

УДК 541.64:542.952

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С БИНЕНАСЫЩЕННЫМИ МОНОМЕРАМИ В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА

© 2006 г. Я. С. Выгодский, Т. В. Волкова, А. А. Сахарова, Д. А. Сапожников,
Г. Г. Никифорова, А. М. Матиева

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

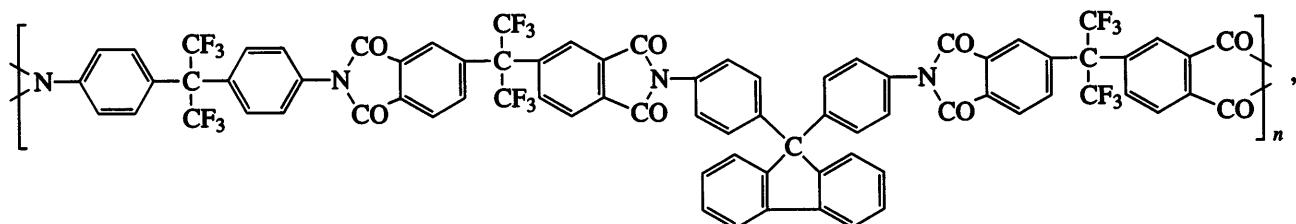
Поступила в редакцию 25.10.2005 г.
Принята в печать 27.02.2006 г.

Методом изотермической калориметрии исследована трехмерная радикальная сополимеризация ММА с биненасыщенными сомономерами разной природы, также и в присутствии 4 мас. % ароматического ПИ ($\eta_{\text{ног}} = 0.38\text{--}1.02 \text{ дL/g}$). Показано, что в зависимости от химической структуры спиралей, разделяющих двойные связи сомономеров, кинетические кривые сополимеризации можно разделить на две группы, одна из которых характеризуется практическим отсутствием стационарных участков. Установлено, что влияние ПИ на начальную скорость сополимеризации и параметры гель-эффекта меняется для различных биненасыщенных сомономеров и зависит от ММ ароматического ПИ. Изучено набухание синтезированных полимерных систем в толуоле и определены параметры их сетчатой структуры. Показано, что необратимая деформация течения сополимеров ММА с биненасыщенными соединениями не развивается вплоть до температуры начала разложения сополимеров. Установлено, что введение ПИ повышает термостойкость сополимеров.

Трехмерная радикальная сополимеризация ненасыщенных мономеров – важный способ получения полимерных сеток, удовлетворяющих требованиям современной техники. Известно, что природа сеткообразующего сомономера существенно влияет на структурно-физическую эволюцию реакционной среды и в конечном итоге – на свойства сополимеров [1–3]. Введение таких сомономеров в небольших концентрациях позволя-

ет придать сополимеру дополнительные свойства, сохранив ценные характеристики, присущие гомополимеру [4].

Ранее [5] нами была изучена кинетика трехмерной радикальной сополимеризации ММА с 2–10 мас. % аллилметакрилата (I), как и в присутствии растворенного в исходной реакционной системе ароматического ПИ



и показано, что добавление в реакционную систему уже 4 мас. % ПИ заметно улучшает термические и прочностные характеристики образующихся сшитых сополимеров.

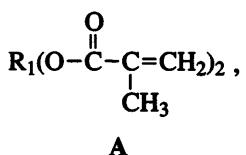
E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

В обзоре [6] отмечена возможность применения калориметрии для сравнительных исследований кинетики трехмерной радикальной сополимеризации однотипных систем. В настоящей работе с использованием дифференциальной

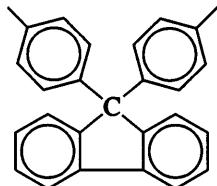
изотермической калориметрии изучено влияние на кинетические закономерности изотермической трехмерной радикальной сополимеризации MMA природы биненасыщенных мономеров и ароматического ПИ. Проведена оценка топологических характеристик образующихся сополимеров и изучены их теплофизические свойства.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве сеткообразующих сомономеров в работе использовали соединения А и Б (по 0.04 моль/л):



