

УДК 541.64:542.954

## ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФТОР(МЕТ)АКРИЛАТОВ И ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА<sup>1</sup>

© 2000 г. Я. С. Выгодский, А. А. Сахарова, А. М. Матиева

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

Поступила в редакцию 22.04.99 г.  
Принята в печать 21.09.99 г.

Радикальной сополимеризацией ряда фтор(мет)акрилатов и метилметакрилата в присутствии полииамида синтезированы новые полимерные системы, по молекулярно-массовым характеристикам превосходящие соответствующие поли(мет)акрилаты, полученные в аналогичных условиях. Образующиеся сополимеры существенно отличаются по растворимости, термическим и механическим свойствам от поли(мет)акрилатов даже при незначительном содержании полииамида.

Прекрасная растворимость различных фторсодержащих ПИ в различных органических растворителях, в частности в ацетатах, открыла возможность синтеза новых полимерных систем полимеризацией акрилатов, содержащих растворенный ПИ, и модификации таким образом свойств ПИ и полиакрилатов [1].

Ранее нами были изучены системы, состоящие из ПММА и фторированного карбового сополимера. Введение подобным образом ПИ даже в незначительном количестве (4%) в ПММА привело к образованию полимерных систем с повышенной тепло- и термостойкостью, улучшенными растворимостью и прочностными характеристиками по сравнению как с ПММА, так и с механическими смесями, полученными через совместный раствор соответствующих полимеров [1].

Поскольку ПИ, использовавшийся при создании таких систем, содержал фторалкильные (гексафторпропилиденовые) группы, представляло интерес изучение возможности формирования подобных полимерных систем с использованием фторакрилатов в качестве мономеров. Известно, что полимеры на основе последних по сравнению с нефторированными аналогами характеризуются более высокими температурой стеклования, удельной ударной вязкостью, относительным удлинением при разрыве [2], что предопределило их применение как водо- и маслоотталкивающих материалов

[3], в создании газоразделительных мембран [4], оптических волокон [5], резистов [6], призм, видеодисков [7] и т.д.

Можно было полагать, что синтез полимерных систем полимеризацией фтор(мет)акрилатов, содержащих ПИ, расширит представления о химизме процессов, лежащих в основе их образования, и области возможного практического использования полимеров на основе указанных номеров.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования служили (мет)акрилаты, содержащие атом фтора в  $\alpha$ -положении при двойной связи (алкил- $\alpha$ -фтор(мет)акрилаты) и в спиртовом остатке боковой сложноэфирной группы, а именно, метил- $\alpha$ -фторакрилат (**МФА**), этил- $\alpha$ -фторакрилат (**ЭФА**) и гексафторизопропилметакрилат (**ГФМА**).

Фторированные карбовые сополимеры растворяются в сложных эфирах ненасыщенных карбоновых кислот, например в MMA [1]. Вместе с тем ни один из исследованных нами фтор(мет)акрилатов в отличие от ряда их нефторированных аналогов не растворяет ПИ с гексафторпропилиденовыми группами в основной полимерной цепи. При этом существенно, что параметр растворимости выбранного ПИ  $\delta = 19.9\text{--}22.0$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> практически не отличается от  $\delta$  некоторых из использованных фторакрилатов.

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

Таблица 1. Растворимость полимерных систем, полученных полимеризацией фторакрилатов в присутствии ПИ\*

Растворитель	ПМФА			ПЭФА			ПГФМА			Сополимер ПГФМА с ПММА (1 : 1)	
	0% ПИ	4% ПИ	10% ПИ	0% ПИ	4% ПИ	10% ПИ	0% ПИ	4% ПИ	10% ПИ	0% ПИ	4% ПИ
Хлороформ	н.р	р	р	н.р	р	р	н.р	р	н.р	р	р
Диметилформамид	р	р	р	р	р	р	н.р	р	наб	р	р
N-метилпирролидон	н.р	р	р	р	р	р	н.р	н.р	н.р	р	р
Циклогексанон	н.р	р	р	н.р	р	р	н.р	н.р	н.р	р	р
1,3-Дихлор-1,1,3,3-тетрафторацетон	н.р	н.р	н.р	н.р	н.р	н.р	н.р	н.р	н.р	наб	н.р
Сесквигидрат 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетрафторацетона	р	р	р	р	р	р	н.р	наб	наб	р	р

\* Использованный ПИ растворим во всех указанных растворителях за исключением 1,3-дихлор-1,1,3,3-тетрафторацетона. Данные по растворимости представлены для образцов, переосажденных из раствора в хлороформе в метанол; р – растворим; н.р – нерастворим; наб – набухает.

