

УДК 541.64:547.39

## ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И БУТИЛАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРЕННОГО ПОЛИИМИДА<sup>1</sup>

© 1999 г. Я. С. Выгодский, А. П. Краснов, Л. С. Федорова,  
А. А. Сахарова, О. В. Афоничева, И. О. Волков

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

Поступила в редакцию 18.06.98 г.  
Принята в печать 27.07.98 г.

Новые полимерные системы получены путем синтеза сополимеров акрилонитрила с бутилакрилатом в присутствии растворенного в смеси мономеров фторированного полииамида. Изучены термические свойства и формирование поверхности в многокомпонентной системе, показано влияние состава полимерных систем и роль образующихся вторичных структур при термофрикционном воздействии.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокие термические характеристики, хорошие физико-механические и волокнообразующие свойства обусловили широкое применение гомо- и сополимеров акрилонитрила в различных областях. В ряду таких сополимеров широко представлены каучуки из сополимеров акрилонитрила (АН) с бутилакрилатом (БА).

Представляло интерес исследовать сополимеризацию АН и БА в присутствии термостойких фторсодержащих ПИ [1], которые хорошо растворимы в смеси соответствующих мономеров, с последующим изучением термических и трибохимических свойств полученных композиций. С этой целью была проведена блочная радикальная сополимеризация АН и БА в присутствии различных количеств ПИ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополиимид на основе анилинфлуорен-а (0.8 моля), 4,4'-диаминодифенилгексафторпропана-2 (0.2 моля) и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилгексафторпропана-2 получали одностадийной поликлизацией по известной методике [2].

К раствору сополиимида в смеси АН и БА, очищенных 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. Полимериза-

цию проводили при медленном постепенном повышении температуры от комнатной до 100°C. Полученный в результате реакции твердый блочный продукт переосаждали из раствора в ДМФА в метанол, промывали многократно метанолом и сушили при нагревании в вакууме (табл. 1). Далее в тексте номера полимерных систем соответствуют номерам в табл. 1.

Термомеханические исследования проводили в условиях пенетрации образцов пуансоном диаметром 4 мм и нагрузке 100 г при скорости нагревания 2.5 град/мин, а динамический ТГА – на воздухе при скорости нагревания 4 град/мин.

Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии получали на приборе XSAM-800 фирмы "Kratos". Масс-спектры снимали на приборе MS-80.

Полимерные продукты и углеродный наполнитель (массовое соотношение 36 : 64) диспергировали в ДМФА и наносили суспензию распылением на стальную поверхность после пескоструйной обработки.

Термофрикционные испытания проводили на машине торцевого трения типа И-47 при скорости скольжения 0.5 м/с и нагрузке 0.1 МПа при трении о сталь 3Х13. Температуру, развивающуюся при трении, замеряли. Термофрикционные зависимости получали при трении образцов внутри муфельной печи.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В составе сформированных полимерных систем содержатся компоненты, резко отличающиеся по термо- и теплостойкости. В связи с этим представляло интерес исследовать полученные

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-32740 и 98-03-33407).

**Таблица 1.** Полимерные системы, полученные сополимеризацией акрилонитрила и бутилакрилата в присутствии растворенного полиимида

Система	Состав, мас. %			Содержание фтора*, мас. %	$\eta_{inh}$ (ДМФА), дL/g	
	АН	БА	ПИ		из блока	переосажденный
1	54	38	8	1.52/1.51	2.72	—
2	88	—	12	3.15/2.30	—	3.3
3	57	31	12	2.43/2.30	2.39	2.69
4	25	25	50	9.5	—	0.21
5	57	39	4	0.73/0.76	2.73	—
6	100	—	—	—	—	2.4

\* Содержание фтора в ПИ (найдено/вычислено) 18.69/18.90%.

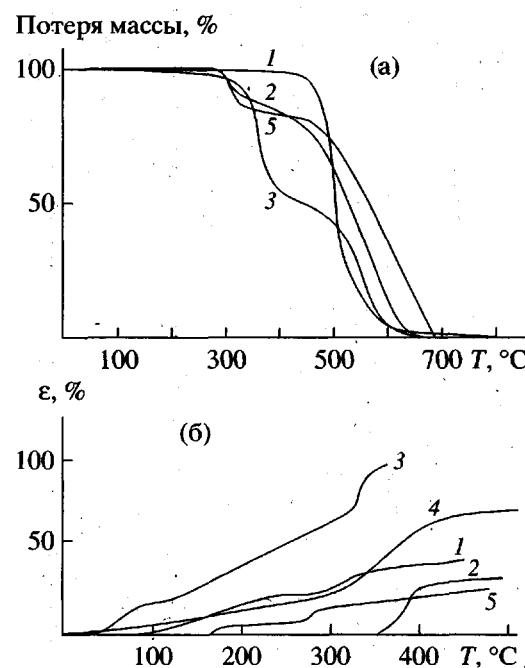
продукты методами термогравиметрического и термомеханического анализов.

