

УДК 541.64:542.952.547.39

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ АКРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРЕННЫЕ ПОЛИИМИДЫ¹

© 1998 г. Я. С. Выгодский, А. А. Сахарова, А. М. Матиева

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 04.12.97 г.
Принята в печать 05.03.98 г.

Изучена радикальная полимеризация акрилатов, содержащих растворенный фторированный сополиимид. Исследованы строение, термические, прочностные свойства и растворимость образующихся полимерных систем, которые отличаются от соответствующих компонентов и полимерных смесей, полученных традиционным способом.

Ряд свойств фторированных ПИ, весьма необычных для этого класса полигетероариленов, обуславливает повышенное внимание к ним при применении в высоких технологиях [1]. Разновидности таких ПИ включают полимеры, содержащие фторированные ароматические, прежде всего бензольные циклы; боковые фторалифатические фрагменты и перфторалкиленовые мостиковые группы в основной цепи. Последние отличаются превосходной растворимостью в органических растворителях, образуют прозрачные, бесцветные пленки. Заслуживает внимания, что подобные ПИ растворяются не только в традиционных для ПИ растворителях, таких как ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидон, m-крезол, но и в ацетоне, циклогексаноне, МЭК, что для ароматических полимеров само по себе весьма удивительно.

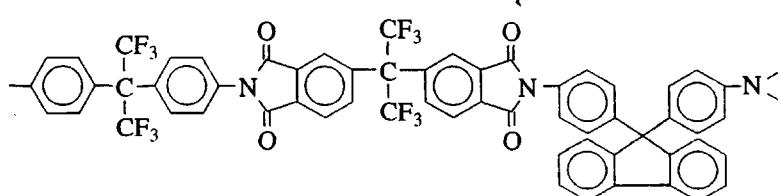
Как нами было обнаружено, сополиимиды, содержащие перфторалкилиденовые мостиковые группы и карбодиевые флуореновые группы, растворимы в этилацетате. При этом выяснилось, что в ряду сложных эфиров такие сополимеры растворяются в ММА. Это послужило основанием для изучения возможности создания новых полимерных систем полимеризацией акрилатов, содержащих растворенные ПИ. Можно полагать, что такие системы будут отличаться по свойствам как

от составляющих их компонентов, так и от смесей, полученных обычным смешением соответствующих ПИ и поликарилатов, например, через совместный раствор. Немаловажным представляется и практический аспект такой работы, который может выразиться в применении таких полимерных систем в оптоэлектронике [1], где также требуются материалы с высокой теплостойкостью. Следовательно, это направление можно также рассматривать с позиций модификации свойств, прежде всего термических и механических, поликарилатов и ПИ, имея в виду оптические характеристики последних. Такой подход представляет собой, по-видимому, одну из разновидностей реакционного смешения полимеров, весьма интенсивно развивающегося в последние годы [2].

Настоящая статья представляет собой первое исследование, посвященное изучению возможности создания новых полимерных систем на основе поликарилатов, и прежде всего ПММА и фторированного карбодиевого ПИ, и первичной оценке свойств этих полимеров в сравнении с составляющими их компонентами и соответствующими смесями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, фторированные карбодиевые сополиимиды строения



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32740).

Таблица 1. Полимерные системы, полученные полимеризацией MMA в присутствии растворенного сополиимида

Образец	Содержание ПИ в исходной смеси, мас. %	Содержание F, % (найдено/вычислено)	$\eta_{\text{лог}}^*$ в ДМФА, дL/g	T_c , °C
1	4	0.87/0.76	3.33	130, 305
1a**	4		3.05	
2	10	1.83/1.89	3.49	130, 305
3	10	1.75/1.89	1.81	100, 300
4	15	2.25/2.83	1.58	280
5	20	1.84/3.78	2.58	320
6**	20	3.19/3.78	0.99	

* $\eta_{\text{лог}}$ ПММА, полученного в идентичных условиях, составляет 1.79 дL/g. Образцы 1, 2, 6 содержат высокомолекулярный ПИ ($\eta_{\text{лог}} = 0.95$ дL/g), образцы 3–5 – низкомолекулярный ПИ ($\eta_{\text{лог}} = 0.28$ дL/g). Содержание F в ПИ 18.69/18.90% (найдено/вычислено).

** Образец, переосажденный из раствора в ДМФА в метанол.

растворяются в MMA. Наряду с этим ненасыщенным мономером такие полимеры растворимы также в этилакрилате, глицидилметакрилате, *n*-бутилакрилате. Вместе с тем в винилацетате, гидроксиэтилметакрилате и *n*-бутилметакрилате фторированные сополиимида не растворяются. Интересно, что различие между параметрами растворимости таких полимеров ($\delta = 19.9 - 22.0$ (Дж/см³)^{0.5}) и сложных эфиров ($\delta = 18.4, 18.0, 17.5, 17.3, 17.5$ и 17.1 (Дж/см³)^{0.5} для этилацетата, винилацетата, этилакрилата, *n*-бутилакрилата, метилметакрилата и *n*-бутилметакрилата соответственно) существенно больше, чем между параметрами растворимости самих эфиров [3]. Вместе с тем только некоторые из них растворяют указанные сополиимида.

