

УДК 541(64+515):542.952

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С АЛЛИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА

© 2004 г. Я. С. Выгодский, Т. В. Волкова, А. А. Сахарова,
Д. А. Сапожников, Г. Г. Никифорова, М. И. Бузин

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

Поступила в редакцию 27.10.2003 г.
Принята в печать 10.04.2004 г.

Радикальной сополимеризацией метилметакрилата с 2–10 мас. % аллилметакрилата в присутствии растворимого в исходной реакционной системе полииамида (4 мас. %, $\eta_{\text{дл}} = 0.38$ –1.02 дL/g) и без него синтезированы сшитые сополимеры, набухающие в органических растворителях. Методом изотермической калориметрии при 70°C показано, что с увеличением концентрации сшивавшего агента уменьшается конверсия начала автоускорения, конверсия начала автоторможения и интенсивность гель-эффекта. Установлено, что введение в систему ароматического полииамида оказывает дополнительное влияние на параметры гель-эффекта при сополимеризации и однородность образующихся полимерных образцов. Изучено набухание синтезированных полимерных систем в хлороформе и толуоле и определены параметры их сетчатой структуры. Показано, что ароматический полииамид повышает термостойкость ПММА, и при 2 мас. % аллилметакрилата увеличиваются также прочность и модуль упругости при сжатии и изгибе образующихся полимеров.

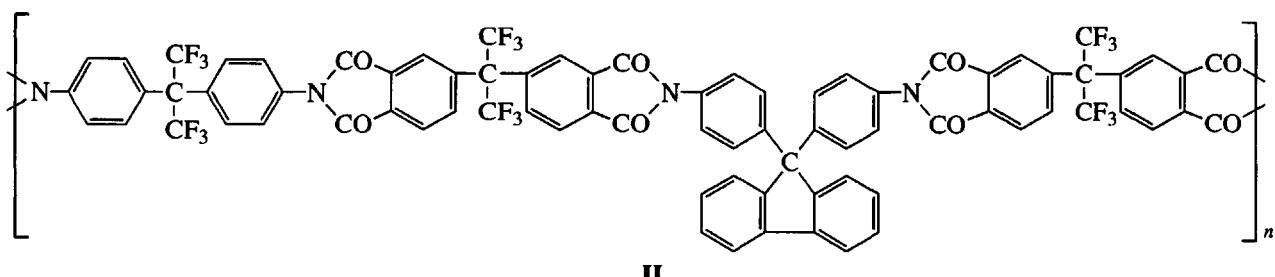
Свойства полимерных систем, получаемых радикальной полимеризацией MMA в присутствии растворенных в нем полигетероариленов (ПГА) [1, 2], в сочетании с результатами исследования полимеризации MMA с добавлением соответствующих модельных соединений (диимида и диэфира) [3, 4] указывают на возможность образования химических связей между макромолекулами ПММА и ПГА, способствующих их совместимости. Влияние растворенных ПГА на проявление гель-эффекта и другие кинетические характеристики полимеризации MMA [3, 4] связано, по-видимому, в основном с возникновением дополнительной сетки физических (образующиеся сополимеры растворимы в бензоле, хлороформе) связей с участием макромолекул ПГА. Последние содержат полярные группы и ароматические ядра, являющиеся потенциальными центрами межмолекулярных взаимодействий [5].

При полимеризации MMA в присутствии ароматических ПИ и соединений с двумя двойными связями C=C получаются химически сши-

тые не растворимые в органических растворителях сополимеры с повышенной по сравнению с ПММА термостойкостью [1]. Отмечается также [6] важная роль физической сетки в формировании прочностных свойств материалов, которая заключается в том, что узлы сетки могут быстро восстанавливаться вблизи очага разрушения, блокируя его. Отчасти этим, вероятно, можно объяснить улучшенные механические свойства синтезированных ранее сополимеров [3]. В связи с изложенным представляет интерес более детальное исследование полимерных систем, содержащих развитые сетки, образованные за счет химических и физических связей.

