

УДК 541(24+64):542.952

ВЛИЯНИЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2002 г. Я. С. Выгодский, Т. В. Волкова, А. А. Сахарова,
Д. А. Сапожников, А. М. Матиева

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 16.01.2002 г.

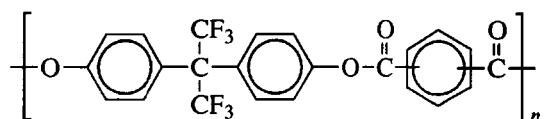
Принята в печать 22.05.2002 г.

Радикальной полимеризацией метилметакрилата в присутствии 4 мас. % растворенных полиарилатов синтезированы полимерные системы. Показано, что полиарилат влияет на параметры гель-эффекта, развивающегося в таком процессе. Установлено также, что с увеличением молекулярной массы полимида, растворенного в метилметакрилате, уменьшается конверсия начала автоускорения и скорость полимеризации на всех стадиях процесса. Результаты радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии модельных соединений (диимида и дизэфира) свидетельствуют о том, что реакции передачи цепи на бензольные кольца полигетероарилена не являются единственным путем образования сополимеров.

Ранее [1–3] сообщено о синтезе, кинетических закономерностях образования и свойствах ПММА, полученного радикальной полимеризацией MMA в присутствии ароматических ПИ. Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что в рассмотренных условиях за счет реакций передачи (обрыва) цепи на ПИ происходит формирование макромолекул сополимера, обладающего улучшенными по сравнению с ПММА термическими и прочностными свойствами. Было показано

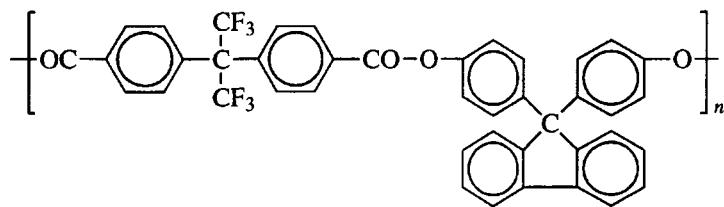
также [4], что круг полигетероариленов (ПГА), которые могут быть использованы подобным образом при полимеризации MMA [1], может быть расширен включением в их число ароматических полимеров со сложноэфирными, амидными и другими функциональными группами.

В настоящей работе проведено исследование радикальной полимеризации MMA в присутствии полиарилатов



(изо : тере = 1 : 1)

I



II

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

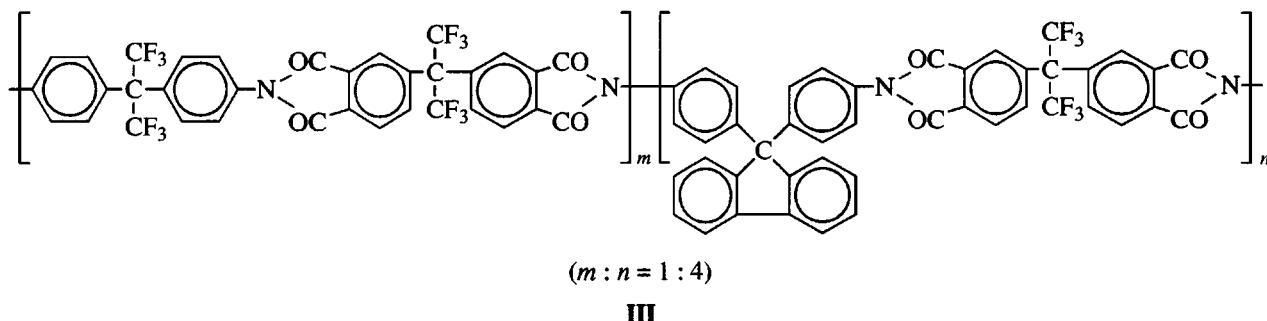
E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

Таблица 1. Полимерные системы, образующиеся при полимеризации ММА в присутствии растворенных полиарилатов

Полиарилат	Концентрация полиарилата, мас. %	Содержание F, % (найдено/вычислено)	$\eta_{\text{лог}}$, дL/g	T_c , °C	Механические свойства пленок		
					σ , МПа	ϵ , %	$E \times 10^{-3}$, МПа
-	0	-	3.85	110	40	20	1.08
I	4	0.88/0.98	5.80	130	60	4	2.20
II	4	0.65/0.70	4.50	125	-	-	-
I	100	24.27/24.50	0.60	215	55	75	1.83
II	100	16.15/16.13	0.95	335	-	-	-

Принимая во внимание, что на кинетику радикальной полимеризации виниловых мономеров оказывает влияние не только природа, концентрация,

но и ММ добавленного полимера [5–7], было выполнено также калориметрическое исследование полимеризации ММА в присутствии ПИ разной ММ.



