

УДК 541.64:547.39

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРЕННОГО ПОЛИИМИДА¹

© 2001 г. Я. С. Выгодский, Т. В. Волкова, А. А. Сахарова,
А. М. Матиева

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

Поступила в редакцию 27.06.2000 г.
Принята в печать 28.09.2000 г.

Проведено калориметрическое исследование свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата, инициированной ДАК при 70°C, в присутствии 1–15 мас. % растворенного полииамида. Обнаружено, что добавление полииамида в количестве до 10 мас. % приводит к смещению конверсий начала автоускорения и начала автоторможения на кинетических кривых в сторону меньших глубин превращения по сравнению с полимеризацией чистого метилметакрилата. При концентрации полииамида 15 мас. % вследствие сильного диффузационного контроля полимеризации на всех стадиях гель-эффект не развивается. На основании результатов, полученных при полимеризации в присутствии модельного бисимида, а также при термическом инициировании указанного процесса, сделано заключение, что макромолекулы полииамида не создают дополнительных центров иницирования, но могут принимать участие в реакциях передачи и (или) обрыва растущих макромолекул полиметилметакрилата.

Ранее [1] методом радикальной полимеризации нами были синтезированы и изучены термо- и теплостойкие системы из ПММА и фторированного карбового ПИ, характеризующиеся улучшенными прочностными характеристиками и растворимостью по сравнению с ПММА и смесями ПММА и ПИ, полученными совместным растворением этих полимеров в общем растворителе.

Влияние растворенных полимеров различной природы (ПММА, ПС, ПВА, полизобутилена, НЦ и т.д.) на процесс полимеризации MMA было рассмотрено еще в работах Роговина и Цаплиной [2, 3] и Trommsdorff с сотр. [4]. В этих и последующих исследованиях [5–7] отмечали ускоряющее влияние ряда полимеров на радикальную полиме-

ризацию MMA главным образом за счет увеличения вязкости исходных реакционных систем. Вместе с тем в работе [3] было показано, что при полимеризации MMA в присутствии НЦ ускорение процесса происходит вследствие совместного проявления вязкостного и химического факторов; последнее реализуется за счет участия добавленного полимера в реакциях инициирования.

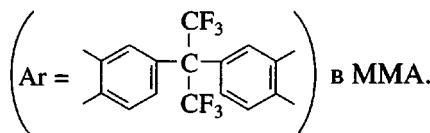
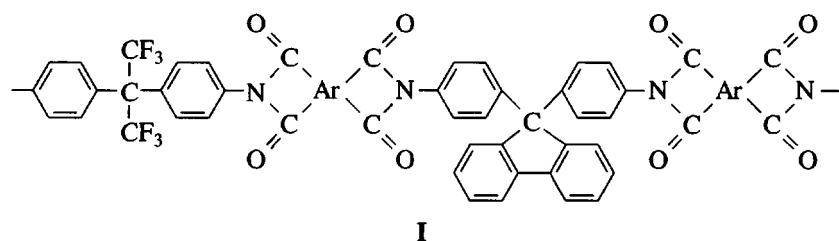
В настоящей работе с целью изучения влияния фторированных ароматических ПИ на радикально инициированную полимеризацию MMA в массе проведено калориметрическое исследование указанного процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные системы представляли собой прозрачные практически бесцветные растворы сополииамида формулы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33177а).

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).



В ходе исследования было обнаружено, что добавление указанного ПИ в количестве 1–15 %

от массы мономера приводит к изменению скорости полимеризации MMA как на начальной стадии, так и при глубоких степенях конверсии полимера (рис. 1а). При этом на начальной стадии процесса наблюдается линейная зависимость степени превращения от времени полимеризации MMA в отсутствие соединения I и при его добавлении