С этой целью в настоящей работе изучена радикальная трехмерная сополимеризация в масле MMA с аллилметакрилатом $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (I) – соединением, содержащим две двойные связи разной активности [7], с добавлением 4 мас. % ароматического сополииамида

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



и изучены некоторые свойства синтезированных полимерных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [8], изотермическая калориметрия – эффективный метод исследования кинетики трехмерной полимеризации виниловых моно-

меров. Калориметрическое исследование свободнорадикальной сополимеризации MMA при 70°C с 2–10 мас. % соединения I показало, что начальные участки дифференциальных кривых (рис. 1а) являются стационарными, им соответствуют прямолинейные начальные участки интегральных кривых (рис. 1б). Как и при гомополимеризации MMA, кинетические кривые сополимеризации имеют ярко выраженный автокаталитический характер (при расчетах принимали обе двойные C=C-связи соединения I и двойную C=C-связь MMA энергетически равноценными, что не вносит большой ошибки, поскольку количество добавляемого соединения I невелико). При изменении величины [I] в диапазоне 2–10 мас.% начальная скорость w_0 превращения связей C=C превышает w_0 при гомополимеризации MMA (табл. 1), что, очевидно, связано с более ранним наступлением диффузационного контроля реакций обрыва цепи; однако при $[I] = 4$ мас. % w_0 больше, чем при $[I] = 10$ %. По-видимому, в последнем случае не только обрыв, но и рост цепи контролируется диффузией на самой ранней стадии, что в общем характерно для трехмерной полимеризации [8].

Изменение значений $[I]$ в диапазоне 2–10 мас. % заметно не влияет на время достижения максимальной скорости полимеризации w_{\max} , но вызывает уменьшение в ~2 раза величины w_{\max} при $[I] = 10\%$ по сравнению с соответствующим значением при $[I] = 2–4\%$; предельная конверсия уменьшается незначительно (табл. 1), но достигается быстрее в присутствии соединения I (рис. 16), чем без него [3].

С увеличением значений $[I]$ уменьшается конверсия начала автоускорения q_0 (так, при $[I] = 10\%$ величина q_0 уменьшается в 2 раза по сравнению с гомополимеризацией MMA, табл. 1). Однако и при $[I] = 10$ мас. % (т.е. при мольном соотношении $[I] : [\text{ММА}] = 9.3 \times 10^{-2}$) гель-эффект обнаруживается при $q_0 = 7.5\%$ в отличие от сополимеризации

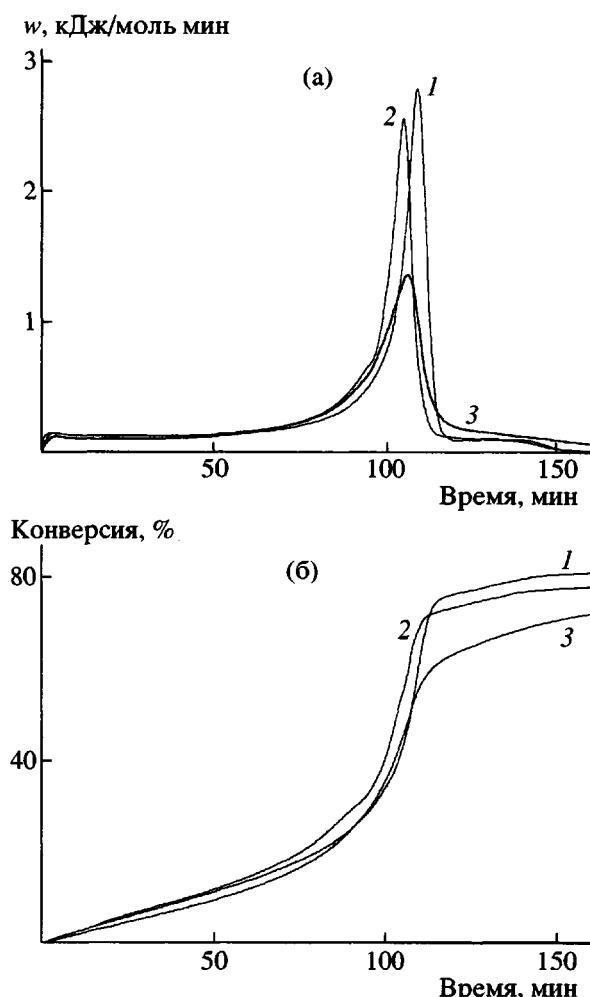


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от продолжительности радикальной сополимеризации MMA с соединением I (а) и кинетические кривые этого процесса (б). $[I] = 2$ (1), 4 (2) и 10 мас. % (3). $[\text{ДАК}] = 0.05$ мас. %, $T = 70^\circ\text{C}$.