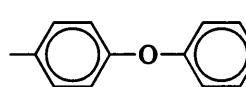
где $\text{R}_1 = -\text{C}_2\text{H}_4-$ (II), $-(\text{OCH}_3)_n-$ (III),



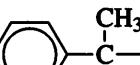
(IV),



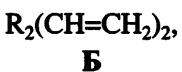
(V),



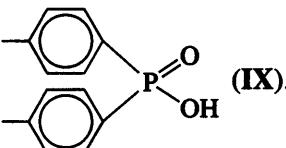
(VI),



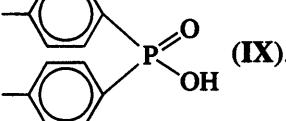
(VII).



где $\text{R}_2 =$



(VIII),



(IX).

Кинетические кривые тепловыделения при трехмерной радикальной сополимеризации MMA с сомономерами А и Б и конверсионные кривые этих процессов (рис. 1) по времени достижения максимальной скорости ($\tau-w_{\max}$) можно разделить на две группы. Первая группа кривых, для которых значения $\tau-w_{\max}$ лежат в диапазоне 90–110 мин, относится к трехмерной радикальной сополимеризации MMA с сомономерами, содержащими в структуре спейсеров алифатические фрагменты и простые эфирные связи. Эта группа кинетических кривых характеризуется наличием начальных участков с постоянным значением

скорости тепловыделения. Конверсия начинала ускорения q_0 находится в диапазоне значений 4.5–12.0% (табл. 1). Гель-эффект при сополимеризации MMA с низкомолекулярным диметакрилатом II не только наступает при большей конверсии, чем с олигомерным соединением III, но и далее развивается с меньшим нарастанием скорости, достигая существенно меньшего значения w_{\max} , чем при сополимеризации с соединением III. Отмеченные различия могут быть связаны с дополнительным проявлением вязкостного фактора при использовании олигомерного диметакрилата.

Другую группу составляют кинетические кривые для трехмерной радикальной сополимеризации MMA с сеткообразующими мономерами, содержащими в структуре спейсеров ароматические фрагменты и простые эфирные связи. Эти кривые характеризуются более быстрым достижением максимальной скорости ($\tau-w_{\max} < 80$ мин) и практическим отсутствием стационарных участков (рис. 1). Величина q_0 для этих сомономеров не превышает 3%. Конверсия начинала автогормождения q_t для первой группы сомономеров немногого ниже, чем для второй.

Начальные скорости сополимеризации (кривые обеих групп) изменяются в диапазоне 2.5–4.1 моль/л с и превосходят w_0 гомополимеризации MMA (табл. 1). Положительное влияние малых добавок биненасыщенных сомономеров на w_0 , по всей вероятности, может найти объяснение в рамках представлений об “ассоциатах-заготовках” [4], образующихся в среде полимеризуемых метакрилатов.

Известно, что при трехмерной гомополимеризации биненасыщенных соединений не только обрыв, но и рост полимерной цепи становится диффузионно-контролируемым уже при небольшой конверсии, что приводит к уменьшению отношения w_{\max}/w_0 в 10–20 раз по сравнению с линейной полимеризацией [4]. При сополимеризации MMA с 0.04 моль/л соединений II, IV, V и VIII также отмечается ослабление гель-эффекта, хотя не столь значительное (табл. 1).

Влияние ПИ на w_0 , w_{\max} , q_0 , q_t и интенсивность развивающегося гель-эффекта при сополимеризации MMA с дивинильными соединениями зависит как от их природы, так и от ММ вводимого ПИ (рис. 1, табл. 1). Так, например, при сополиме-