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из посылок предложенного ранее способа получения сополимеров на основе ПММА и ароматических ПИ [1] была хорошая растворимость ряда из них в различных органических растворителях, в том числе и в некоторых виниловых мономерах, в частности в ММА. Нами было обнаружено, что полиарилаты, содержащие перфторалкиленовые группы, также хорошо растворимы в ММА. Полимеризация ММА, выполненная в присутствии растворенных полиарилатов I и II по методике, аналогичной [2], приводит к образованию твердых, прозрачных бесцветных полимеров, которые в отличие от исходного ПММА не растворяются в CCl_4 . Из табл. 1 следует, что эти полимеры характеризуются более высокими $\eta_{\text{лог}}$ по сравнению с чистым ПММА и исходными полиарилатами, а также более высокой по сравнению с ПММА T_c . Добавление всего 4 мас. % полиари-

лата вызывает заметное увеличение модуля упругости при растяжении и разрывной прочности ПММА и уменьшение его эластичности (табл. 1).

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации чистого ММА и ММА в присутствии 4 мас. % растворенного полимера II в изотермических условиях (при 67°C). Как и при добавлении ароматического ПИ [3], введение 4 мас. % полиарилата вызывает более ранний гель-эффект по сравнению с полимеризацией чистого ММА (время достижения $w_{\text{макс}}$ 263 и 296 мин соответственно). При этом наблюдается уменьшение конверсии начала автоускорения q_0 и конверсии начала автоторможения q_t (табл. 2). Отношение максимальной скорости полимеризации на стадии гель-эффекта $w_{\text{макс}}$ к начальной скорости w_0 также несколько уменьшается. Хотя добавление соединения II вызывает более ранний гель-эффект, предельная конверсия в обоих случаях

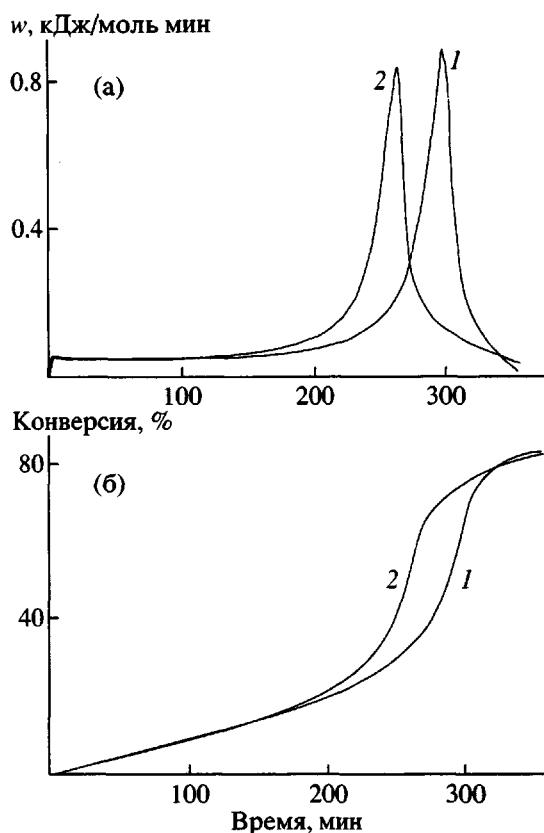


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от продолжительности радикальной полимеризации MMA в присутствии полиарилата II (а) и кинетические кривые этого процесса (б). Значение $\eta_{\text{лог}}$ исходного полиарилата II 0.95 дЛ/г, его содержание в исходной смеси 0 (1) и 4 мас. % (2). [ДАК] = 0.05 мас. %, $T = 67^\circ\text{C}$.

