

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) 32

1990

№ 12

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 542.952

© 1990 г. Е. Л. Оскотский, Т. Д. Корниева, С. С. Иванчев

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПОКСИСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛАТОВ С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Изучена двух- и трехкомпонентная сополимеризация 3,4-эпокси-гексагидробензилакрилата, а также глицидилметакрилата, с винильными мономерами — бутилакрилатом и стиролом. Рассмотрено влияние реакционной среды на сополимеризацию. Показано подчинение сополимеризации тройных систем модели «концевого звена». Предложены уравнения, пригодные для машинного расчета параметров микроструктуры тройных сополимеров; их адекватность подтверждена экспериментально.

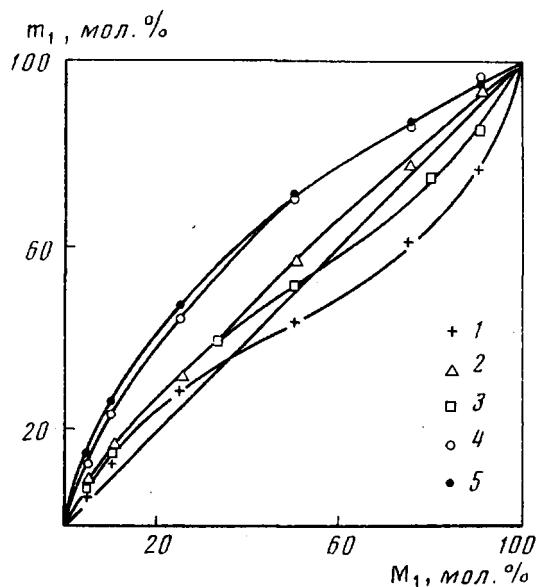
Полимерные системы, содержащие в макроцепи реакционноспособные группы, по которым в последующем можно осуществить химические превращения, привлекают интерес исследователей [1]. Весьма перспективными с этой точки зрения являются эпоксисодержащие сополимерные и полимерные системы, наиболее удобный способ синтеза которых — радикальная сополимеризация эпоксисодержащих и винильных мономеров [1].

Сополимеризация наиболее активных из эпоксисодержащих мономеров — эпокси(мет)акрилатов (ЭМ) описана ранее [1—5]. Однако полученные результаты расходятся в вопросах влияния на относительные активности ЭМ характера сложноэфирного заместителя [1—3], а также растворителя [1, 4, 5]. В случае имеющегося влияния растворителя оно может быть объяснено комплексообразованием с одним или обоими сомономерами, однако существенное изменение констант сополимеризации ЭМ под воздействием растворителя не отмечено ни в одной работе, кроме работы [4].

Указанные противоречия не позволяют синтезировать эпоксисодержащие сополимеры (ЭСС) с заданными составом и микроструктурой, т. е. теми характеристиками, которые существенно влияют на формирование трехмерных структур и соответственно на адгезионные и демпфирующие свойства ЭСС.

В связи с изложенным выше цель настоящей работы — изучение двух- и трехкомпонентной сополимеризации эпоксисодержащих мономеров — 3,4-эпокси-гексагидробензилакрилата (ЭА), а также глицидилметакрилата (ГМА), с винильными мономерами — бутилакрилатом и стиролом; расчет и экспериментальное определение параметров микроструктуры образующихся тройных сополимеров.

Сополимеризацию стирола и бутилакрилата с ЭА проводили в массе, а с ГМА — в массе и в растворе бензола с концентрацией мономеров 4 моль/л. Мономеры предварительно очищали от ингибитора и перегоняли в вакууме. Отбирали фракции со следующими показателями: ЭА —



Зависимость состава сополимеров ЭА и ГМА от состава исходной смеси мономеров ( $m_1$  — содержание звеньев ЭА или ГМА в сополимере,  $M_1$  — этих же мономеров в исходной смеси). 1 — ЭА + стирол; 2 — ЭА + бутилакрилат; 3 — ГМА + стирол (в бензоле); 4, 5 — ГМА + бутилакрилат в массе (4) и в бензole (5)

т. кип. 78—80°/67 Па,  $d_4^{20} = 1,083$ , содержание эпоксидных групп 99,7% от теоретического; ГМА — т. кип. 60—62°/267 Па,  $d_4^{20} = 1,076$ , содержание эпоксидных групп 99,8% от теоретического; стирол — т. кип. 33°/1,33 кПа,  $d_4^{20} = 0,906$ ; бутилакрилат — т. кип. 35,5°/1,33 кПа,  $d_4^{20} = 0,911$ .