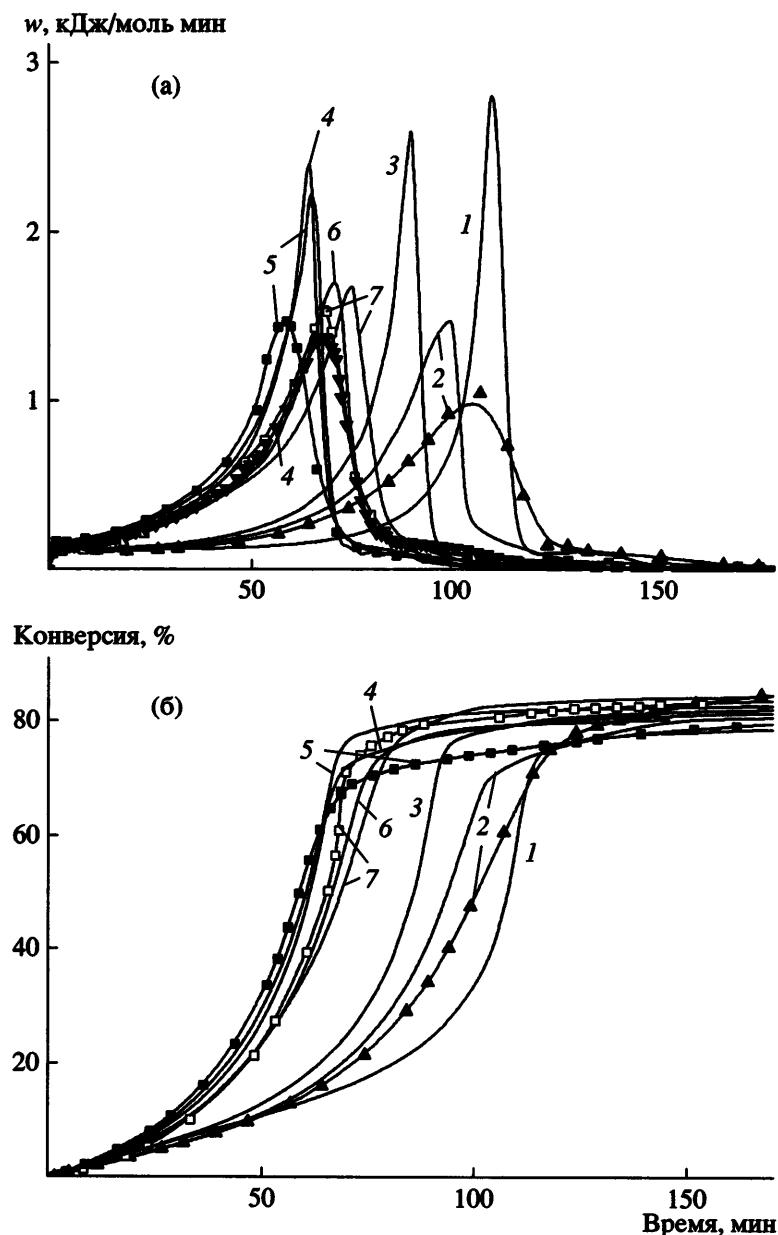


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от продолжительности сополимеризации MMA с 0.04 моль/л соединений I (1), II–IV (2–4), VI–VIII (5–7) (а) и кинетические кривые этого процесса (б). Кривые с точками – сополимеризация в присутствии 4 мас. % ПИ с $\eta_{\text{лог}} = 0.38$. [ДАК] = 0.03 моль/л. $T = 70^\circ\text{C}$.

ризации MMA с соединением IV введение ПИ сопровождается увеличением w_0 (в большей степени при возрастании его ММ), уменьшением w_{\max} , q_0 и отношением w_{\max}/w_0 . При сополимеризации MMA с соединением V полиимид не влияет на величину w_0 , при этом изменение w_{\max} , так же как q_0 и q_r , при увеличении ММ полиимида проходит через минимум. При сополимеризации MMA с соединением II добавление ПИ достаточно большой ММ понижает w_0 . То же происходит при со-

полимеризации MMA с соединениями VI, VIII и ПИ низкой ММ. При этом в случае сополимеризации MMA с сомономерами II и VI w_{\max} и q_0 также уменьшаются, а при сополимеризации с соединением VIII – увеличиваются.