На рис. 1а приведены данные ТГА полимерных компонентов и полимерных систем. Можно видеть (кривая 1), что, несмотря на высокое содержание нетермостойкого бутилакрилата (38%), температура начала деструкции полимерной системы 1 (5% потери массы ~310°C) смещается на 30°C в зону более высоких температур относительно полибутилакрилата (~280°C) и несколько превышает (на 10°C) температуру начала деструкции ПАН. При более высоких температурах (380–510°C) кривая ТГА полимерной системы характеризуется наличием плато, что связано, вероятно, с химическими превращениями поликарилонитрила.

Термомеханические кривые исследованных полимеров приведены на рис. 1б. Температура размягчения ПАН составляет 100°C, а ПИ ~360°C. Введение звеньев бутилакрилата в ПАН приводит к снижению температуры размягчения и повышенной деформации полимерных систем в области более высоких температур. Образец 1, содержащий 38% БА и 8% ПИ (рис. 1б, кривая 3), имеет температуру размягчения ~50°C и значительную деформацию при дальнейшем повышении температуры. Однако из рис. 1б (полимерная система 4) можно видеть, что увеличение количества теплостойкого ПИ-компонента до 50% заметно снижает деформируемость сополимера при высоких температурах, хотя лишь незначительно (до 75°C) повышает температуру размягчения. Таким образом, полученные сополимеры несмотря на невысокие температуры размягчения при дальнейшем росте температуры деформируются незначительно и имеют довольно высокую термостойкость, что, вероятно, обусловлено образованием "вторичных" структур при термообработке.

Исследование методом ИК-спектроскопии полимерной системы 1 показало, что с повышением температуры от 200 до 250°C происходит деструк-

ция БА-компоненты, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности поглощения при 1740  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующего сложноэфирной связи и ее полное отсутствие в образце, термообработанном при 250°C. При этом, начиная с 200°C, наблюдаются изменения в АН-части полимерной системы, а именно, уменьшение количества групп C≡N (2240  $\text{cm}^{-1}$ ) и появление групп –C=N– (полоса 1630  $\text{cm}^{-1}$ ), связанные с переходом нитрильных групп в группы –C=N–. Следует отметить, что в гомополимерах ПБА и ПАН заметные изменения функциональных групп наблюдаются, начиная с 250°C.



**Рис. 1.** Кривые ТГА (а) и термомеханические кривые (б): 1 – ПИ, 2 – ПАН, 3 – композиция на основе 8% Пи, 54% АН и 38% БА, 4 – то же из 50% ПИ, 25% АН и 25% БА, 5 – ПАН, полученный в присутствии 12% ПИ.

**Таблица 2.** Содержание азота и фтора в полиимиде и системе 2 (табл. 1)

Полимер	Содержание элемента, %	
	N	F
Полиимид	3.6*	13.0*
Система 2	22.0*	2.0*
Поверхностный слой покрытия из этой же композиции на стальной поверхности	12.0**	3.9**

\* Вычислено.

\*\* Найдено методом ЭСХА.

При исследовании системы 4 методом ИК-спектроскопии было обнаружено, что термообработка приводит к аналогичным результатам: уменьшается количество нитрильных групп и появляется полоса поглощения  $1630 \text{ см}^{-1}$  ( $=\text{C}=\text{N}$ ). Однако увеличение содержания ПИ в системах 1 и 4 от 8 до 50% оказывает заметное стабилизирующее влияние. Температура начала циклизации в полимерной системе 4 возрастает с 200 до  $250^\circ\text{C}$  по сравнению с системой 1.