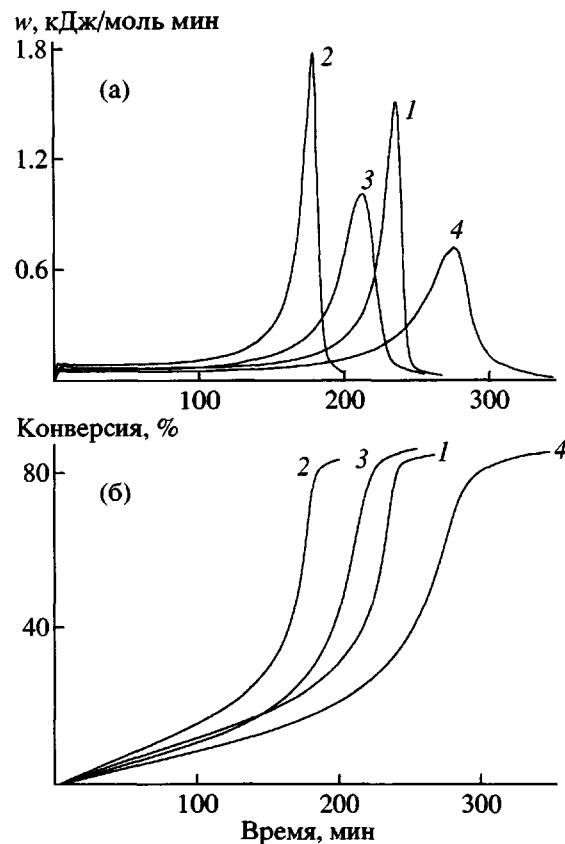


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения от продолжительности радикальной полимеризации MMA в присутствии ПИ III (а) и кинетические кривые этого процесса (б). Содержание ПИ в исходной смеси 0 (1) и 4 мас. % (2–4), $\eta_{\text{лог}}$ исходного ПИ 0.52 (2), 1.03 (3) и 1.34 дЛ/г (4). [ДАК] = 0.05 мас. %, $T = 70^\circ\text{C}$.

достигается примерно за одно и то же время, что, вероятно, связано с частичной гетерогенностью процесса в присутствии полимера II (рис. 1б, кривая 2). Образуется непрозрачный полимер однородной молочно-белой окраски. Здесь, как и при добавлении ПИ [3], изменение режима полимеризации (от медленного ступенчатого подъема температуры при двухкомпонентной инициирующей системе [2] к изотермическому процессу в присут-

ствии ДАК) приводит к образованию непрозрачного блочного образца. Образующийся полимер также нерастворим в CCl_4 .

Известно, что повышение ММ растворенного полимера ухудшает термодинамическое качество реакционной среды как растворителя, что должно способствовать уменьшению средних размеров клубков растущих цепных радикалов и увели-

Таблица 2. Полимеризация MMA в присутствии растворенного полиарилата II при 67°C

Концентрация полиарилата, мас. %	Конверсия, %	$\eta_{\text{лог}}$, дЛ/г	Содержание F, % (найдено/вычислено)	$w_{\text{макс}}/w_0$	q_0 , %	q_T , %
0	82.0	3.46	-	16.1	11.8	65.0
4	79.0	3.48	0.75/0.82	15.5	8.1	58.6

Примечание. [ДАК] = 0.05 мас. %, продолжительность реакции 380 мин.

Таблица 3. Влияние $\eta_{\text{лог}}$ растворенного ПИ III на кинетические параметры полимеризации MMA, конверсию и $\eta_{\text{лог}}$ образующегося сополимера

$\eta_{\text{лог}}$ исходного ПИ, дл/г	$w_0 \times 10^4$, моль/л с	$w_{\text{макс}} \times 10^3$, моль/л с	$w_{\text{макс}}/w_0$	q_0 , %	q_t , %	Время достижения $w_{\text{макс}}$, мин	Конверсия MMA, %	$\eta_{\text{лог}}$ сополимера, дл/г
0.52	2.27	4.76	20.9	12.6	66.5	177	84.3	3.15
1.03	1.77	2.51	14.2	10.8	65.9	214	87.6	3.63
1.34	1.41	1.87	13.3	9.9	61.4	275	85.1	3.99

Примечание. Температура 70°C, [ПИ] = 4 мас. %, [ДАК] = 0.05 мас. %, продолжительность реакции 380 мин.

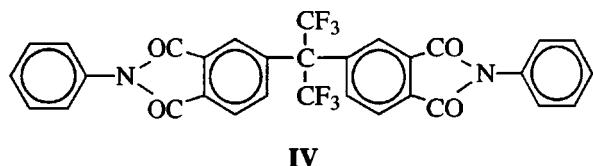
чению скорости их диффузии друг к другу при реакциях обрыва [8, 9]. Кроме того, рост ММ растворенного ПГА может способствовать уменьшению эффективности инициирования за счет усиления эффекта клетки, т.е. по существу уменьшает скорость инициирования. Оба эффекта будут вызывать уменьшение общей скорости полимеризации MMA в такой системе.