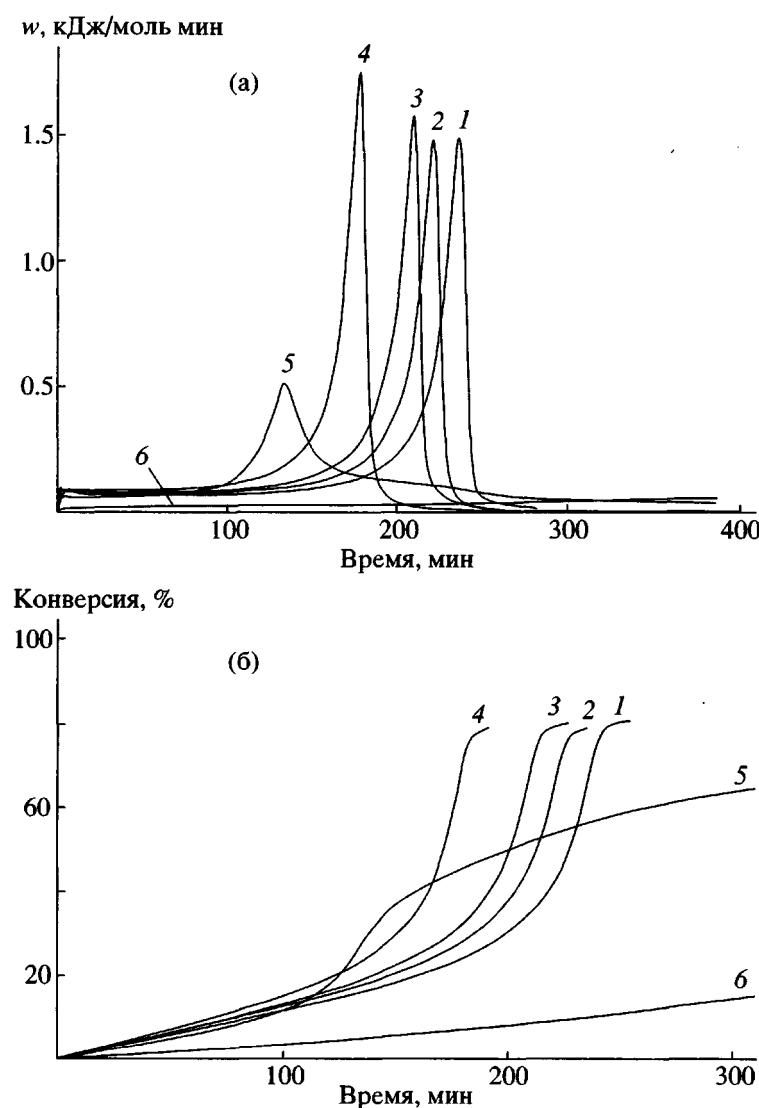


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от продолжительности радикальной полимеризации MMA в присутствии ПИ (а) и кинетические кривые этого процесса (б). η_{\log} исходного ПИ 0.52 дL/g, его содержание в реакционной смеси 0 (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4), 10 (5) и 15 мас. % (6). $T = 70^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.05 мас. %.

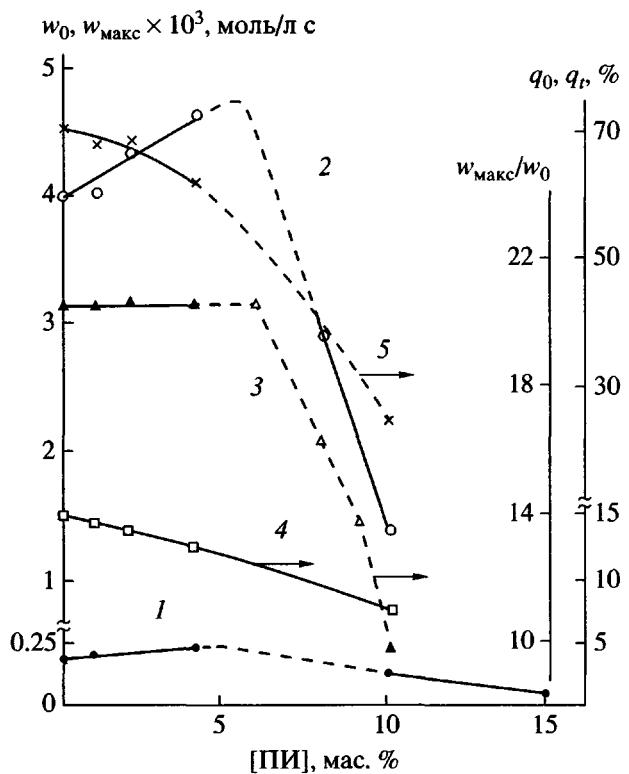


Рис. 2. Зависимости начальной w_0 (1) и максимальной w_{\max} (2) скоростей полимеризации MMA, их отношения (3), а также конверсий начала автускорения q_0 (4) и начала автоторможения q_1 (5) от содержания ПИ. $\eta_{\log} = 0.52$ дЛ/г, $T = 70^\circ\text{C}$, [ДАК] = 0.05 мас. %.

