0,50 (6). Штриховая линия отвечает минимально возможной степени полимеризации фрагментов ПММА между узлами сетки

Рис. 3. Области механической работоспособности сеток, содержащих 50 мол. % ДЭК. Образец получен при полимеризации смеси мономеров (а) и смеси ДЭК с предварительно синтезированным ПММА (б)

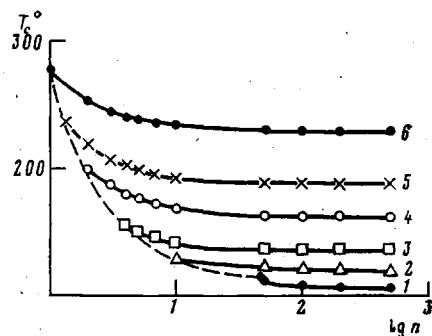


Рис. 2

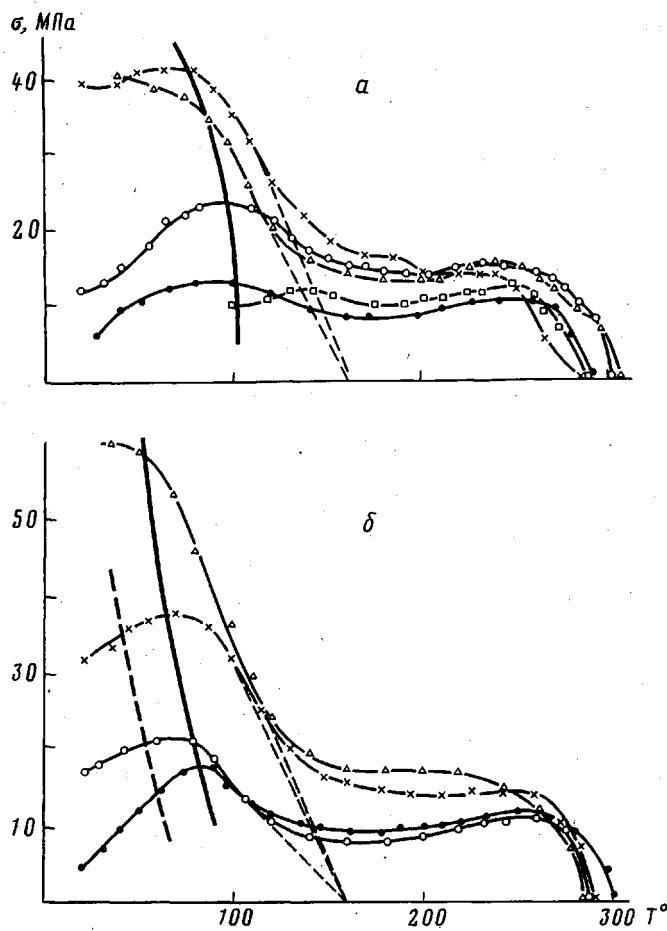


Рис. 3

При подстановке в соотношение (4) численных значений всех инкрементов получаем

$$T_c = \frac{230,3 \cdot \alpha + 96,75(1-\alpha)}{393,8 \cdot \alpha + 200,1 \cdot \frac{1}{n}(1-\alpha) + 256,0 \cdot \frac{n-1}{n}(1-\alpha)} \cdot 10^3 \quad (5)$$

Расчеты, проведенные по формуле (5), приводят к зависимостям температуры стеклования T_c от степени полимеризации n ММА, показанным на рис. 2. Следует заметить, что минимальная степень полимеризации n зависит от мольной доли MMA, равной $1-\alpha$. Если $1-\alpha=0,5$, то $n_{\min}=1$; если $1-\alpha=0,8$, то $n_{\min}=2$; если $1-\alpha=0,95$, то $n_{\min}=9,5$ и т. д.