Конверсия MMA во всех изученных вариантах сополимеризации, в том числе и в присутствии ароматического ПИ, составляет 80–87% (табл. 1). Все синтезированные сополимеры представляют

Таблица 1. Кинетика трехмерной радикальной сополимеризации MMA с различными сшивающими агентами ($T = 70^\circ\text{C}$, концентрация сшивающего агента 0.04 моль/л, $[\text{ДАК}] = 0.003$ моль/л)

Сшивающий агент	η_{\log} ПИ, дд/г	$w_0 \times 10^4$, моль/л с	$w_{\max} \times 10^4$, моль/л с	$t - w_{\max}$, мин	w_{\max}/w_0	q_0 , %	q_t , %	Конверсия, %
Без сшивающего агента	—	1.8	40	237	22	15.0	70	84
I	—	3.4	78	110	23	12	67	82
	0.38	3.2	34	110	11	8.5	50	81
II	—	2.8	40	100	14	10.0	63	80
	0.38	2.8	28	108	10	4.0	64	84
III	—	1.02	2.4	30	116	13	5.0	69
	—	3.4	71	91	21	4.5	66	83
IV	—	3.3	54	65	19	2.7	59	83
	0.37	3.7	54	69	10	1.7	59	83
V	—	0.92	3.9	39	68	10	2.6	60
	—	4.1	57	65	19	1.8	65	80
VI	—	0.37	4.1	41	66	11	1.5	56
	—	1.02	4.1	71	74	19	2.7	69
VII	—	3.8	60	66	16	1.8	66	83
	—	0.37	2.2	40	59	18	1.2	51
VIII	—	3.3	46	71	14	1.2	63	81
IX	—	2.5	3.8	76	2.2	3.0	66	86
	—	0.48	2.2	5.2	69	3.7	3.7	85
IX	—	3.0	48.8	138	16.5	9.0	61	81

собой твердые прозрачные блоки, набухающие в органических растворителях.

С целью оценки топологических характеристик сополимеров исследовали их набухание в толуоле. В табл. 2 приведены результаты исследования набухания сополимеров MMA с биненасыщенными мономерами, полученных при ступенчатом подъеме температуры от 30 до 120°C под действием двухкомпонентной инициирующей системы ДАК-циклогексилпероксидкарбонат.

Как видно из таблицы, равновесная степень набухания сополимеров, а также модуль сдвига и ММ отрезка цепи между узлами сетки M_c , рассчитанная по формуле $M_c = \rho R T v_2^{1/3} / G$ (ρ – плотность образца, R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К), v_2 – объемная доля полимера в набухшем образце, G – модуль упругости) [7], зависят от природы используемых сеткообразующих соединений. Более плотно спитые полимерные сетки ($M_c = 2300$ – 2500) получаются сополимеризацией MMA с диметакрилатами гликолов и соединением VII. При сополимеризации MMA с

сомономерами VI и VIII (спейсеры содержат ароматические ядра) плотность сшивания уменьшается: $M_c = 3.8 \times 10^3$ и 3.1×10^3 соответственно. Соединение VII также содержит ароматические яд-

Таблица 2. Свойства набухших сеток, полученных трехмерной радикальной сополимеризацией MMA и сеткообразующих сомономеров, также с добавлением 4 мас. % ПИ

Сомономер	ПИ* с η_{\log} , дд/г		G , кПа	v_2	M_c
	0.48	1.02			
II	—	—	900	0.37	2300
III	—	—	800	0.33	2500
VI	+	—	1210	0.38	1750
	—	—	550	0.38	3800
	+	—	1100	0.40	2000
	—	+	510	0.38	4100
VII	—	—	880	0.37	2350
	+	—	600	0.37	3450
VIII	—	—	670	0.36	3100
	+	—	430	0.35	4750

* С добавлением ПИ (+), без ПИ (-).