(рис. 1б). Зависимости начальной скорости полимеризации w_0 и максимальной скорости полимеризации на стадии гель-эффекта w_{\max} от количества добавленного ПИ носят экстремальный характер

Параметры радикальной полимеризации MMA в присутствии соединения I ($\eta_{\log} = 0.52$) при [ДАК] = 0.05 мас. % и $T = 70^\circ\text{C}$ (продолжительность нагревания 380 мин)

[ПИ], мас. %	Конверсия MMA, %	$\tau_{w_{\max}}^*$, мин	η_{\log}^{**} системы	Содержание F, % (найдено/вычислено)
0	83.8	237	3.43	0
1	81.3	221	3.35	—
2	83.8	210	3.27	0.36/0.45
4	83.4	177	3.15	0.74/0.90
8	—	140	2.90	—
10	70.4	132	—	1.83/2.15
15	21.8	—	2.27	6.96/7.80

* Время достижения w_{\max} .

** На значение η_{\log} небольшое влияние оказывает использование [ДАК] в мас. % от суммы MMA и ПИ, а не в моль/л.

(рис. 2, кривые 1, 2). Одновременно наблюдается сдвиг конверсий начала автускорения q_0 и начала автоторможения q_1 в сторону меньших конверсий MMA (рис. 2, кривые 4, 5). Существенно уменьшается также время достижения w_{\max} (таблица). Следствием отмеченных эффектов является заметное сокращение времени достижения предельной конверсии при полимеризации MMA в присутствии небольшого количества соединения I (рис. 1б, кривые 2–4). Резкое уменьшение отношения w_{\max}/w_0 при [1] > 6 мас. % (рис. 2, кривая 3) может свидетельствовать о том, что при этих концентрациях ПИ уже на начальной стадии процесса создаются условия, близкие к условиям гель-эффекта.

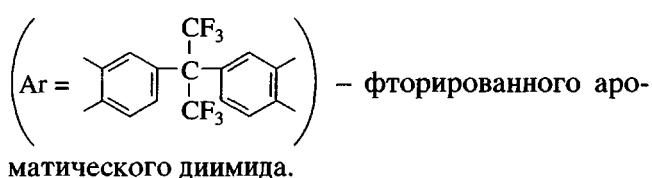
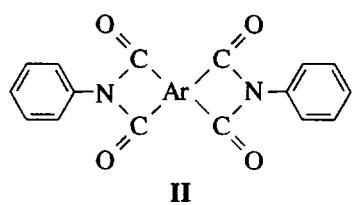
При добавлении в реакционную систему большего количества ПИ (10 мас. %) наблюдается уменьшение w_0 на ~20% по сравнению с w_0 для чистого MMA. Гель-эффект в этом случае хотя и наступает при значительно меньшей конверсии, чем при полимеризации чистого MMA, но не получает достаточного развития (рис. 1а, кривая 5). Понижение w_0 и w_{\max} можно связать с существенно возросшей вязкостью исходной реакционной системы за счет растворенного в MMA в количестве 10 мас. % соединения I, что, по-видимому, приводит к сильному диффузионному контролю не только бимолекулярного обрыва растущих полимерных радикалов (что характерно для стадии гель-эффекта при полимеризации MMA [8]), но и реакций инициирования и роста на всех стадиях процесса. Отмеченные особенности вызывают более чем двукратное по сравнению с полимеризацией чистого MMA увеличение времени достижения максимальной конверсии MMA (рис. 2, кривая 5).

При дальнейшем повышении концентрации соединения I в реакционной системе еще в большей степени усиливается диффузионный контроль реакций инициирования и роста, и скорость полимеризации резко уменьшается (рис. 1а, кривая 6). Гель-эффект как таковой не развивается. Наблюдается также значительное уменьшение конверсии MMA (рис. 1б, кривая 6).