С целью экспериментального определения T_c сетчатых образцов на основе ММА и ДЭК были определены области механической работоспособности сеток сополимеров различного состава. Одновременно определяли термомеханические кривые тех же образцов путем пенетрации (пуансон диаметром 4 мм при нагрузке на него 9,8 Н). Скорость роста температуры составляла 1,5 град/мин.

На рис. 1, б приведена область работоспособности сетки, содержащей 1 мол.% ДЭК и 99 мол.% ММА; $\alpha=0,01$; $1-\alpha=0,99$. T_c этого сетчатого сополимера составляет 113–114°.

Аналогичные по виду области работоспособности были получены при $\alpha=0,05$ и 0,2. T_c этих сеток приведены в табл. 1.

Иной характер носит область работоспособности при высоком содержании ДЭК ($\alpha=0,5$, рис. 3, а). При формировании такой сетки кривые неизотермической релаксации напряжения образуют отчетливый максимум при сравнительно низких температурах с последующим «шлейфом» и слабый максимум при высоких температурах. Этот второй (высокотемпературный) максимум, получаемый обычным методом [5], характеризует область, в которой материал сохраняет целостность, но не форму, в то время как низкотемпературный максимум определяет область работоспособности, в которой сохраняется и то и другое.

Проведем анализ структуры и свойств сеток при последовательном увеличении содержания ДЭК. При $\alpha=0,01$ $T_c=113^\circ$, что, согласно графику на рис. 2, соответствует степени полимеризации $n=45,5$. Следовательно, в данном случае ММА имеет минимальную степень полимеризации и образует фрагменты сетчатой структуры, расположенные между узлами сетки, сама же сетка при этом является однородной.

При увеличении α до 0,05 значение T_c сетки составляет 115°; это значение лежит ниже всей кривой на рис. 2, соответствующей данному составу. Следовательно, здесь образуется сетка на основе ММА и ДЭК, в которой только часть диаллилового эфира входит непосредственно в состав сетчатой структуры совместно с ММА. Для определения состава такой сетки будем исходить из следующих соображений. В одном крайнем случае сетка может образоваться так, что степень полимеризации ММА n окажется достаточно большой и будет находиться в той области, где значение n уже не влияет на T_c (такая сетка обладает минимальной T_c). Зависимость $T_{c\min}$ от α , полученная с помощью графиков рис. 2, показана на рис. 4.

Другой крайний случай реализуется тогда, когда участки цепи остатков ММА между узлами сетки имеют минимальную степень полимеризации. Зависимость T_c от n_{\min} для этого случая показана в виде огибающей крайние точки на рис. 2 (штриховая линия).

Чтобы сделать выбор между различными вариантами образования сетки, рассмотрим данные релаксационных испытаний при $\alpha=0,5$ (рис. 3). В этом случае сетка была получена по двум вариантам: 1) исходная реакционная масса представляла собой смесь двух мономеров, которые полимеризовались совместно при нагревании системы; 2) сначала проводили полимеризацию ММА, а затем растворяли полученный ПММА в ДЭК с последующей его полимеризацией. Данные для варианта 1 представлены на рис. 3, а, для варианта 2 — на рис. 3, б.

Аналогичный характер релаксационных кривых и областей работоспособности сеток, полученных по обоим вариантам, вполне очевиден. При этом кривая, ограничивающая низкотемпературную область работоспособности, сдвинута в сторону более высоких температур по сравнению с аналогичной кривой для чистого ПММА, которая на рис. 3, б показана штриховой линией. Таким образом, в данной системе независимо от способа ее получения мы имеем две ступени в области работоспособности и две температуры стеклования. Одна $T_c=300^\circ$ соответствует температуре стеклования сетки на основе чистого ДЭК. Вторая температура стеклования $T_c=160–170^\circ$, полученная экстраполяцией кривых неизотермической релаксации напряжения на ось температур, соответствует, очевидно, сетке, в состав которой входит ПММА и часть ДЭК. Переходы в тех же