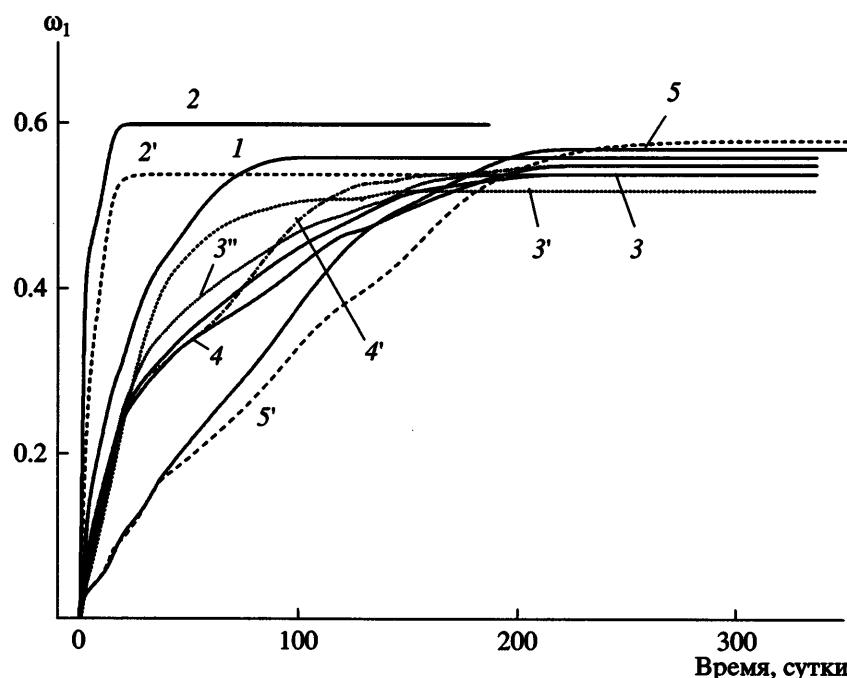


Рис. 2. Кинетика набухания в толуоле (ω_1 – массовая доля поглощенного разбавителя) при 25°C сополимеров MMA с соединениями II (1), III (2, 2'), VI (3, 3'), VII (4, 4') и VIII (5, 5') без ПИ (1–5) и с ПИ с $\eta_{\text{лог}} = 0.38$ (2'–5'). 3'' – сополимер MMA с сомономером VI и ПИ с $\eta_{\text{лог}} = 1.02$.

ра, но метильные группы, по-видимому, препятствуют внутримолекулярной циклизации [6], что обеспечивает более высокую плотность спшивания, чем сомономеры VI и VIII. Из табл. 2 следует, что влияние ПИ на эффективную плотность спшивания зависит также от природы спивающего агента.

Химическое строение спивающего агента влияет на кинетику набухания сополимеров в толуоле (рис. 2). Сопоставление кривых сорбции толуола сополимерами MMA и соединений с алифатическими эфирными спейсерами показывает большие значения начальной и текущей скоростей набухания при использовании олигомерного соединения III, чем мономерного II, что коррелирует с величиной M_c для данных сополимеров. Добавление ПИ ведет к замедлению сорбции толуола сополимером MMA с соединением III. Начальная и текущая скорости набухания рассмотренных сополимеров выше (несмотря на большую плотность спивки), чем сополимеров с соединениями VI, VII и VIII, содержащими ароматические ядра. Кривые сорбции толуола сополимерами второй группы имеют аномальный характер. Обе особенности могут быть связаны с меньшей подвижностью сегментов у этих сополимеров [8]. Действи-

тельно, в ряду сополимеров MMA со спивающими сомономерами второй группы наименьшая скорость сорбции толуола отмечается у сополимера с соединением VIII, молекула которого в рассмотренном ряду сомономеров имеет наименьшую протяженность и наибольшую жесткость. Влияние ПИ на сорбционные параметры сополимеров второй группы зависит от химического строения спейсера (рис. 2).

Оценка теплостойкости спитого ПММА (данные термомеханического анализа) показала, что изменение концентрации спивающего агента в диапазоне 0.02–0.1 моль/л, так же как и введение ПИ в исходную реакционную систему, мало влияет на T_c образующегося сополимера, которая близка к T_c неспитого ПММА (126°C). Относительная деформация в области перехода в высокоэластическое состояние для спитых сополимеров как в присутствии ПИ, так и без него составляет ~4–7% (для неспитого ПММА – 26%).