Полученные в настоящей работе полимерные продукты представляли собой прозрачные с легкой опалесценцией, а при концентрации ПИ 8 и 10 мас. % – мутноватые блоки, в отличие от прозрачных полимерных систем того же состава в работе [1], но также полностью растворимые в бензole. Мутность блоков, по-видимому, связана с изменением температурного режима полимеризации, вызванным заменой инициирующей системы, состоящей из циклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) и ДАК [1], на один ДАК; в результате этой замены происходит более быстрый по сравнению с работой [1] рост длинных цепочек ПММА,

не успевающих вследствие этого полностью совместиться с макромолекулами I на уровне растворов, что может приводить к образованию областей микрогетерогенности. В специальном эксперименте было показано, что при полимеризации MMA в присутствии 4 мас. % соединения I под действием двухкомпонентной инициирующей системы, как в работе [1], но при температуре 70°C (такую температуру обычно не используют при полимеризации под действием ЦПК) происходит образование еще более мутных блоков, чем при использовании одного ДАК. Это коррелирует с увеличением скорости полимеризации при использовании указанной выше двухкомпонентной инициирующей системы.

Для проверки возможности химического участия макромолекул ПИ в элементарных реакциях радикальной полимеризации было проведено калориметрическое исследование термической полимеризации MMA с добавлением 4 мас. % соединения I и в его отсутствие, а также полимеризации MMA, инициированной ДАК, в присутствии 4 мас. % модельного соединения формулы



Как показали полученные результаты, добавление соединения I приводит к ускорению термической полимеризации MMA на всех ее стадиях, но не сопровождается изменением конверсии ПММА и η_{\log} , которые после 47.5 ч нагревания реакционных систем при 70°C составляют в обоих случаях ~83.5% и 5.30 дL/g соответственно. Сохраняющееся неизменным высокое значение η_{\log} полимерной системы при добавлении соединения I к MMA может свидетельствовать о том, что макромолекулы I не создают дополнительных центров инициирования радикальной полимеризации, которые могли бы образоваться, например, за счет комплексообразования соединения I с молекулами MMA.

При полимеризации в присутствии модельного соединения II исключается действие вязкостного фактора, который, как было показано, оказывает заметное влияние на кинетику радикальной полимеризации MMA в присутствии ароматического ПИ. Ниже проведено сопоставление параметров

кинетических кривых и η_{\log} полимеров, полученных в условиях химического инициирования с добавлением соединения II и без него: $w_0 \times 10^4 = 1.93$ и 1.91; $w_{\max} \times 10^4 = 30.1$ и 39.8 моль/л с; время достижения $w_{\max} = 234$ и 237 мин; $q_0 = 14.9$ и 14.9%; $q_t = 62.7$ и 70.5%; конверсия $Q = 83.3$ и 83.8%; $\eta_{\log} = 3.14$ и 3.29 дL/g.

Следует отметить существенную схожесть кинетических кривых, полученных в обоих случаях. Наблюдающееся вместе с тем при добавлении соединения II уменьшение w_{\max} и соответствующей ей конверсии начала автоторможения может быть связано с уменьшением концентрации активных центров полимеризации вследствие участия молекул соединения II на стадии гель-эффекта в реакциях обрыва (передачи цепи) растущих радикалов ПММА. При этом возможно образование химических связей между макромолекулами ПММА и молекулами соединения II, моделирующего ароматический ПИ, например, по схеме, аналогичной приведенной в работе [9]. Нулевое содержание фтора (данные элементного анализа) в полученном ПММА не означает, что такие связи не образуются. Действительно, как показал ориентировочный расчет, проведенный исходя из 25%-ного уменьшения w_{\max} , отмеченного при добавлении модельного соединения, концентрация молекул соединения II, принявших участие в реакциях обрыва, не превышает 0.73×10^{-3} моль/л, что составляет всего 1% от общего количества добавленного модельного соединения (4 мас. % соединения II соответствуют концентрации 72×10^{-3} моль/л). Ожидаемое при этом содержание F в образовавшемся полимере <0.01%, что находится за пределами чувствительности методики определения фтора. При полимеризации в присутствии соединения I единичные акты участия его макромолекул в реакциях обрыва цепей будут приводить к существенному пополнению образующейся полимерной системы атомами F (таблица) за счет присоединения длинных цепочек ПИ.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что общее влияние соединения I на свободнорадикальную полимеризацию MMA, т.е. на скорость процесса и состав образующегося полимера, в рассмотренных в настоящем исследовании условиях является, по-видимому, следствием проявления как вязкостного фактора, так и участия макромолекул ПИ в реакциях обрыва (передачи) цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополиимид на основе анилинфлуорена (0.8 моля), 4,4'-диаминодифенилгексафторпропана-2 (0.2 моля) и диангидрида 3,3',4,4'-тетракар-