Таблица 1. Кинетические характеристики процесса образования сеток из MMA и соединения I в присутствии ароматического ПИ при 70°C

Опыт, №	[I], мас. %	[III], мас. % ($\eta_{\text{лог}}$, дл/г)	q_0 , %	q_t , %	Конверсия связей C=C, % (за 250 мин)	$w_0 \times 10^4$, моль/л с	$w_{\text{max}} \times 10^4$, моль/л с	Время при w_{max} , мин	w_{max}/w_0
1 [4]	0	0	15	70.0	84	1.8	40	237	22.2
2	2	0	11.5	67.2	82	3.4	78	110	22.9
3	4	0	9.3	56.3	79	3.5	73	106	20.9
4	10	0	7.5	50.0	77	3.0	38	107	12.7
5	2	4 (0.38)	8.5	50.0	81	3.2	34	110	10.6
6	2	4 (0.94)	6.7	61.0	83	2.8	40	123	14.3
7	4	4 (0.38)	7.6	45.0	74	2.3	27	123	11.7
8	4	4 (1.02)	3.6	43.0	71*	2.2	17	122	7.7
9	10	4 (0.38)	5.6	41.0	73	2.6	24	113	9.2

* Блок неоднородный.

MMA, например, с диметакрилатом этиленгликоля (III), при которой $q_0 = 0$ уже при мольном соотношении [III] : [MMA] = 3.0×10^{-3} [9]. Характер кинетических кривых сополимеризации MMA с соединением I на ранних стадиях процесса связан с различной реакционной способностью двойных связей C=C соединения I и с характерной для полимеризации аллиловых эфиров передачей цепи на мономер [10]. В совокупности это обуславливает образование сетчатых структур не при нулевой конверсии полимера (как в случае соединения III с равноценными связями C=C) и при достаточно высокой концентрации сшивающего агента. Заметим, что полимерная система, извлеченная из калориметрической ампулы до начала автоускорения, растворима в хлороформе.

С увеличением значения [I] также наблюдается ярко выраженная тенденция к уменьшению конверсии начала автогормождения q_t , существенно уменьшается отношение w_{max}/w_0 (табл. 1), отмечается недостаточное развитие гель-эффекта (рис. 1а, кривая 3). Все это можно связать со спецификой трехмерной сополимеризации, заключающейся в том, что после полимеризации бифункционального мономера I по одной (метакрилатной) связи C=C, вторая (аллильная) связь C=C оказывается менее подвижной за счет прикрепления к полимерной цепи [8], что еще в большей степени уменьшает ее активность.

Во всех рассмотренных случаях образующиеся полимерные системы представляют собой твер-

дые, однородные, прозрачные блоки, не растворимые в органических растворителях.

Фторированные карбовые ПИ формулы II с $\eta_{\text{лог}} = 0.38\text{--}1.02$ дл/г растворимы в смеси MMA и соединения I так же хорошо, как и в самом MMA [4]. На рис. 2 приведены дифференциальные и интегральные кинетические кривые трехмерной сополимеризации MMA с 2–10 мас. % соединения I в присутствии 4 мас. % (от суммы сомономеров) соединения II.

Добавление полимера II в систему, содержащую 2 мас.% соединения I, приводит к дополнительному уменьшению q_0 , q_t и w_0 , существенному снижению w_{max} , увеличению времени достижения предельной конверсии, а также к резкому уменьшению отношения w_{max}/w_0 (рис. 1, 2 и табл. 1). Все это можно связать с усилением диффузионного контроля реакций роста и усилением эффекта клетки вследствие создания дополнительной сетки зацеплений при введении ароматического ПИ. Заметим, что увеличение MM полимера II при $[I] = 2$ мас. % сопровождается уменьшением w_0 , но предельная конверсия и время ее достижения меняются незначительно. При этом в присутствии соединения II с большей MM (рис. 2, кривая 2) образуется однородный мутноватый опалесцирующий образец в отличие от прозрачного сополимера, синтезированного с добавлением соединения II с меньшей MM (кривая 1). Образование сшивок за счет молекул соединения I, по-видимому, ухудшает растворимость ПИ, приводя к свертыванию его макромолекул.