Концентрацию раствора карбового ПИ в растворе акрилата варьировали от 4 до 20 мас.%. При использовании высокомолекулярного полимера ($\eta_{\text{лог}} \approx 1.0$ дL/g) удавалось, не прибегая к использованию инертного органического растворителя-разбавителя, ввести не более 10 мас.% полимера, что обусловлено чрезвычайно высокой вязкостью образующегося раствора ПИ в мономере. Значительно более высоко концентрированные растворы получаются с низкомолекулярным ПИ ($\eta_{\text{лог}} \approx 0.3$ дL/g).

Свободнорадикальную полимеризацию акрилата, содержащего растворенный фторированный сополиимид, проводили в присутствии смеси циклогексилпероксидикарбоната и ДАК в качестве инициатора при комнатной температуре с последующим постепенным нагреванием до 100–120°C. В таких условиях достигается практически количественная конверсия акрилата в полимер [4]. В зависимости от природы акрилата получали прозрачные (ПММА) и мутные (полиглицидилметакрилат, полиэтилакрилат, поли-*n*-бутилакрилат), твердые (ПММА, полиглицидилметакрилат) и эла-

стичные (поли-*n*-бутилакрилат, полиэтилакрилат), бесцветные блочные образцы полиакрилатов, содержащих ПИ. Из растворов полимерных систем в хлороформе были отлиты пленки. Ниже представлены результаты, полученные при полимеризации MMA с введенным в него ПИ.

Были оценены состав полимерных систем (по содержанию фтора), их растворимость, теплостойкость (термомеханический метод), термостойкость (динамический ТГА на воздухе), прочностные характеристики пленок и блоков. Исследовали блочные образцы непосредственно после полимеризации метилметакрилата и(или) их переосажденные аналоги. Как видно из данных табл. 1, состав полученной полимерной системы практически отвечает (за исключением образца 5) составу исходной смеси.

Важно было оценить строение полимерной системы, а именно, представляет она смесь двух полимеров (ПММА и ПИ) или сополимер, образующийся при радикальной полимеризации акрилата в результате, например, реакции передачи цепи

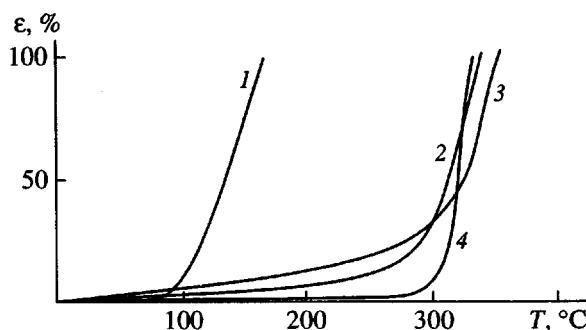


Рис. 1. Термомеханические кривые ПММА (1), ПММА, полученного полимеризацией MMA, содержащего 4 (2) и 20% ПИ (3), а также 4% ПИ и отверженного 2% аллилметакрилата (4).

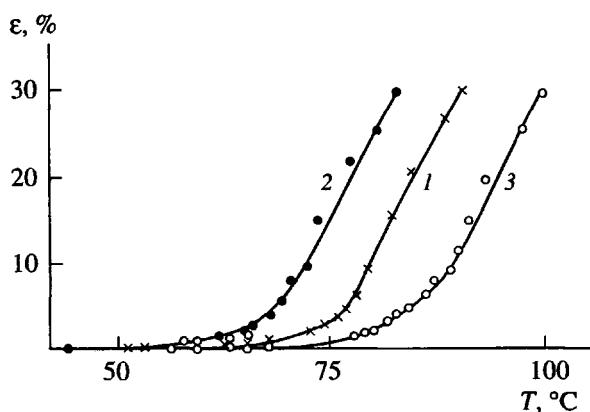


Рис. 2. Термомеханические кривые растяжения пленок ПММА (1), а также смеси ПММА и 4 мас.% ПИ (2), ПММА, полученного полимеризацией MMA, содержащего 4 мас.% ПИ (3).

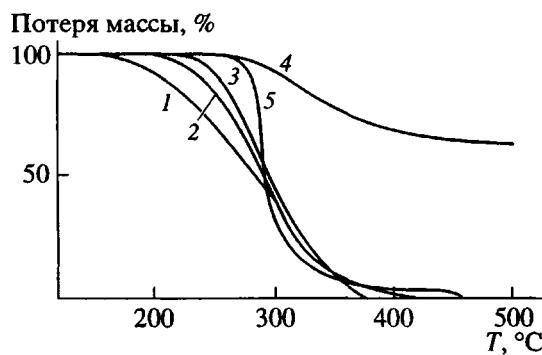


Рис. 3. Динамический ТГА на воздухе: 1 – ПММА, 2–5 – ПММА, полученный полимеризацией MMA в присутствии 4 (2), 10 (3), 20 мас.% ПИ (4), 4 мас.% ПИ + 2 мас.% аллилметакрилата (5).