боксидифенилгексафтпропана-2 получали одностадийной поликлизацией по методике [10]. В настоящей работе использовали ПИ с $\eta_{\text{лог}} = 0.52 \text{ дL/g}$ (хлороформ). Модельное соединение II синтезировали реакцией 1 моля диангидрида 6F с 2 молями анилина.

К раствору сополимида в ММА, очищенным известным способом, добавляли в качестве инициатора 0.05 мас. % ДАК. Полученным реакционным раствором заполняли стеклянную ампулу диаметром 8.5 мм, которую после многократного замораживания и вакуумирования (для освобождения от кислорода) запаивали в вакууме и помещали в калориметрическую ячейку. Кинетический контроль процесса в изотермических условиях при 70°C осуществляли до глубоких степеней превращения мономера по изменению скорости тепловыделения, регистрируемого с помощью дифференциального изотермического калориметра ДАК-1-1А. Навески для исследований составляли 0.2–0.4 г. Полученные полимерные продукты растворяли в хлороформе и высаживали метанолом. Состав высаженных полимеров оценивали по содержанию в них фтора. Характеристическую конверсию, соответствующую началу автускорения, определяли по излому на кривой зави-

симости логарифма приведенной скорости полимеризации $w/[M]$ (w – скорость полимеризации, $[M]$ – концентрация мономера) от конверсии, как было предложено в работе [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394.
2. Роговин З.А., Цаплина Л.А. // Журн. прикл. химии. 1947. Т. 20. № 9. С. 875.
3. Роговин З.А., Цаплина Л.А. // Журн. прикл. химии. 1947. Т. 20. № 9. С. 883.
4. Trommsdorff F., Kohle H., Lagally P. // Makromol. Chem. 1948. B. 1. S. 169.
5. High K.A., Lee H.B., Turner D.T. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 332.
6. Takacs E., Dobo J. // Polym. Bull. 1981. V. 5. P. 551.
7. Токарева Н.Н., Дуфлот В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1250.
8. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М: Мир, 1974. С. 235.
9. Ham G.E., Ringwald E.L. // J. Polym. Sci. 1951. V. 8. № 1. P. 91.
10. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
11. Schulz G.V., Harborth G. // Makromol. Chem. 1947. B. 1. S. 106.

Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Soluble Poly(imide)

Ya. S. Vygodskii, T. V. Volkova, A. A. Sakharova, and A. M. Matieva

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

Abstract—The AIBN-initiated free-radical polymerization of methyl methacrylate carried out at 70°C in the presence of 1–15 wt % dissolved poly(imide) was studied by calorimetry. It was shown that, upon the addition of poly(imide) (up to 10 wt %), the kinetic curves of polymerization demonstrate a shift in the onset of autoacceleration and autodeceleration to lower conversions compared to the polymerization of pure methyl methacrylate. When the concentration of poly(imide) reaches 15 wt %, no gel effect is observed due to the existence of a strong diffusion control at all stages of the process. Based on the experimental data on polymerization conducted in the presence of a model bis(imide), as well as on the thermal initiation of the above process, it is inferred that poly(imide) macromolecules do not form additional polymerization sites but may take part in the reactions of chain transfer and (or) termination of growing poly(methyl methacrylate) macromolecules.

Сдано в набор 22.11.2000 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Тираж 333 экз.

Подписано к печати 29.01.2001 г.

Усл. кр.-отт. 8.2 тыс.

Зак. 4421

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение общей и технической химии РАН,

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6