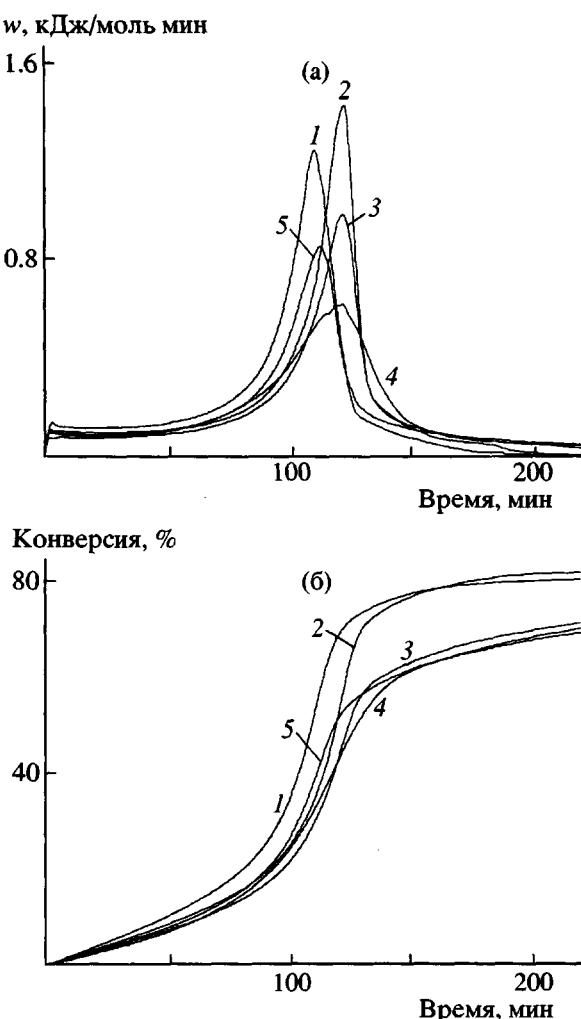


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения от продолжительности радикальной сополимеризации MMA с соединением I в присутствии 4 мас. % соединения II с $\eta_{\text{лог}} = 0.38$ (1, 3, 5), 0.94 (2), 1.02 (4) (а) и кинетические кривые этого процесса (б). [II] = 2 (1, 2), 4 (3, 4) и 10 мас. % (5). [ДАК] = 0.05 мас. %, $T = 70^\circ\text{C}$.

При введении ПИ в систему, содержащую 4 мас. % соединения I, отмечается дальнейшее снижение q_0 и q_t , существенно возрастает время достижения максимальной конверсии, уменьшается интенсивность развивающегося автоускорения (рис. 1, кривая 2 и рис. 2, кривые 3, 4). При использовании ПИ формулы II с $\eta_{\text{лог}} = 0.38$ дL/g образуется прозрачный сополимер, с высокомолекулярным ПИ ($\eta_{\text{лог}} = 1.02$ дL/g) наблюдается расслоение полимерной системы с частичным "выдавливанием" ПИ в нижнюю часть блока. Кинетическая кривая (рис. 2а, кривая 4) в области w_{max} имеет в этом случае слабо выраженный бимодальный характер.

При трехмерной сополимеризации MMA с 10% соединения I использование низкомолекулярного полимера II уже приводит к образованию мутноватого опалесцирующего образца. Соответственно меняются и кинетические параметры (рис. 2, кривые 1, 3, 5 и табл. 1).

Таким образом, сополимеризация MMA с соединением I в присутствии растворенного ароматического ПИ различной ММ при 70°C сопровождается усилением диффузационного контроля на всех стадиях процесса, и при определенных условиях приводит к образованию неоднородных систем.

При оценке топологических характеристик сшитых продуктов определенную информацию дает изучение их набухания в различных растворителях. В табл. 2 приведены результаты исследования набухания сополимеров MMA с соединением I (полученных как в присутствии ПИ формулы II, так и без него) в хлороформе и толуоле (в первом ПИ растворимы, во втором – нет), синтезированных в разных режимах: в изотермическом (70°C) под действием ДАК и в ступенчатом (30 – 120°C) под действием двухкомпонентной инициирующей системы ДАК–циклогексилпероксидкарбонат (IV). Сополимеры MMA с соединением I набухают в обоих растворителях, при этом степень набухания (v_2 – объемная доля полимера) соответствующих образцов в хлороформе в 1.5–2 раза выше, чем в толуоле и зависит от [I] (рис. 3). Это согласуется со значениями параметров взаимодействия χ_1 для систем ПММА–хлороформ (0.35) и ПММА–толуол (0.45) [11]. Отличается также и кинетика набухания изучаемых систем в обоих растворителях: если в хлороформе системы выходят на равновесное состояние практически через 24 ч, то в толуоле для этого требуется ~100 суток (рис. 4), а для образцов, содержащих 10 мас. % соединения I, ~200 суток. Кинетические кривые набухания исследуемых сополимеров в толуоле имеют S-образный характер. С увеличением [I] как в присутствии ПИ формулы II (рис. 4, кривые 2, 3, 5), так и без него (кривые 1, 4) начальные скорости набухания сополимеров уменьшаются. С повышением концентрации сшивающего агента снижается также текущая скорость набухания и возрастает время достижения равновесного значения последнего. Низкие скорости набухания, которые отмечаются у образцов при [I] = 10%