Действительно, как следует из рис. 2 и табл. 3, увеличение ММ растворенного ПИ III ($\eta_{\text{лог}}$ растворов ПИ в хлороформе варьировали от 0.52 до 1.34 дл/г) приводит к уменьшению скорости полимеризации MMA на всех ее стадиях (кривые 2–4). Использование ПИ с $\eta_{\text{лог}} = 1.34$ дл/г (кривая 4) вызывает столь существенное замедление процесса, что время достижения максимальной скорости $w_{\text{макс}}$ в этом случае становится даже больше, чем при полимеризации чистого MMA. Из табл. 3 следует также, что увеличение молекулярной массы ПИ приводит к уменьшению конверсии начала автоускорения; это можно объяснить тем, что вводимые в реакционную систему длинные цепочки ПИ способствуют созданию сетки зацеплений, необходимой для развития гель-эффекта [10], при меньшей конверсии MMA. Отмеченное снижение эффективности инициирования также способствует уменьшению конверсии начала автоускорения. Сближение вязкостных характеристик реакционной системы в начале полимеризации и на стадии гель-эффекта при введении ПИ большой молекулярной массы приводит к уменьшению отношения $w_{\text{макс}}/w_0$ (табл. 3). Наблюдаемое при этом снижение общей скорости полимеризации на всех ее стадиях вызывает увеличение времени достижения максимальной конверсии ПММА (рис. 2б). Заметим, что с ростом ММ растворенного ПИ, по-видимому, вследствие ухудшения его совместимости с ПММА отмечается возрастание мутности синтезированных полимеров. Они становятся не-

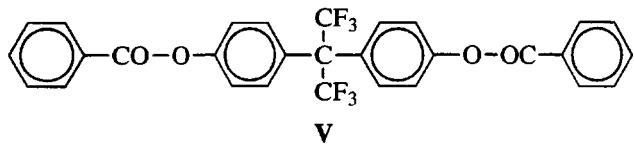
растворимыми в бензole; прослеживается также тенденция возрастания $\eta_{\text{лог}}$ (табл. 3).

Полученные результаты дают основание полагать, что радикальная полимеризация MMA в присутствии растворенных полиарилатов, как и при добавлении ароматических ПИ, сопровождается передачей (обрывом) цепи на ПГА. Для оценки вклада этих реакций исследовали радикальную полимеризацию MMA в присутствии низкомолекулярных соединений, моделирующих ПИ и полиарилатов. Использование таких модельных соединений позволяет исключить проявление дополнительного вязкостного фактора, вносимого при введении в реакционную систему высокомолекулярного соединения.

Из табл. 4 следует, что добавление к MMA диимида



в количестве 0.009–0.176 моль/л практически не влияет на начальную скорость полимеризации MMA (изменение $w_0 < 3\%$), но вызывает заметное уменьшение средней степени полимеризации ПММА. Рассчитанное значение эффективной константы передачи цепи C_s на соединение IV (при 60°C) составляет 0.007. Из табл. 4 также видно, что при добавлении к MMA модельного диэфира



начальная скорость полимеризации уменьшается на ~30% (при изменении концентрации V в рас-

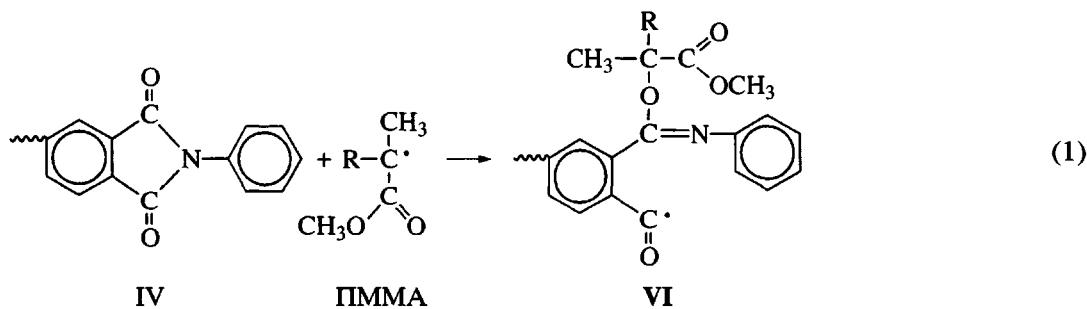
Таблица 4. Параметры полимеризации MMA в присутствии модельных соединений IV и V ($[ДАК] = 4.2 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$)

