

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А.,
Балыкова Т. Н., Соломатина А. И., Бекасова Н. И.,
Коршак В. В.

С развитием современной техники растут требования к полимерным материалам, работающим при высоких температурах и механических нагрузках. Так как в реальных условиях эксплуатации ПММА подвергается действию не только температуры, но и кислорода, важное значение приобретают вопросы повышения термоокислительной устойчивости полимера, поскольку он при термической и термоокислительной деструкции практически полностью деполимеризуется [1]. Ранее на примере полiamидов было показано [2], что введение в цепь небольших количеств *m*- и *o*-карборановых фрагментов приводит к значительному увеличению термостойкости полимеров. С другой стороны, для повышения теплостойкости линейных полимеров, в том числе ПММА, в последнее время широко проводятся работы по структурированию их путем сополимеризации с различными бифункциональными соединениями.

В настоящей работе исследовано стабилизирующее действие на термоокислительную устойчивость ПММА изомерных производных карборана, которые вводили в виде бифункциональных сшивающих агентов. С этой целью были синтезированы структурированные сополимеры MMA с диаллиловыми эфирами *m*- и *n*-карборандикарбоновых кислот (I, II), а также с 1,2-ди(метакрилоилоксиметил)-*o*-карбораном (III) и исследована их термоокислительная деструкция. Для выяснения влияния карборанового ядра на устойчивость ПММА к термоокислению и роли сшивки были также синтезированы структурированные сополимеры MMA с наиболее близкими по строению с I и II диаллиловыми эфирами двухосновных кислот — адипиновой (IV) и изофталевой (V) и исследована их термоокислительная деструкция. Для сравнения испытывали ПММА с $M=5,53 \cdot 10^5$, полученный в аналогичных условиях.

Синтез и константы мономеров I–III приведены в работах [3, 4], синтез мономеров IV, V осуществляли по методикам [5, 6], их константы соответствовали литературным. MMA очищали по общепринятой методике. Сополимеризацию мономеров проводили в блоке по радикальному механизму в вакуумированных и запаянных ампулах при постепенном повышении температуры от 60 до 150° в присутствии смеси инициаторов – 0,5% перекиси бензоила и 0,5% перекиси третичного бутила.

Термоокислительную деструкцию сополимеров исследовали в запаянных ампулах в атмосфере чистого сухого кислорода при давлении 200 гПа в изотермических условиях в течение 1 ч при 250 и 275°. Изучаемые образцы представляли собой тонкую стружку, нарезанную из блоков полимеров. Газообразные продукты деструкции анализировали на хроматографе ЛХМ-8М на колонках, заполненных парапаком Q и активированным углем СКТ-2, газ-носитель – Не. Количество мономера определяли на хроматографе «Цвет-4» по методике [7] на колонке, заполненной хромосорбом W, жидкая фаза – динонилфталат, газ-носитель – Не.

Исследование термоокислительной деструкции показало, что основным продуктом разложения всех синтезированных сополимеров является мономер – MMA. Кроме того, были обнаружены небольшие количества окислов углерода. Выделения водорода и метана при изученных температурах не наблюдалось. Как видно из представленных в таблице данных, термоокислительная деструкция сополимеров MMA с диаллиловыми эфирами двухосновных кислот (соединения IV и V) происходит с выделением от 70,3 до 87,6% звеньев мономера. Суммарное количество образующихся при деструкции окислов углерода составляет от 0,08 до 0,12 молей на 1 моль основного звена.

Введение 0,1 и 0,5 мол.% карборансодержащих мономеров I и III в цепь ПММА приводит к резкому снижению термоокислительной деструкции полимера. Так, количество выделившегося при деструкции мономера находится в пределах 4,8–8,2% при 250° и 22,0–24,8% при 275°. Примерно на порядок ниже также и содержание окислов углерода при деструкции этих образцов по сравнению с сополимерами MMA с соединениями IV и V.