Таблица 2. Свойства набухших сеток, полученных радикальной сополимеризацией MMA с соединением I в присутствии ароматического ПИ

Опыт, №	[I], мас. %	[II] (мас. %) при $\eta_{\text{лог}}$, дл/г		G , КПа	v_2	M_c	G , КПа	v_2	M_c
		0.38	0.94						
1	2	0	0	750	0.22	2300	770	0.43	2900
1a	2	0	0	—	—	—	610	0.34	3300
2	2	4	0	470	0.21	3650	670	0.36	3100
3	2	0	4	400	0.27	4650	970	0.44	2300
4	4	0	0	1120	0.28	1700	1530	0.46	1500
5	4	4	0	—	—	—	1050	0.45	2100
6	4	0	4	—	—	—	700	0.37	3000
7	10	0	0	—*	0.35	—	2600	0.50**	900
8	10	0	4	—*	0.27	—	2800	0.53**	850

Примечание. Полужирным шрифтом выделены образцы, полученные в изотермическом режиме (70°C).

* Образец при испытании разрушается.

** Время достижения равновесной степени набухания ~200 ч.

(рис. 4, кривые 4, 5), характерны для сильно сшитых систем.

Рост величины [I] в системе (без ПИ), как и следовало ожидать, приводит к уменьшению равновесной степени набухания сополимера в хлороформе и толуоле, увеличению модуля сдвига G и уменьшению молекулярной массы M_c (табл. 2, опыты 1, 4, 7) – отрезка цепи между узлами сетки, рассчитанной по формуле $M_c = \rho R T v_2^{1/3} / G$ (ρ –

плотность образца, R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К), G – модуль упругости, v_2 – объемная доля полимера в набухшем образце) [12]. По данным ИК-спектроскопии хлороформные экстракты после набухания сеток ПММА, полученных при $[I] = 2–10$ мас. %, содержат растворенный ПММА (не более 2% от навески полимера).

Из табл. 2 следует, что образцы, синтезированные при постепенном повышении температу-

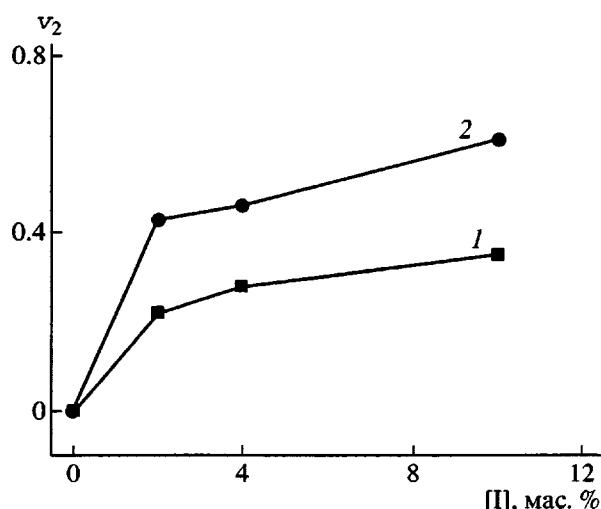


Рис. 3. Зависимость объемной доли сополимера MMA с соединением I (равновесное значение) от концентрации сшивющего агента при набухании в хлороформе (1) и в толуоле (2) при 25°C.

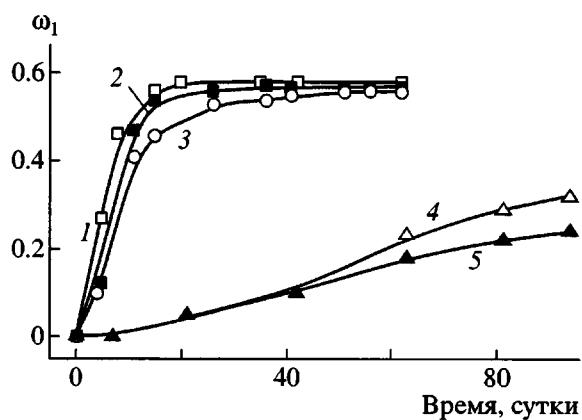


Рис. 4. Кинетика набухания (ω_1 – массовая доля поглощенного растворителя) в толуоле при 25°C сополимеров MMA с соединением I, полученных в ступенчатом режиме в присутствии соединения II с $\eta_{\text{лог}} = 0.38$ при $[I] = 2$ (1, 2), 4 (3), 10 мас. % (4, 5) и $[II] = 0$ (1, 4), 4 (2, 3, 5).