С целью более детального изучения процессов, происходящих при повышении температуры, было проведено масс-спектрометрическое исследование образцов полимерной системы 1, термообработанной при тех же температурах. Установлено, что в продуктах газоотделения исходного образца полимерной системы преобладает фрагмент  $m/z = 57 [\text{C}_4\text{H}_9]^+$  и, в значительно меньшем количестве, фрагмент  $m/z = 73[\text{OC}_4\text{H}_9]^+$ , соответствующие продуктам разложения сложноэфирной связи БА-звеньев. В масс-спектрах образца полимерной системы, прогретой при  $220^\circ\text{C}$ , выделение летучих фрагментов  $m/z = 57$  и  $m/z = 73$  неизначительно.

Известно [3], что кислород, находящийся в зоне реакции, заметно ускоряет внутримолекулярную циклизацию ПАН при термообработке. Полученные результаты дают основание полагать, что кислородсодержащие группы БА в полимерной системе при невысоком содержании ПИ (5–12%) сдвигают температуру начала циклизации АН-фрагментов сopolимера в область более низких ( $220$  вместо  $250^\circ\text{C}$ ) температур аналогично тому, как это происходит в сopolимерах акрилонитрила с акрилатами [4].

Стабилизация процесса циклизации АН-фрагмента сopolимера связана, вероятно, с двумя обстоятельствами: понижением количества БА-компонента в полимерной системе 4 и физико-химическими процессами, происходящими при образовании

самой полимерной системы. Так, было показано, что образующийся сополимер АН-БА нельзя полностью отделить от ПИ. Возможно, что радикальная сополимеризация приводит вследствие передачи цепи на ПИ к образованию нового привитого сополимера [1]. Увеличение концентрации ПИ в реакционной смеси обеспечивает большую вероятность реализации таких реакций.

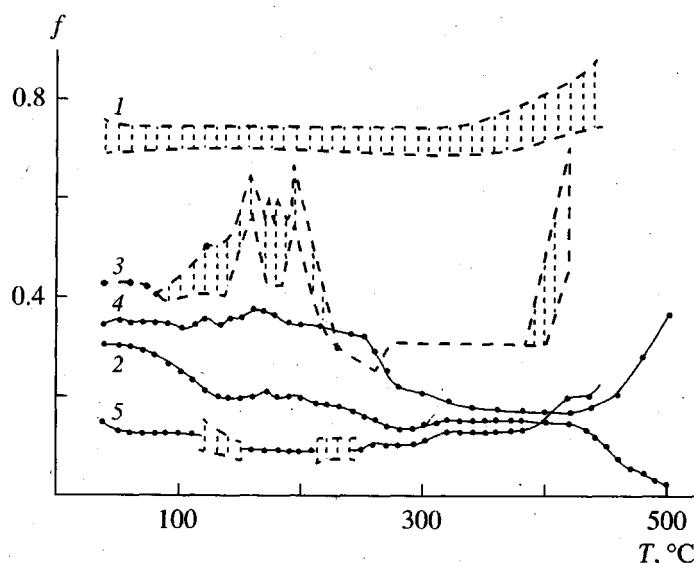
Многокомпонентный состав полученных полимерных систем и наличие трифторметильных группировок в ПИ-компоненте обусловили наш интерес к исследованию поверхности образцов – тонкослойных ( $\sim 20 \text{ мкм}$ ) покрытий на стальной подложке. Это исследование проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (ЭСХА). Объектом исследования служила модельная полимерная система 2, содержащая 12% ПИ и 88% АН. В табл. 2 приведены экспериментальные данные по содержанию фтора и азота, что характеризует наличие ПИ и АН-компонентов в поверхностном ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ) слое.

Полученные результаты свидетельствуют, что в наружных слоях покрытий количество фтора, свидетельствующее о наличии ПИ, в 2.5 раза превышает расчетное. Количество азота ПАН заметно (почти в 2 раза) ниже расчетного. Вероятно, это связано с тем, что при стремлении системы к созданию поверхности с минимальной величиной поверхностной энергии в наружных слоях оказывается преимущественно ПИ с трифторметильными группами. Подобное строение поверхностного слоя должно заметно влиять на некоторые свойства полимерных систем, и в первую очередь на их поведение в процессе трения [5].

Характер трения полученных полимерных систем изучали, используя их в качестве связующих тонкослойных полимерных покрытий. Объектами изучения были полимерные системы 1 и 4 (табл. 1).

Результаты исследования приведены на рис. 2. Трение покрытия на основе ПАН характеризуется высоким (0.7–0.8) и нестабильным коэффициентом трения, что, по-видимому, обусловлено трибохимическими превращениями нитрильных групп. У покрытия на основе ПИ (кривая 2) отсутствуют какие-либо заметные колебания коэффициента трения и наблюдается постепенное его понижение с ростом температуры, особенно интенсивное выше  $400^\circ\text{C}$ , что связано, вероятно, с процессом размягчения полимерного связующего.