Дальнейшее увеличение содержания мономеров I и III в сополимере оказывает меньшее стабилизирующее действие на окислительную устойчивость ПММА. Например, при наличии 1 мол.% соединения III в сопо-

Состав продуктов термоокислительной деструкции сополимеров MMA

Содержание соединений I–V в сополимере, мол.%	Температура, °C	Общие потери веса, %	Количество выделившегося мономера, вес. %	Количество поглощенного O ₂ , моль/осново-моль	Количество окислов углерода, моль/осново-моль	
					CO ₂	CO
Гомополимер ПММА	250	48,3	48,1	0,04	Следы	0,01
	275	86,1	85,6	0,02	0,02	0,01
0,1 I	250	4,9	4,8	Следы	Следы	—
	275	23,3	22,9	0,02	»	0,01
0,5 I	250	7,4	7,1	Следы	0,01	0,01
	275	24,9	24,2	0,03	0,02	0,02
0,1 II	250	69,8	69,3	0,01	0,04	—
	275	82,5	82,1	0,09	0,03	Следы
0,5 II	250	61,6	61,2	0,09	0,03	—
	275	85,1	84,6	0,12	0,04	0,03
0,1 III	250	7,6	7,2	0,03	0,01	0,01
	275	22,3	22,0	0,02	0,01	0,02
0,5 III	250	8,5	8,2	Следы	Следы	0,01
	275	25,2	24,8	0,03	0,02	0,03
0,1 IV	250	89,5	87,6	0,09	0,05	0,05
0,5 IV	250	85,7	84,9	0,10	0,07	0,05
0,1 V	250	70,9	70,3	0,09	0,04	0,04
0,5 V	250	86,6	85,4	0,09	0,04	0,04

лимере количество выделившегося при деструкции мономера составляет уже 9,3% при 250° и 47,1% при 275°. Следует отметить, что при введении даже небольших количеств *n*-карборановых фрагментов (мономер II) в цепь ПММА происходит снижение термоокислительной устойчивости, что соответствует данным о влиянии *n*-карборанового ядра на термическую и термоокислительную устойчивость других полимеров [2].

Таким образом, повышение устойчивости ПММА в условиях термоокисления не является следствием структурирования полимера, что согласуется и с литературными данными по термической деструкции полиэфирметакрилатов сетчатого строения [8], а обусловлено наличием в сополимерах *m*- и *o*-карборановых фрагментов. Подобное влияние указанных фрагментов, возможно, объясняется тем, что образующиеся при окислении карборановых ядер бороксильные радикалы [9] ингибируют процесс цепной деполимеризации ПММА.

ЛИТЕРАТУРА

- Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 27.
- Коршак В. В., Павловая С.-С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н. Acta Polymerica, 1981, v. 32, № 2, p. 61.
- 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.

4. Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А., Балыкова Т. Н. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 2244-84.— Опубл. в РЖХим, 1984, № 14, 14С266.
5. Винокуров Д. М., Хайкина М. Б. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1963, т. 6, с. 83.
6. Корчёвой М. Г., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 150.
7. Lehmann F. A., Brauer G. M. Analyt. Chem., 1961, v. 33, № 6, p. 673.
8. Асеева Р. М., Зеленецкая Т. В., Сельская О. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1573.
9. Коломоец Г. А., Комарова Л. И., Блюменфельд А. Б., Голубенкова Л. И., Коварская Б. М., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1386.

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

Поступила в редакцию
28.X.1985

УДК 541.64:539.199

О РОЛИ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА ПРИ СОЗДАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИАЛЛИЛИЗОФАЛАТ — МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Бухбиндер Т. Л., Косяков В. И.

Полимерные многокомпонентные среды с градиентом состава обладают рядом необычных свойств. Например, цилиндрические стержни с радиальным распределением состава по закону, который обеспечивает параболическое уменьшение показателя преломления от оси к поверхности, обладают свойством периодической фокусировки излучения, распространяющегося вдоль оси, и называются градиентными линзами или граданами [1]. Такие линзы находят широкое применение в волоконно-оптических системах связи.

Наиболее разработанный способ создания полимерных граданов включает в себя три стадии. На первой стадии создается форполимерная матрица в виде цилиндрического стержня из бифункционального мономера с высоким показателем преломления n . Этот стержень способен сохранять приданную ему форму при невысокой конверсии вследствие образования сетчатой структуры. На второй стадии форполимерный стержень, содержащий до 80% мономера, погружается в ванну с другим мономером, имеющим меньший показатель преломления. Происходит обменная диффузия мономеров матрицы и диффузанта, которая прерывается при установлении приблизительно параболического распределения состава. На третьей стадии производится сополимеризация мономеров в сетке форполимера, например, путем резкого подъема температуры по сравнению с температурой диффузии. В случае, если подобраны совместимые пары, образуется прозрачный светофокусирующий элемент, представляющий собой градиентную структуру типа взаимопроникающей сетки (ВПС). Если диффузант самостоятельно не образует сетки, то эта структура по классификации Сперлинга [2] называется «полувПС 1-го вида».