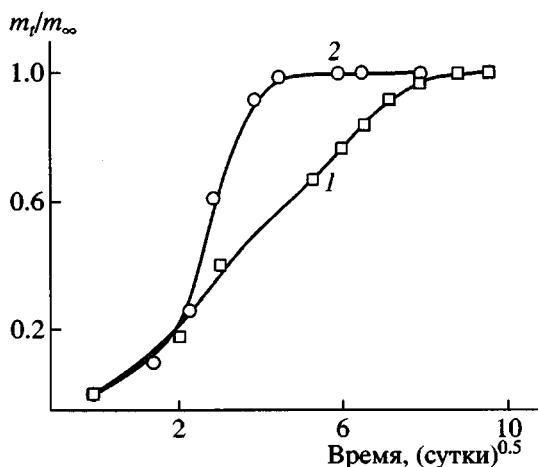


Рис. 5. Кинетика набухания в толуоле сополимеров MMA с 2 мас.% соединения I, полученных в изотермическом (1) и ступенчатом (2) режимах при 25°C.

ры в ходе полимеризации, имеют более высокую степень набухания и меньшие значения плотности сшивки $1/M_c$ по сравнению с образцами аналогичного состава, полученными в изотермическом режиме. На рис. 5 в координатах m_t/m_∞ –время (где m_t и m_∞ – текущее и равновесное количество поглощенного образцом растворителя) проведено сопоставление кинетики набухания в толуоле сополимеров MMA с 2% соединения I, синтезированных в двух режимах. Более медленное набухание образца, полученного в изотермическом режиме, косвенно свидетельствует о большей плотности сшивки в нем.

Введение ПИ с $\eta_{\text{лог}} = 0.38 \text{ дL/g}$ в исходную систему, содержащую 2 мас. % соединения I, практически не влияет на степень набухания образующегося сополимера в хлороформе, но приводит к уменьшению модуля сдвига G и соответственно к снижению рассчитанной плотности сшивки (табл. 2, опыты 1 и 2). Увеличение $\eta_{\text{лог}}$ ПИ до 0.94 дL/g сопровождается уменьшением степени набухания в хлороформе, дальнейшим снижением G и плотности сшивки (табл. 2, опыты 1 и 3). Уменьшение плотности сшивки и упругости систем при добавлении ПИ и при увеличении его ММ, вызвано, по-видимому, отчасти затруднениями в реализации химических сшивок за счет соединения I вследствие влияния объемных макромолекул полимера II.

При набухании в хлороформе происходит частичное вымывание тех макромолекул ПИ, кото-

рые связаны с метакрилатным полимерным каркасом только физическими связями. По данным ИК-спектроскопии, в хлороформных экстрактах после набухания сеток ПММА с 2% соединения I, полученных в присутствии ПИ формулы II, содержатся растворенные MMA и ПИ. Однако доля вымывающихся полимеров составляет не более 3.0% от суммарной массы образцов. Кроме того, гель-фракция после набухания характеризуется содержанием ~0.50% фтора (теоретическое значение 0.76%), что свидетельствует в пользу образования химических связей между большей частью макромолекул ПИ и ПММА в ходе полимеризации MMA в присутствии ПИ и согласуется с полученными нами ранее результатами [1–4].

Введение ПИ формулы II в исходную реакционную систему не оказывает существенного влияния на набухание изученных полимерных систем в толуоле (табл. 2, опыты 1а и 2, 4 и 5, 7 и 8). Так как полимер II не растворим в толуоле, при набухании в нем образцы мутнеют. При $[I] = 2 \text{ мас. \%}$ величина G возрастает (табл. 2, опыты 1а и 2, либо 1 и 3), по-видимому, вследствие увеличения прочности образцов за счет ПИ (заметим, что при набухании в хлороформе ПИ частично замещается на растворитель); рассчитанное на основе G эффективное значение M_c уменьшается. При $[I] = 4 \text{ мас. \%}$ добавление ПИ ведет к снижению G (но его значение остается больше, чем для сеток с ПИ и 2% соединения I) для образцов, полученных в изотермическом режиме, что, очевидно, обусловлено неполным превращением обеих двойных связей соединения I при полимеризации в присутствии ПИ формулы II. Соответственно уменьшается рассчитанное эффективное значение плотности сшивки $1/M_c$ (табл. 2, опыты 4, 5 и 3, либо 4 и 6). Однако образец, полученный при $[I] = 10 \text{ мас. \%}$ с добавлением ПИ (в ступенчатом режиме, табл. 2, опыт 8), не мутнеет при набухании в толуоле и характеризуется более высоким значением G по сравнению с образцом без добавления ПИ (табл. 2, опыт 7), так же как и образцы с $[I] = 2 \text{ мас. \%}$. Можно предположить, что из-за быстрого образования густой сетки в этом случае макромолекулы соединения II не успевают свернуться и в более выпрямленном состоянии как бы застревают в сетке. Расслоения не происходит, так как интенсивность взаимодействия макромолекул ПИ с каркасом ПММА за счет физических связей оказывается большим их внутримолеку-