Модельное соединение	Концентрация модельного соединения, моль/л	$P_n \times 10^{-3}$	$w_0 \times 10^5$, моль/л с	Конверсия, %	$C_s \times 10^5$
—	0	3.92	10.3	4.8	0.4 (C_6H_6)
IV	0.009	—	10.5	—	700
	0.100	3.15	10.5	4.4	
	0.176	2.52	10.6	6.0	
V	0.018	3.79	—	4.5	~300
	0.192	3.20	7.5	6.5	
	0.305	2.98	7.2	3.8	

сматриваемом диапазоне значений) с одновременным уменьшением P_n . Ориентировочная оценка C_s в этом случае дает величину 0.003.

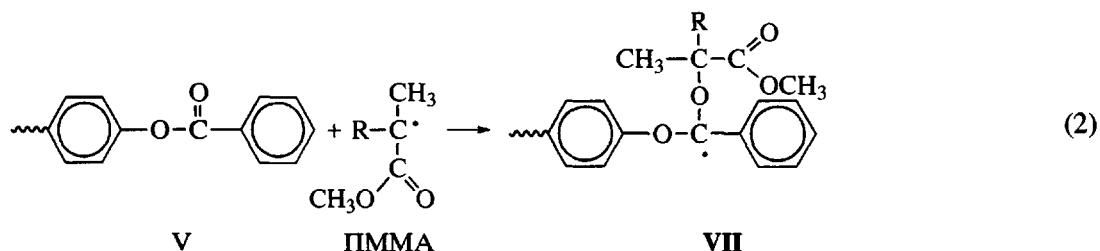
Рассчитанные значения эффективных констант передачи цепи на оба модельные соединения (диимид и диэфир) на ~3 порядка превосходят литературное значение константы передачи цепи на бензол (0.4×10^{-5} при 60°C [11]). Такое расхождение свидетельствует о том, что либо при полимеризации MMA в присутствии указанных соединений реакции передачи цепи протекают не только по их бензольным кольцам, но, возможно, и по другим группам, либо модельные соединения IV и V вступают в сополимеризацию с MMA (в последнем случае найденные константы хотя и не несут конкретного физического смысла, но факт их существенного отличия от C_s для бензола указывает на реальность такого процесса) по приведенным ниже схемам.

Поскольку свободные радикалы, в том числе и радикалы ПММА, – электрофильные реагенты [12], можно предположить, что их атака будет направлена на обладающие повышенной электронной плотностью атомы О карбонильных групп (атака по атому F с последующим разрывом связи C–F маловероятна ввиду высокой прочности этой связи (~478 кДж/моль [13])). Такая атака в случае диимida будет сопровождаться превращением двойной связи C=O в простую эфирную, а также разрывом одной связи C–N имидного цикла и образованием связи C=N по реакции (1). При этом должна происходить стабилизация системы за счет взаимодействия p -электронов атомов N и эфирного O и π -электронов двойной связи C=N и бензольных колец. Образующийся бензоильный радикал VI активен в дальнейшей реакции роста, что согласуется с практически постоянным значением w_0 полимеризации при добавлении соединения IV (табл. 4).



В случае диэфира сополимеризация с ММА может протекать по реакции (2). Стабилизацией образующегося при этом радикала VII за счет со-

пряженя с электронодонорными эфирными O-группами и бензольным кольцом можно объяснить ингибирующее действие соединения V.



Расчет констант сополимеризации r_1 и r_2 при изменении концентрации IV и V в рассмотренном диапазоне не представляется возможным, поскольку содержание F в синтезированных продуктах, знание которого необходимо для определения состава сополимеров, в этом случае находится за границей чувствительности методик элементного анализа. Тем не менее совокупность полученных результатов позволяет заключить, что при радикальной полимеризации ММА в присутствии растворенных ПГА с имидными и сложноэфирными функциональными группами реакции передачи цепи на бензольные кольца ПГА не являются единственным путем образования сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА и растворители очищали известным способом. Полиарилаты I и II получали поликонденсацией при 220°C в растворе α -хлорнафталина бисфенола 6F с дихлорангидридами изо/терефталевой кислоты и фенолфлуорена с дихлорангидридом 2,2-бис-(4-карбоксифенил)гексафторпропана соответственно [14]. Значения $\eta_{\text{лог}}$ полиарилатов составляли 0.60 (I) и 0.95 дL/g (II).