Инициатором служил ДАК, который после перекристаллизации имел т. пл. 104°. Концентрация его при сополимеризации в массе составляла 0,03—0,15 мол. %, в растворе — 0,01 моль/л. Смесь мономеров и инициатора, с растворителем или без него, помещали в ампулы, освобождали от растворенного воздуха и создавали инертную атмосферу. Сополимеризацию проводили при  $70 \pm 0,1^\circ$ . По окончании сополимеризации ампулы вскрывали, содержимое разбавляли бензолом и высаждали в этанол. Сополимеры очищали переосаждением из бензольного раствора в этанол и сушили в вакууме до постоянного веса.

Составы сополимеров определяли при помощи ИК-спектроскопии и по содержанию эпоксидных групп, а параметры микроструктуры — при помощи спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Образование сополимеров подтверждало результатами их фракционирования методом дробного осаждения и установлением идентичности состава фракций (колебание содержания мономеров — не более 1—2 мол. %).

Константы сополимеризации рассчитывали по методу Тюдоша — Келлена [6].

На рисунке приведены результаты изучения составов сополимеров, образующихся в процессе радикальной сополимеризации в бинарных системах.

Нами вычислены константы сополимеризации для ЭА ( $M_1$ ) и стирола ( $M_2$ ):

$$r_1 = 0,26 + 0,05, r_2 = 0,65 \pm 0,05$$

Определенные нами константы существенно отличаются от приведенных в работе [3] ( $r_1 = 2,12$  и  $r_2 = 0,24$ ) и близки к константам сополимеризации других акрилатов [7]. По нашему мнению, в работе [3] допущены

методические погрешности и ошибки при вычислении составов сополимеров, что привело к неправильным значениям констант. Из значений констант сополимеризации ЭА со стиролом нами рассчитаны величины  $Q$  и  $e$  для ЭА в соответствии с полукачественной схемой Алфрея и Прайса:  $Q = 0,53$ ;  $e = 0,53$ .

Нами впервые определены относительные активности пары ЭА — бутилакрилат:

$$r_1 = 1,16 \pm 0,08, r_2 = 0,73 \pm 0,08$$

Интересно отметить весьма неплохое совпадение реальных констант сополимеризации для этих мономеров с вычисленными на основании схемы Алфрея и Прайса:  $r_1 = 1,27$ ,  $r_2 = 0,78$  (для бутилакрилата  $Q = 0,43$ ,  $e = 0,59$  [7]).

Образование сополимера ЭА с бутилакрилатом в массе сопровождается ярко выраженным аутоускорением, способствующим, по нашему мнению, образованию нерастворимого продукта. Основными причинами структурирования образующегося сополимера, вероятно, являются передача цепи на полимер и возможное сшивание через эпоксигруппы при повышении температуры с участием примесных гидроксильных групп [8]. Получить растворимый сополимер ЭА с бутилакрилатом удавалось лишь при уменьшении скорости инициирования и прерывания процесса до момента наступления аутоускорения.

Вычислены константы сополимеризации для пары ГМА — стирол в бензольном растворе:  $r_1 = 0,62 \pm 0,05$ ,  $r_2 = 0,56 \pm 0,05$ . Как видим, в этом случае относительные активности изучаемых мономеров незначительно изменяются при переходе от блочной к растворной сополимеризации (в массе  $r_{\text{ГМА}} = 0,55$ ,  $r_{\text{стирол}} = 0,45$  [2]).

Определенные нами константы сополимеризации для ГМА и бутилакрилата составили: в массе —  $r_1 = 1,95 \pm 0,15$ ,  $r_2 = 0,34 \pm 0,08$ ; в бензольном растворе —  $r_1 = 1,84 \pm 0,15$ ,  $r_2 = 0,31 \pm 0,08$ . В обоих случаях (рисунок, кривые 4 и 5) сополимер значительно обогащен ГМА. Нетрудно заметить, что вычисленные нами константы существенно отличаются от приведенных в работе [4], а различия в относительных активностях мономеров при сополимеризации в массе и растворе, как нами предполагалось, невелики. Это свидетельствует об отсутствии заметного комплексообразования растворителя с мономерами. Доводами в пользу определенных нами констант являются их близость к вычисленным в соответствии со схемой Алфрея — Прайса ( $r_1 = 2,19$ ,  $r_2 = 0,44$ ) и возможность применения для расчета состава тройных сополимеров.