лярного взаимодействия. Как следствие, возрастает G и эффективная плотность сшивки.

Таким образом, исследование набухания сеток ПММА, полученных с соединением I в присутствии ароматического ПИ, в двух растворителях продемонстрировало, что в зависимости от [I] и ММ полимера II возможна неполная реализация обеих двойных связей соединения I при сополимеризации его с MMA вследствие затруднений, создаваемых макромолекулами растворенного ПИ, что согласуется с данными изотермической калориметрии; топологические характеристики и свойства синтезированных систем также зависят от условий их синтеза. Кроме того, данные элементного анализа образцов указанной сетки после набухания в хлороформе согласуются с нашими представлениями [1–4] об образовании химических связей между макромолекулами ПММА и ароматического ПИ при радикальной полимеризации MMA в присутствии последнего.

Оценка теплостойкости сшитого ПММА (по данным термомеханических измерений) показала, что увеличение [I], как и дополнительное введение соединения II в исходную реакционную систему, практически не влияет на T_c образующегося сополимера, которая близка к T_c несшитого ПММА (117°C). Относительная деформация в области перехода в высокоэластическое состояние для сшитых систем как в присутствии соединения II, так и без него составляет $\sim 4\text{--}7\%$, что существенно меньше соответствующей величины (26%) для несшитого ПММА. Сопоставление данных термомеханического анализа с результатами ТГА показывает, что в исследованных сшитых полимерных системах (как и с добавлением ПИ) не развивается необратимая деформация течения вплоть до температуры начала их разложения. При этом с увеличением концентрации сивающего агента температура начала разложения, при которой наблюдается 10%-ная потеря массы образцом ($T_{10\%}$), возрастает от 250°C для гомо-ПММА до 260 и 270°C при [I] = 2 и 10 мас. % соответственно. Введение соединения II сопровождается дальнейшим повышением температуры начала разложения, которая, впрочем, как в присутствии сивающего агента (до 10 мас. %), так и в его отсутствие одинакова и составляет 280°C , что указывает на превалирующую роль в повышении термостойкости ПММА соединения II, характери-

зующегося существенно большей по сравнению с ПММА термостойкостью ($T_{10\%} = 500^\circ\text{C}$).

Введение сивающего агента I в реакционную систему, как и ПИ, влияет и на механические свойства образующейся трехмерной полимерной системы. Из табл. 3 следует, что изменение величины [I] от 2 до 10 мас. % (опыты 1 и 4) сопровождается увеличением прочности при сжатии, модуля упругости при сжатии и изгибе, а также ударной вязкости. Добавление соединения II в систему при [I] = 2 мас. % вызывает дополнительное увеличение $\sigma_{\text{сж}}$ и модуля упругости при сжатии и изгибе, ударная вязкость при этом уменьшается (в большей степени при увеличении молекулярной массы ПИ). При [I] = 10 мас. % введение соединения II приводит к небольшому увеличению $\sigma_{\text{сж}}$ и уменьшению модуля упругости при сжатии. Сопоставление результатов исследования механических свойств сшитого ПММА (синтезированного с ароматическим ПИ), с величиной M_c , определенной по данным набухания указанных систем в хлороформе (табл. 3), показывает, что при [I] = 2 мас. % введение соединения II и увеличение его ММ сопровождается ростом межузлового расстояния сшитой системы. Одновременно отмечается увеличение $\sigma_{\text{сж}}$ и модулей упругости при сжатии и изгибе (табл. 3, опыты 1–3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА и растворители очищали известным способом [13]. Сополиимид на основе анилинфлуорена (0.8 моля), 4,4'-диаминодифенилгексафторпропана-2 (0.2 моля) и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилгексафторпропана-2 получали одностадийной полициклизацией по методике [14]. В настоящей работе использовали ПИ с $\eta_{\text{лог}}$ (хлороформ) = 0.38, 0.94 и 1.02 дL/g.