Сопоставление данных термомеханического анализа и ТГА позволяет сделать заключение, что необратимая деформация течения рассмотренных сополимеров MMA с дивинильными соединениями не развивается вплоть до температу-

ры начала их разложения. Температура, при которой наблюдается потеря 10% массы образца ($T_{10\%}$), для ПММА составляет 250°C, введение 0.02–0.1 моль/л спивающего агента приводит к возрастанию $T_{10\%}$ до 260 и 270°C соответственно. Для сополимеров, содержащих также ПИ, характерно дальнейшее повышение температуры начала разложения. Однако в этом случае (как и в отсутствие спивающего агента) величина $T_{10\%}$ постоянна и составляет 280°C, что указывает на превалирующий вклад ПИ в увеличение термостойкости ПММА и может быть связано с существенно более высокой термостойкостью последнего (для ПИ $T_{10\%} = 500^\circ\text{C}$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА и растворители очищали известным способом [9].

Сополимид на основе анилинфлуорена (0.75 моля), 4,4'-диаминодифенилгексафтпропана-2 (0.25 моля) и диангидрида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилгексафтпропана-2 получали одностадийной полициклизацией по методике [10].

Сополимеризацию MMA с соединениями II–IX в присутствии ПИ и без него (образцы для исследования набухания и термических свойств) проводили по методике, аналогичной [11], предусматривающей медленный ступенчатый подъем температуры от комнатной до 120°C и использование двухкомпонентной инициирующей системы ДАК–циклогексилпероксидикарбонат (1 : 1). Кинетику радикальной сополимеризации MMA с соединениями II–IX в массе под действием ДАК в присутствии растворенного ПИ и без него исследовали с использованием дифференциального изотермического микрокалориметра ДАК-1-1а по методике [12]. Характеристическую конверсию начала автоускорения определяли как в работе [12].

Степень набухания образцов в толуоле анализировали гравиметрическим методом. Модуль сдвига G находили методом пенетрации сферическим индентором [13].

Теплостойкость полимеров оценивали термомеханическим 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 5град/мин.

Авторы выражают благодарность М.И. Бузину за ТГА полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Батурина А.А., Березин М.П., Курмаз С.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 4. С. 656.
2. Roshchupkin V.P., Kurmaz S.V. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 7. P. 30.
3. Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1795.
4. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
5. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Сапожников Д.А., Никифорова Г.Г., Бузин М.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1125.
6. Рошупкин В.П., Курмаз С.В. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 247.
7. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell. Univ. Press, 1953. P. 672.
8. Конструкционные свойства пластмасс / Под ред. Бэра Э. М.: Химия, 1967. С. 233.
9. Vygodskii Ya.S., Matieva A.M., Sakharova A.A., Sapozhnikov D.A., Volkova T.V. // High Perform. Polym. 2001. V. 13. № 1. P. 317.
10. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1225.
11. Vygodskii Ya.S., Sakharova A.A., Matieva A.M. // High Perform. Polym. 1999. V. 11. № 1. P. 379.
12. Выгодский Я.С., Волкова Т.В., Сахарова А.А., Матиева А.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 3. С. 572.
13. Hrouz I., Ilavsky M., Havlicek J., Dusek K. // Collect. Szech. Chem. Communs. 1978. V. 43. № 8. P. 1999.

Three-Dimensional Free-Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate with Diunsaturated Monomers in the Presence of an Aromatic Polyimide

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

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

Abstract—The three-dimensional free-radical copolymerization of MMA with diunsaturated comonomers of various natures in the absence and in the presence of 4 wt % aromatic polyimide ($\eta_{inh} = 0.38\text{--}1.02 \text{ dl/g}$) has been studied by isothermal calorimetry. It has been shown that, depending on the chemical nature of spacers separating double bonds of the comonomers, the kinetic curves of copolymerization may be divided into two groups one of which is characterized by an almost complete absence of stationary portions. It has been demonstrated that the effects of the polyimide on the initial rate of copolymerization and on the parameters of the gel effect depend on the nature of diunsaturated comonomers and the molecular mass of the aromatic polyimide. The swelling of the polymer systems under study in toluene has been investigated, and the parameters of their network structure have been estimated. The irreversible flow deformation of the MMA copolymers with diunsaturated comonomers does not manifest itself up to a temperature corresponding to the onset of degradation of the copolymers. The incorporation of polyimide units improves the thermal stability of the copolymers.