При изучении тройных систем (таблица) для проверки применимости модели «концевого звена» было проведено сравнение экспериментальных составов сополимеров (полученных с конверсией до 10%) с расчетными, вычисленными в соответствии с известным уравнением состава тройных сополимеров [9]. Как видно из таблицы, эти величины находятся в хорошем соответствии друг с другом, что подтверждает отсутствие усложняющих факторов в процессах тройной сополимеризации с участием ЭМ; в данном случае терполимеризация может быть описана девятью уравнениями скорости реакции роста цепи и шестью попарными константами сополимеризации [9].

При совместном решении этих уравнений, а также известных допущений постоянства концентрации радикалов [9] нами получены выражения для расчета параметров микроструктуры тройных сополимеров.

Вероятности (мольные доли) различных типов чередований звеньев

$$f_{11} = [M_1]^2 A, \quad f_{12} = \frac{[M_1][M_2]}{r_{12}} A; \quad f_{13} = \frac{[M_1][M_3]}{r_{13}} A$$

$$A = [M_1]/r_{31}r_{21} + [M_2]/r_{21}r_{32} + [M_3]/r_{31}r_{23}$$

$$f_{22} = [M_2]^2 B, \quad f_{21} = \frac{[M_2][M_1]}{r_{21}} B, \quad f_{23} = \frac{[M_2][M_3]}{r_{23}} B$$

$$B = [M_1]/r_{12}r_{31} + [M_2]/r_{12}r_{32} + [M_3]/r_{32}r_{13}$$

$$f_{33} = [M_3]^2 C, \quad f_{31} = \frac{[M_3][M_1]}{r_{31}} C, \quad f_{32} = \frac{[M_3][M_2]}{r_{32}} C$$

$$C = [M_1]/r_{13}r_{21} + [M_2]/r_{23}r_{12} + [M_3]/r_{13}r_{23}$$

Вероятности (мольные доли) структур, состоящих из  $n$  повторяющихся звеньев

$$F_{1n} = \frac{(f_{12} + f_{13})^2 f_{11}^{(n-1)} n}{(f_{11} + f_{12} + f_{13})^n}$$

$$F_{2n} = \frac{(f_{21} + f_{23})^2 f_{22}^{(n-1)} n}{(f_{22} + f_{21} + f_{23})^n}$$

$$F_{3n} = \frac{(f_{31} + f_{32})^2 f_{33}^{(n-1)} n}{(f_{33} + f_{31} + f_{32})^n}$$

Полученные нами выражения для вероятностей различных типов чередований звеньев в терполимерах, на наш взгляд, более удобные для использования, позволяют рассчитать именно мольные доли чередований, а не только простые их вероятности и, кроме того, снижают возможность ошибок при расчетах по сравнению с выражениями, следующими из теории цепей Маркова [10]. С использованием приведенных зависимостей нами составлена программа на языке FORTRAN для расчета вероятностной микроструктуры тройных сополимеров. Из таблицы видно удовлетворительное совпадение рассчитанных таким образом параметров микроструктуры с экспериментальными данными.

Итак, нами изучены кинетические закономерности двух- и трехкомпонентной сополимеризации эпоксисодержащих мономеров — ЭА, а также ГМА, с винильными мономерами — бутилакрилатом и стиролом, причем сополимеризация ЭА с бутилакрилатом, ЭА со стиролом и бутилакрилатом, ГМА со стиролом и бутилакрилатом изучена впервые.