Полимеризацию MMA, содержащего 2–10 мас. % соединения I, а также 0 и 4 мас. % соединения II проводили по методике, аналогичной [2], предусматривающей медленный ступенчатый подъем температуры от комнатной до 120°C и использование двухкомпонентной инициирующей системы соединение IV + ДАК (1 : 1). Кинетику радикальной полимеризации MMA в массе под действием ДАК в присутствии соединения I и растворенного полимера II исследовали с использованием дифференциального изотермического калориметра ДАК-1-1а по методике [4]. Характери-

Таблица 3. Механические свойства полимерных сеток, полученных сополимеризацией MMA с соединением I в присутствии полимера II разной ММ ($\eta_{\text{лог}}$) в ступенчатом режиме. Инициирующая система соединение IV + ДАК, механические испытания выполнены на полимерных блоках

Опыт, №	[II], мас. %	[III] (мас. %) при $\eta_{\text{лог}}$, дЛ/г		$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	E (сжатие), МПа	A_k (удар), кДж/м ²	E (изгиб), МПа	M_c (набухание в хлороформе)
		0.38	0.94					
1	2	0	0	55.0	2000	13.0	1120	2300
2	2	4	—	—	—	8.8	1220	3600
3	2	—	4	67.5	2400	8.5	—	4700
4	10	0	0	70.0	2200	14.7	1480	—
5	10	4	—	75.0	2100	—	—	—

стическую конверсию начала автоускорения q_0 находили как в работе [4].

Степень набухания образцов в хлороформе и толуоле анализировали гравиметрическим методом. Модуль сдвига G определяли методом пенетрации сферическим индентором [15].

Теплостойкость полимеров оценивали термо-механическим методом при скорости нагревания 2.5 град/мин. Термогравиметрические исследования выполняли на Дериватографе-К фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе на образцах массой ~20 мг при скорости нагревания 5 град/мин.

Испытания полимерных блоков на изгиб и ударную вязкость проводили на приборе типа "Динстат" (ГОСТ 17036-71), на сжатие – на приборе Дубова–Регеля.

Авторы выражают благодарность Л.И. Комаровой за проведение ИК-спектрального исследования, К.А. Бычко и В.В. Казанцевой – за механические испытания полимерных блоков.

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., Сапожников Д.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2096.
4. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 3. С. 572.
5. Королев Г.В., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 242.
6. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
7. Фрунзе Т.М., Петровский П.В., Ермакова И.П., Евдокимов А.М., Сахарова А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 2. С. 110.
8. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 1.
9. Махаева Е.Е., Лачинов М.Б., Стародубцев С.Г., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 492.
10. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиры акрилаты. М.: Наука, 1967. С. 159.
11. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
12. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell. Univ. Press, 1953. P. 672.
13. Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Volkova T.V. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. P. 317.
14. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
15. Hrouz I., Ilavsky M., Havlicek J., Dusek K. // Collect. Czech. Chem. Comms. 1978. V. 43. № 8. P. 1999.

Three-Dimensional Copolymerization of Methyl Methacrylate and Allyl Methacrylate in the Presence of Aromatic Polyimide

Ya. S. Vygodskii, T. V. Volkova, A. A. Sakharova, D. A. Sapozhnikov,
G. G. Nikiforova, and M. I. Buzin

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

Abstract—Crosslinked copolymers capable of swelling in organic solvents were synthesized by the free-radical copolymerization of methyl methacrylate and 2–10 wt % allyl methacrylate in the presence of polyimide (4 wt %, $\eta_{inh} = 0.38\text{--}1.02 \text{ dl/g}$), soluble in the starting reaction mixture, and without polyimide. Using isothermal calorimetry at 70°C, it was shown that as the concentration of a crosslinking agent increases, conversions that correspond to the onset of autoacceleration and autore retardation and the intensity of the gel effect decrease. It was demonstrated that the addition of an aromatic polyimide to the system further influences the parameters of the gel effect in copolymerization and the homogeneity of the polymer samples thus prepared. Swelling of the polymer systems of interest in chloroform and toluene was studied, and the parameters of their network structure were determined. It was found that the thermal stability of PMMA was enhanced upon the addition of aromatic polyimide. When the amount of allyl methacrylate was reduced to 2 wt %, the compressive and flexural strength and moduli of the resulting polymers increased.