Наличие в полимерной системе 1 бутилакрилата (38%) и АН (54%) приводит к нестабильности коэффициента трения покрытия (кривая 3) в интервале  $100$ – $200^\circ\text{C}$ , т.е. при температурах размягчения сopolимера, начале процесса распада БА-компонента с образованием вторичных циклических структур за счет АН-звеньев. Поскольку при более высоких температурах происходит



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента трения от температуры покрытий на основе: ПАН (1), ПИ (2) и полимерных систем на основе 8% ПИ с 54% АН и 38% БА (3, 4) и 50% ПИ с 25% АН и 25% БА (5). 3 – исходное покрытие, 4 – оно же после термообработки при 200°C.

стабилизация коэффициента трения, можно предположить, что трибохимические превращения, происходящие в этом температурном интервале, приводят к образованию более стабильных структур.

С целью осуществления возможных термических превращений покрытие подвергли термообработке при 220°C. После прогревания коэффициент трения понижается и сохраняет стабильное значение до 420–450°C (рис. 2, кривая 4). Обращает на себя внимание очень высокая температурная граница работоспособности покрытия на основе термообработанной полимерной системы 1 при трении (до 400–450°C), т.е. значительно выше температуры размягчения, и достигающая температур начала деструкции наиболее термостойкого компонента (ПИ).

Увеличение содержания полиимидной компоненты в полимерной системе до 50% (система 4) приводит к заметному изменению характера термофрикционной кривой (кривая 5). Резко (с 0.45 до 0.12) понижается коэффициент трения, что связано с повышением доли ПИ в поверхностном слое полимерного покрытия. При температуре выше 130°C наблюдается небольшое уменьшение, а выше, 230°C – некоторая нестабильность коэффициента трения. Вероятно, как и в случае полимерной системы 1, эти процессы определяются размягчением полимерной системы и образованием вторичных структур. При 390°C заметно повышается коэффициент трения, что обусловлено, вероятно, размягчением полиимидной компоненты. Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициент трения покрытия на основе поли-

мерной системы 4 заметно ниже, чем образца на основе ПИ. В исследованной полимерной системе понижение коэффициента трения может быть связано с обеспечением высокой теплостойкости сополимера за счет ПИ-компоненты и выделением незначительных количеств продуктов деструкции БА-компонента, которые в этих условиях могут играть роль “трибохимической смазки” [6].

В отличие от сополимеров, полученных сополимеризацией АН и БА в присутствии ПИ, покрытия из механической смеси полимеров того же состава: ПИ (8%) + ПАН (54%) + ПБА (38%) характеризуются нестабильным коэффициентом трения в пределах 0.40–0.20. После термообработки при 220°C такое покрытие обеспечивает стабильное трение лишь до 300–330°C, после чего следует этап резкого повышения коэффициента трения.

Таким образом показано, что наличие добавок ПИ при синтезе сополимеров АН–БА повышает термостойкость и оказывает стабилизирующее влияние на процесс внутримолекулярной циклизации в АН-фрагментах сополимера, а также заметно изменяет химический состав поверхности, что приводит к существенному улучшению характера трения тонкослойных покрытий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394.
2. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.

3. Романова Е.П., Румынская И.Г., Сыркина М.Л., Фирсов Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 45.
4. Зильберман Е.Н. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 1. С. 64.
5. Краснов А.П., Макина Л.Б., Панов С.Ю., Митъ В.А. // Трение и износ. 1996. Т. 17. № 3. С. 371.
6. Коршак В.В., Грибова И.А., Краснов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 323.

## Polymer Systems Based on Acrylonitrile–Butyl Acrylate Copolymers Obtained in the Presence of Dissolved Polyimide

Ya. S. Vygodskii, A. P. Krasnov, L. S. Fedorova, A. A. Sakharova,  
O. V. Afonicheva, and I. O. Volkov

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

**Abstract**—New polymeric materials are obtained by the synthesis of acrylonitrile copolymers with butyl acrylate in the presence of a fluorinated polyimide dissolved in the blend of monomers. The thermal properties of copolymers and the formation of a surface in the multicomponent system are studied. The effect of composition of the polymer systems and the role of secondary structures formed under the thermofrictional action are considered.