С учетом этого свободнорадикальную сополимеризацию фторированных (мет)акрилатных мономеров с ММА проводили с добавлением циклогексанона в качестве растворителя ПИ. Инициатор – смесь циклогексилпероксидикарбоната и ДАК (0.1 мас. %). Содержание карбового ПИ в растворе фтор(мет)акрилата и циклогексанона колебалось от 4 до 10 мас. % в расчете на мономер.

В зависимости от природы фтор(мет)акрилата были получены прозрачные (ПЭФА, ПГФМА) и мутные (ПМФА) твердые образцы, которые подвергали переосаждению для удаления циклогексанона.

Для синтезированных полимеров были определены состав (по содержанию фтора), растворимость в органических растворителях, теплостойкость (термомеханический метод), термостойкость (динамический ТГА на воздухе), прочностные характеристики пленок.

В табл. 1 и 2 представлены результаты исследования полученных систем. Как видно из табл. 2, элементный состав полученных полимеров после переосаждения практически не отличается от состава исходной реакционной смеси мономер–ПИ.

Введение ПИ в полифтор(мет)акрилаты повышает их растворимость в различных органических растворителях, причем для полимеров на основе ПМФА и ПИ, ПЭФА и ПИ при содержании ПИ как 4, так и 10 мас. % (табл. 1). Своеобразно

ведут себя полимеры на основе ПГФМА. Соответствующий гомополимер не растворяется ни в одном из апробированных растворителей, тогда как аналогичный полимер, полученный в присутствии 4 мас. % ПИ, растворим в хлороформе и ДМФА, увеличение содержания ПИ до 10 мас. % не способствует улучшению растворимости, напротив, полученный полимер подобно соответствующему гомополиакрилату не растворяется в использованных растворителях, набухая лишь в ДМФА и сесквигидрате дихлоргексафторацетона.

Существенно лучшей растворимостью характеризуется сополимер ПГФМА с ПММА, причем добавление в процессе сополимеризации 4 мас. % ПИ практически не влияет на растворимость образующегося полимера в органических растворителях (табл. 1).

Отмеченное выше изменение (улучшение) растворимости полифтор(мет)акрилатов, полученных радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии небольших количеств ПИ, объясняется образованием в данных условиях сополимерных структур [1], а не смеси гомополимеров.

Обращает на себя внимание, что полифтор(мет)акрилаты, синтезированные в присутствии даже небольшого (4%) количества ПИ, имеют существенно более высокие вязкостные характеристики, чем сам ПИ ( $\eta_{\text{вог}} = 1.04 \text{ дL/g}$ ) и гомополиформетакрилаты, полученные в аналогичных

Таблица 2. Полимерные системы, полученные полимеризацией фторакрилатов в присутствии сополиимида

Полимер	Содержание ПИ*, мас. %	Содержание F, % (найдено/вычислено)	$\eta_{\text{дл}}(\text{ДМФА})$ , дл/г	$T_c$ , °C
ПМФА	—	18.40/18.27	0.70	150
ПМФА	4	18.41/18.30	3.44	75
ПМФА	10	18.61/18.33	1.65	72
ПЭФА	—	15.43/16.10	1.04	100
ПЭФА	4	15.40/16.21	3.53	60
ПЭФА	10	15.27/16.38	2.02	90
ПГФМА	—	49.25/48.30	—	100
ПГФМА	4	43.32/47.12	—	—
ПГФМА	10	48.29/45.36	—	90
ПГФМА + ПММА (1 : 1)	4	24.50/24.96	0.57	100

\* Для образцов, переосажденных из раствора в хлороформе в метанол.

условиях (табл. 2). Поскольку исходные реакционные системы, содержащие фторированный мономер и разбавитель (циклогексанон), характеризуются высокой вязкостью даже при незначительном содержании ПИ, возможно, что отмеченное выше повышение вязкости обусловлено гель-эффектом, проявляющимся при более низких конверсиях мономеров, чем в условиях обычной радикальной гомополимеризации.

Анализ термических свойств полимеров (табл. 2) свидетельствует о том, что в отличие от систем с обычными поли(мет)акрилатами [1] введение ПИ в полифтор(мет)акрилаты приводит к снижению  $T_c$ . Интересно, что сополимер, полученный сополимеризацией ПГФМА и ПММА (1 : 1, по массе) в присутствии 4 мас. % ПИ (образец 10) по теплостойкости аналогичен ПГФМА (табл. 2). Возможно, что снижение  $T_c$  обусловлено микрофазовым расслоением [8].