на полимер. Как было установлено, полимеризация MMA, содержащего растворенный ПИ, приводит к образованию полимера, растворимого в бензole и в CCl_4 , в которых растворяется ПММА, но не растворяется ПИ. Растворимыми в бензole и в CCl_4 оказались образцы с самым разным содержанием полииамида (от 4 до 20 мас.%). Вероятно, это обусловлено образованием сополимера.

Оценка теплостойкости полученных полимеров показала (рис. 1), что во всех случаях незави-

симо от содержания ПИ наблюдается первоначальный рост деформации в области, отвечающей температуре стеклования ПММА сopolимера. Вклад ПИ, имеющего значительно более высокую T_c ($325^{\circ}C$), отражается на дальнейшем ходе термомеханической кривой (рост деформации значительно замедляется и окончательное размягчение наблюдается лишь вблизи T_c ПИ). Только в случае системы, содержащей ПММА, сшитый аллилметакрилатом, никакого размягчения не наблюдалось вплоть до температуры стеклования ПИ. Более четкое представление о термическом поведении полимерных систем дает термомеханический анализ пленочных образцов. Как видно из рис. 2, термомеханическая кривая для пленки ПММА, полученного полимеризацией MMA, содержащего растворенный ПИ, сдвинута в область более высоких температур по сравнению с соответствующими кривыми для чистого ПММА и обычной смеси ПММА и ПИ.

Введение ПИ в ПММА приводит к образованию более термостойких полимеров по сравнению с ПММА. Как видно из рис. 3, потери массы у полимерных систем ПММА с ПИ начинаются при значительно более высоких температурах, чем у чистого ПММА даже при незначительном содержании ПИ (4 мас.%). Более высокой термостойкостью характеризуются и системы, содержащие ПММА, сшитый 2 мас.% аллилметакрилата.

Были оценены прочностные характеристики пленок и пластиков из ПММА, полученного полимеризацией MMA в присутствии ПИ. Как видно из данных табл. 2, введение в ПММА даже незначительных количеств ПИ вызывает существенное увеличение модуля упругости при растяжении при практически неизменной разрывной прочности. На удельной ударной вязкости, составляющей 11 кДж/м², введение небольших количеств ПИ (4 мас.%) практически не отражается.

Таким образом, формирование полимеризационных полимеров, содержащих растворенные ПИ, приводит к образованию полимерных систем, вероятнее всего, сopolимеров, отличающихся по свойствам от соответствующих исходных полимеров и смесей, полученным обычным методом.

Таблица 2. Механические свойства пленок на основе ПММА и сopolииамида

Пленка	σ , МПа	ϵ , %	E , МПа
Смесь ПММА и 4 мас. % ПИ	39	6	1560
ПММА, полученный полимеризацией MMA, содержащего 4 мас. % ПИ	44	7	1320
ПММА	40	20	1080

Примечание. σ – прочность на разрыв, ϵ – разрывное удлинение, E – модуль упругости при растяжении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополиимид на основе анилинфлуорена (0.8 моля), 4,4'-диаминодифенилгексафтпропана-2 (0.2 моля) и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилгексафтпропана-2 получали одностадийной полициклизацией по методике [5].

К раствору сополиимида в ММА, очищенным известным методом, добавляли 0.1 мас.% смеси (1 : 1) циклогексилпероксидикарбоната и ДАК в качестве инициатора. Полученный реакционный раствор помещали в стеклянные ампулы, которые запаивали в вакууме. Полимеризацию проводили при медленном постепенном повышении температуры от комнатной до 100°C с окончательным прогреванием в течение 2 ч при 120°C. Полученный в результате реакции твердый прозрачный блочный продукт переосаждали из раствора в ДМФА в метанол, промывали многократно метанолом и сушили при нагревании в вакууме.

Температуру стеклования определяли термомеханическим методом при скорости нагревания

2.5 град/мин. Динамический ТГА проводили на воздухе при скорости нагревания 4 град/мин.

Авторы выражают признательность А.А. Аскадскому за расчет параметра растворимости ПИ, В.В. Казанцевой за термомеханические испытания полимерных пленок и М.И. Бузину за проведение ТГА полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyimides. Fundamentals and Applications / Ed. by Ghosh M.K., Mittal K.L. New York: Marcel Dekker, 1996. P. 71.
2. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 973.
3. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
4. Самарин А.Ф., Дьячков А.И., Штаркман Б.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 480.
5. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.

New Polymeric Systems Prepared by Polymerization of Acrylates Containing Dissolved Polyimides

Ya. S. Vygodskii, A. A. Sakharova, and A. M. Matieva

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, GSP-1, 117813 Russia

Abstract—Radical polymerization of acrylates containing dissolved fluorinated copolyimide was studied. The structure, thermal and strength properties, and solubility of the resulting polymeric systems were found to be different from those of the corresponding components and the polymer blends prepared by the conventional method.