Сополиимид на основе анилинфлуорена (0.8 моля), 4,4'-диаминадифенилгексафторпропана-2 (0.2 моля) и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилгексафторпропана-2 получали одностадийной поликлинизацией по методике [14]. В настоящей работе использовали ПИ с $\eta_{\text{лог}}$ (хлороформ), равной 0.52, 1.03 и 1.34 дL/g.

Модельные соединения IV и V синтезировали реакцией диангидрида 6F с анилином и бисфенола 6F с хлористым бензоилом соответственно. Со-

единения IV и V растворимы в хлороформе, но не высаживаются метанолом в отличие от соответствующих полимеров.

Полимеризацию ММА, содержащего 4 мас. % полиарилата I или II проводили по методике, аналогичной [2], предусматривающей медленный ступенчатый подъем температуры от комнатной до 120°C и использование двухкомпонентной инициирующей системы циклогексилпероксидикарбонат–ДАК (1 : 1).

Для получения образцов с "малой" конверсией мономера полимеризацию ММА с добавлением соответствующего количества соединений IV или V проводили в стеклянных ампулах диаметром 15 мм в терmostате в течение времени, ориентированно определенного из кинетических кривых.

Кинетику радикальной полимеризации ММА в массе под действием ДАК в присутствии растворенных соединений II, III, IV или V исследовали с использованием дифференциального изотермического калориметра ДАК-1-1а по методике [3].

Полимерные продукты растворяли в хлороформе и высаживали метанолом. Состав полученных полимеров характеризовали по содержанию фтора. Характеристическую конверсию начала автоускорения находили как в работе [3].

Молекулярную массу образцов ПММА, синтезированных в присутствии соединений IV и V с конверсией ~4–6%, определяли по формуле $[\eta] = KM_n^\alpha$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость ПММА, полученная в растворе хлороформа при 20°C; $K = 0.63 \times 10^{-4}$; $\alpha = 0.80$ [15]. Константы передачи цепи C_s на соединения IV и V определяли из угла наклона прямых, построенных в координатах уравне-

ния Майо [16]: $1/P_n = 1/P_{n0} + C_s \times [S]/[M]$, где P_n и P_{n0} – среднечисленная степень полимеризации образцов, полученных в присутствии модельных соединений и без них; $[S]$ и $[M]$ – концентрация модельного соединения и ММА соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 8. С. 1394.
2. Vygodskii Ya.S., Sakharova A.A., Matieva A.M. // High Perform. Polym. 1999. V.11. P. 379.
3. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 3. С. 572.
4. Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Volkova T.V. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. P. 317.
5. Роговин З.А., Цаплина Л.А. // Журн. прикл. химии. 1947. Т. 20. № 9. С. 875.
6. Ludwico W.A., Rosen S.L. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 2121.
7. Barton J., Pastusakova V., Vaskova V., Ambrovic P. // Chem. zvesti. 1983. V. 37. № 4. P. 555.
8. North A.M., Reed G.A. // Trans. Faraday Soc. 1961. V. 57. P. 859.
9. Horie K., Mita J., Kambe H. // Polym. J. 1973. V. 14. № 8. P. 341.
10. Лачинов М.Б., Королев Б.А., Древаль В.Е., Чепр Е.И., Зубов В.П., Виноградов Г.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2220.
11. Charda R.N., Shukla J.S., Misra G.S. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. P. 240.
12. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977.
13. Шеппарт У., Шартс К. Органическая химия фотопа / Под ред. Кнунианца И.Л. М.: Мир, 1972.
14. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
15. Bishoff J., Desreux V. // J. Polym. Sci. 1953. V. 10. P. 437.
16. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М: Наука, 1966.

Influence of Poly(heteroarylenes) with Different Molecular Masses on Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate

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

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Polymer systems were synthesized by the free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of 4 wt % dissolved poly(arylates). The latter polymers were shown to affect the he parameters of the gel effect. It was demonstrated that, as the molecular mass of poly(imide) dissolved in methyl acrylate grows, the conversion corresponding to the onset of autoacceleration and the rate of polymerization at all stages of the process decrease. The data on the free-radical polymerization of methyl methacrylate carried out in the presence of model compounds (diimide and diether) provide evidence that the reactions of chain transfer to the benzene nuclei of poly(heteroarylenes) are not the only way of copolymer formation.