Было установлено, что введение ПИ в полифтор(мет)акрилаты способствует улучшению прочностных свойств пленок из них. Так, ПЭФА, содержащий 4% ПИ, имеет прочность  $\sigma$  и модуль упругости при растяжении Е-51 и 2160 МПа, тогда как у чистого ПЭФА – 34 и 1620 МПа; при этом разрывное удлинение  $\epsilon$  практически не меняется (6 и 5% соответственно). У сополимера ПГФМА и ПММА (1 : 1, по массе), полученного в присутствии 4% ПИ, величины Е и  $\sigma$  равны 2300 и 44 МПа при  $\epsilon \approx 2\%$ .

Введение ПИ в полифтор(мет)акрилаты практически не отражается на их водостойкости. Так, водопоглощение всех полученных сополимеров, содержащих ПИ и без него, как в блочном, так и в порошкообразном состоянии после выдержки в воде 720 ч при комнатной температуре с последующим кипячением в течение 5 ч составляет 0.5%, как и у гомополифтор(мет)акрилатов и данного ПИ.

Таким образом, проведенные исследования показали, что полимеризация фтор(мет)акрилатов, содержащих фторированный кардовый ПИ, приводит к образованию новых полимерных систем, не уступающих, а по ряду показателей превосходящих соответствующие гомополифтор(мет)акрилатные аналоги.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА отмывали от ингибитора известным методом и перегоняли в вакууме.

МФА, ЭФА, ГФМА очищали вакуумной перегонкой.

Фторированный кардовый сополиимид получали одностадийной высокотемпературной поликонденсацией анилинфлуорена (0.8 моль), 4,4'-диаминодифенилгексафторпропана-2 (0.2 моль) и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилгексафторпропана-2 (1.0 моль) в растворе свежепрегнанного *m*-крезола [9].

Содержание сополиимида в смеси с фторсодержащим (мет)акрилатом варьировали в пределах 4–10 мас. %. Циклогексанон (инертный разбавитель) вводили в количестве 35–70 мас. %. К раствору сополиимида с фтор(мет)акрилатом в циклогексаноне добавляли 0.1 мас. % смеси циклогексилпероксидикарбоната и ДАК как инициатора. Полученный раствор помещали в стеклянные ампулы, которые запаивали в вакууме. Полимеризацию проводили при медленном повышении температуры от комнатной до 120°C. Полученные в результате реакции полимеры переосаждали из раствора в хлороформе или ДМФА в метанол, промывали многократно метанолом и сушили.

В аналогичных условиях проводили сополимеризацию в циклогексаноне (55 мас. %) фтор(мет)акрилата и метилметакрилата (1 : 1, по массе) в присутствии ПИ. Свободнорадикальную гомополимеризацию фтор(мет)акрилатных мономеров (для сравнения) проводили в тех же условиях без добавления циклогексанона.

Логарифмические вязкости определяли для раствора 0.05 г полимера в 10.0 мл ДМФА при 25°C. Температуру стеклования измеряли термомеханическим методом при скорости нагревания 2.5 град/мин. Динамический ТГА проводили на воздухе при скорости нагревания 4 град/мин.

Авторы выражают благодарность Л.Л. Гервицу и фирме "Никана" (Москва) за предоставленные фторакрилатные мономеры, А.А. Аскадскому за прочностные испытания полимерных пленок и М.И. Бузину за ТГА образцов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394.
2. Череп Е.И., Самарина А.В., Бурцева В.В., Монич И.М., Лебедева В.И., Пантелеева И.Ю., Богуславская Л.С. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький, 1989. С. 139.
3. Пат 4547558 США. 1985 // РЖХим. 1987. 8C 531 п.
4. Заявка 61-111309 Япония. 1986 // РЖХим. 1987. 10C 630 п.
5. Пат. 4609715 США. 1986 // РЖХим. 1987. 8C 536 п.
6. Заявка 61-21110 Япония. 1986 // РЖХим. 1987. 3C 472 п.
7. Заявка 60-115605 Япония. 1985 // РЖХим. 1986. 9C 463 п.
8. Платэ Н.А., Шибаев В.П. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1964. Т. 9. № 6. С. 648.
9. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.

## Polymers Based on Fluoro(meth)acrylates and a Fluorinated Polyimide

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

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

**Abstract**—The radical copolymerization of a series of fluoro(meth)acrylates and methyl methacrylate carried out in the presence of a polyimide yielded new polymeric systems which surpass the corresponding homopoly(meth)acrylates prepared under analogous conditions with respect to their molecular mass characteristics. It was shown that the solubility and the thermal and mechanical properties of the resulting copolymers are appreciably different from poly(meth)acrylates even when the amount of polyimide introduced into the polymerization system is small.