#### Экспериментальные и расчетные составы и параметры микроструктуры тройных эпоксисодержащих сополимеров

| Исходная смесь, мол. %      | Сополимер, мол. %  |                    | Единичные звенья ЭА (ГМА) в сополимере, мол. % |        | Диады ЭА (ГМА) в сополимере, мол. % |        |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|--|--------|-------------------------------------|--------|
|                             | эксперимент        | расчет             | эксперимент                                    | расчет | эксперимент                         | расчет |
| ЭА : стирол : бутилакрилат  |                    |                    |  |        |                                     |        |
| 40 : 30 : 30                | 34,7 : 43,2 : 22,1 | 33,5 : 45,4 : 21,1 | 20   | 20,3   | 10                                  | 9,0    |
| 40 : 40 : 20                | 35,1 : 49,7 : 15,2 | 34,0 : 51,6 : 14,4 | 21,5   | 22,4   | 9                                   | 8,5    |
| 60 : 20 : 20                | 46,4 : 37,1 : 16,5 | 49,2 : 36,9 : 13,9 | 19   | 18,4   | 15                                  | 14,3   |
| 40 : 10 : 50                | 36,8 : 24,3 : 38,9 | 36,7 : 26,0 : 37,3 | 17   | 16,5   | 10                                  | 10,9   |
| 20 : 40 : 40                | 18,6 : 50,7 : 30,7 | 17,8 : 52,6 : 29,6 | 15   | 14,5   | 3                                   | 2,8    |
| ГМА : стирол : бутилакрилат |                    |                    |  |        |                                     |        |
| 40 : 10 : 50                | 48,2 : 19,4 : 32,4 | 50,6 : 19,3 : 30,1 | 15   | 13,8   | 13,5                                | 13,2   |
| 40 : 30 : 30                | 44,5 : 37,6 : 17,9 | 44,3 : 38,2 : 17,5 | 16,5   | 17,9   | 14                                  | 13,0   |
| 60 : 20 : 20                | 59,2 : 28,4 : 12,4 | 61,5 : 27,8 : 10,7 | 10,5   | 11,8   | 13                                  | 13,2   |
| 45 : 45 : 10                | 46,6 : 45,4 : 8,0  | 47,7 : 46,4 : 5,9  | 20   | 20,7   | 15                                  | 14,1   |
| 20 : 40 : 40                | 26,0 : 47,4 : 26,6 | 25,2 : 48,3 : 26,5 | 16   | 17,1   | 5,5                                 | 6,0    |

Примечание. Относительная ошибка при определении содержания единичных звеньев и диад ЭА (ГМА) в сополимере составляет 10—15%.

Показано, что изученные процессы сополимеризации протекают по классической схеме. Предложены уравнения и программа для машинного расчета параметров микроструктуры тройных сополимеров, их адекватность подтверждена экспериментально.

Проведенные исследования дают возможность синтезировать ЭСС с заданными составом и микроструктурой, что позволит в дальнейшем изучить влияние этих параметров на практически важные адгезионные и демпфирующие свойства сополимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухитдинова Н. А., Хаджиева Р. // Механизмы образования и свойства полимеров / Под ред. Айходжаева Б. И. Ташкент, 1981. С. 36.
2. Сорокин М. Ф., Кочнов И. М. // Пласт. массы. 1963. № 1. С. 7.
3. Зайцев Ю. С., Батог А. Е., Бондаренко А. В., Зайцева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 778.
4. Dhal P. K., Krishna M. S. R., Babu G. N. Intern. Union Pure Appl. Chem. 28th Macromolec. Symp. Amherst, 1982. P. 163.
5. Сорокин М. Ф., Лялошко К. А., Дудакова Р. А., Васильев В. С., Шувалова А. Н. // Пласт. массы. 1963. № 3. С. 3.
6. Tüdös F., Kelen T., Földes-Bereznorykh T., Turcsanyi B. Reaction Kinetics and Catalysis. 1975. V. 2. № 4. P. 439.
7. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. USA. 1966. V. 4. P. 198, 199, 206.
8. Оскотский Е. Л., Корнева Т. Д., Ширинян В. Т., Коноваленко В. В., Иванчев С. С. Тез. докл. Всесоюз. конф. «Особенности синтеза термического структурирования эпоксидодержащих сополимеров». Звенигород, 1988. С. 197.
9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. 614 с.
10. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 367 с.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
21.12.89

УДК 541.64 : 537.62

© 1990 г. С. А. Долматов, В. С. Волков, П. П. Чегодаев,  
В. М. Бердников, Е. М. Бурбо, А. А. Василенко,  
В. Ф. Шувалов

#### О ПРИРОДЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИ-бис-МАЛЕИМИДАМИНАХ

Методом ЭПР изучены парамагнитные центры, возникающие при термообработке (атмосфера кислорода, 150°) в поли-бис-малеимидаминах, полученных на основе N,N-(4,4'-дифенилметан)-бис-малеимида и 4,4'-диаминодифенилметана. На основе анализа спектров ЭПР 2 мм, 8 мм и 3 см диапазонов и их численного моделирования показано, что наблюдаемые парамагнитные центры соответствуют нитроксильным радикалам с ароматическими заместителями при атоме азота.

Термостойкие термореактивные полиимиды (ТРПИ) первого поколения — сшитые поли-бис-малеимидамины (ПБМИА) на основе бис-малеимидов (БМИ) и первичных ароматических диаминов (АДА) появились на рынках Европы и США в 1968—69 годах [1]. Температура длительной (до 10<sup>4</sup> ч) эксплуатации материалов на их основе достигает 250°. В настоящее время ПБМИА освоены во многих странах в промышленном масштабе, они значительно дешевле других видов ТРПИ, а темпы роста их производства, например, в США максимальны в классе термостойких реактопластов [2].