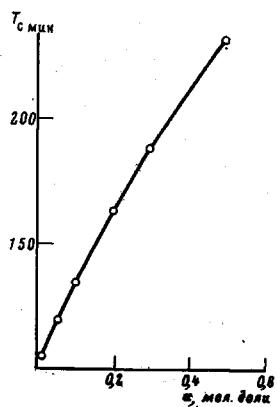


Рис. 4. Зависимость T_c мин от α

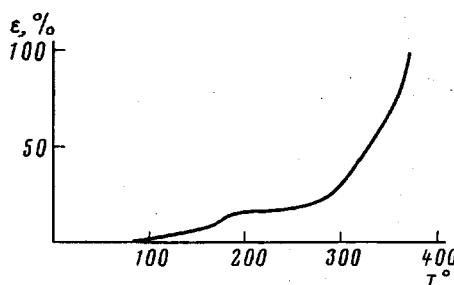


Рис. 5. Термомеханическая кривая со-полимера, содержащего 50 мол.% ДЭК

областях температур наблюдаются и при термомеханическом исследовании (рис. 5). Следовательно, при большом содержании ДЭК образец состоит из двух сеток: одна образована большим количеством ПММА, имеющего высокую степень полимеризации, а вторая — в основном ДЭК. Каждая из этих сеток имеет свою величину T_c . Поэтому для определения состава первой сетки воспользуемся графиком на рис. 4. В случае $\alpha=0,5$ количество ДЭК, вовлеченного в первую сетку, составляет 18 мол.%; при $\alpha=0,2$ величина T_c первой сетки составляет 130°, и, согласно рис. 4, количество вовлеченного в сетку ДЭК равно 8 мол.%; при $\alpha=0,05$ эта величина составляет 3 мол.%.

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что при формировании сетки на основе ММА и ДЭК при практически полной конверсии двойных связей однородная сетка образуется лишь при малой концентрации ДЭК. С ростом этой концентрации только часть ДЭК вовлекается в процесс образования сетки с ММА, причем фрагменты ПММА между узлами сетки обладают высокой степенью полимеризации. В результате формируются специфические свойства сетчатой системы, проявляющиеся в наличии двух температур стеклования и двух областей релаксации, происходящей с различной интенсивностью. Это вполне объяснимо, если учесть, что в качестве инициирующей системы использовали смесь двух инициаторов — перекиси бензоила и перекиси трет-бутила. Первый из них вызывает интенсивную полимеризацию ММА в таких температурных условиях, когда полимеризация по аллильным группам существенно замедлена. При разложении перекиси трет-бутила происходит полимеризация преимущественно ДЭК. Варьированием состава исходной реакционной смеси и режима полимеризации можно получать сетчатые системы, обладающие специфическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Соломатина А. И., Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 8, с. 1904.
2. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И., Пастухов А. В., Розенберг Б. А., Пономарев Т. И., Щеголевская Н. А., Маршалкович А. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 57.
3. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2070.
4. Матвеев Ю. И., Аскадский А. А., Журавлева И. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2023.
5. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
23.VI.1983

SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF NETWORKS
ON THE BASIS OF METHYL METHACRYLATE AND DIALLYL
ESTER OF *m*-CARBORANEDICARBOXYLIC ACID

*Askadskii A. A., Mel'nik O. A., Slonimskii G. L.,
Bychko K. A., Frunze T. M., Sakharova A. A.,
Solomatina A. I., Bekasova N. I., Korshak V. V.*

S u m m a r y

Network copolymers have been synthesized from methyl methacrylate and diallyl ester of *m*-carboranedicarboxylic acid (DEC). Thermal and mechanical relaxational properties of network samples of various composition have been studied, and the structure of the network has been determined from comparison of experimental and calculated T_g . The network is shown to consist of two components one of which is a product of interaction of methyl methacrylate with some part of DEC, while the second is a network on the basis of homopolymer of DEC. As a result samples are formed having two temperatures of the main transition and two regions of relaxational processes of various intensity.