

**О СИНТЕЗЕ И СВОЙСТВАХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
С ДИМЕТАКРИЛАМИДОДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ**

И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева

За последние годы сильно возрос интерес к полимерным материалам, содержащим поперечные связи. Имеются указания о применении сополимера стирола с дивинилбензолом в электротехнической промышленности в качестве материала повышенной теплостойкости и стойкого к расщеплению [1]. Ряд работ посвящен изучению влияния поперечных связей на температуру стеклования винильных полимеров. Так, например, Лошек [2] изучал температуры стеклования сополимеров метилметакрилата с рядом гликольдиметакрилатов. Работами Черлсби [3], Ляутона [4] установлен эфект повышения теплостойкости вследствие образования поперечных связей при облучении полимеров источниками высокой энергии. Вопрос о влиянии поперечных связей на механические свойства винильных полимеров освещен в литературе недостаточно. Рутовским и Шур [5] описаны некоторые свойства сополимеров метилметакрилата с аллилметакрилатом. Были опубликованы данные об изучении физико-механических свойств сополимеров стирола с *m*-дивинилбензолом [6] и о влиянии спшивания на механические свойства сополимеров стирола и метилметакрилата [7, 8].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств сополимеров метилметакрилата с впервые синтезированным нами диметакриламидодиметиловым эфиrom [9]. Диметакриламидодиметиловый эфир, наряду с двойными связями, содержит также группу — CONH — одну из наиболее эффективных функциональных групп, обуславливающих значительное межмолекулярное взаимодействие, что характерно, например, для полиамидов.

Диметакриламидодиметиловый эфир представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 81—81,5°, легко растворимые в бензоле, этилацетате, метилметакрилате.

Полимер диметакриламидодиметилового эфира, полученный полимеризацией мономера в присутствии перекиси бензоила — твердый нерастворимый трехмерный стеклообразный продукт.

Для изучения влияния содержания поперечных связей на свойства полиметилметакрилата были получены сополимеры, содержащие до 15 мол. % диметакриламидодиметилового эфира, и изучены их механические свойства¹.

На рис. 1, а представлены результаты измерений прочности на разрыв в зависимости от содержания диметакриламидодиметилового эфира (амидоэфира). Из данных рис. 1, а видно, что прочность на разрыв увеличивается с введением в сополимер первых 4—5 мол. % амидоэфира. Максимальное увеличение прочности при содержании 4,5 мол. % амидоэфира составляет ~25% по отношению к исходной. На рис. 1, б приведены значения разрывного удлинения в зависимости от содержания амидоэфира.

¹ Изучение механических свойств полимеров проводилось в лаборатории Е. В. Кувшинского.

Из приведенных данных видно, что значения разрывного удлинения мало изменяются у сополимеров, содержащих до 4,5 мол. % амидоэфира. Увеличение содержания амидоэфира приводит к резкому падению удлинения.

На рис. 1, *a* представлены результаты измерений удельной ударной вязкости. Из этого рисунка видно, что с увеличением содержания амидоэфира удельная ударная вязкость растет, проходит через максимум и затем снижается. На рис. 1, *г* приведены значения модуля упругости, который практически не меняется.

Рис. 1. Влияние содержания диметакриламидодиметилового эфира в сополимерах с метилметакрилатом: *а* — на предел прочности на разрыв; *б* — на относительное удлинение; *в* — на удельную ударную вязкость; *г* — на модуль упругости. Температура испытаний 20°

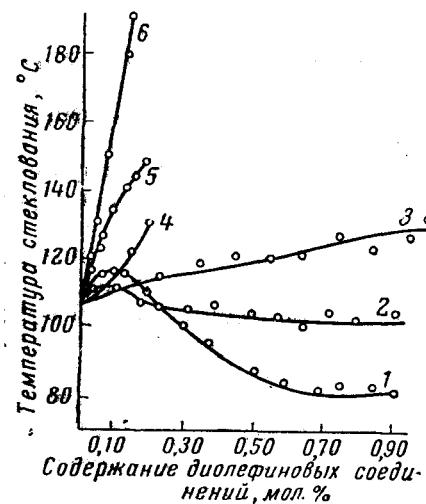
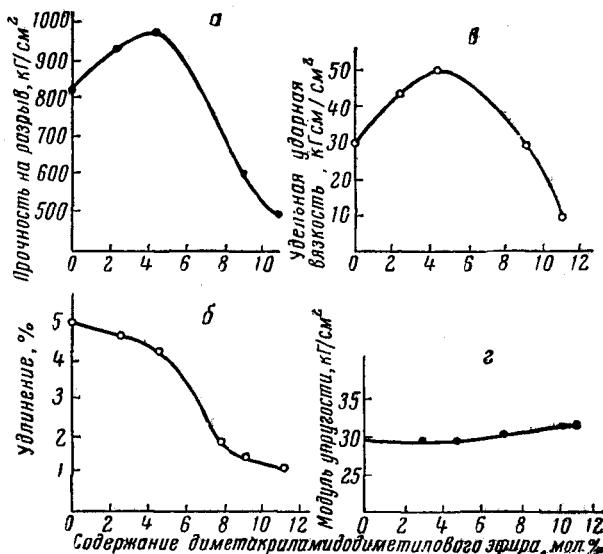


Рис. 2. Температура стеклования полиметилметакрилата в зависимости от содержания сшивющего агента

1 — декаметиленгликольдиметакрилат; 2 — этилбутилпропенидиолдиметакрилат; 3 — этиленгликольдиметакрилат; 4 — аллилметакрилат; 5 — диметилпропенидиолдиметакрилат; 6 — диметилакриламидодиметиловый эфир

Приведенные данные указывают на наличие оптимального содержания амидоэфира в сополимере, находящегося в пределах ~5 мол. %, при котором прочностные свойства сополимера улучшаются. Дальнейшее увеличение содержания амидоэфира приводит к ухудшению прочности.

На рис. 2 представлены результаты определений температуры стеклования сополимеров метилметакрилата, содержащих до 15 мол. % амидоэфира. На этом же рисунке (для сравнения) нанесены результаты опытов

Лошека [2] по изучению температуры стеклования сополимеров метилметакрилата с гликольдиметакрилатами и данные Рутовского и Шур [5] для сополимеров метилметакрилата с аллилметакрилатом. Приведенные результаты показывают, что для всех сополимеров вначале (с увеличением содержания диолефинового соединения) температура стеклования возрастает. Далее температура стеклования или проходит через максимум и затем снижается (кривые 1 и 2) или продолжает возрастать. Из данных рис. 2 видно, что значительное повышение температуры стеклования наблюдается для сополимеров с диметакрилатом (кривая 4), аллилметакрилатом и амидозифром.

Эффект повышения температуры стеклования, очевидно, зависит от влияния полярных групп $-\text{CONH}-$, увеличения меж- и внутримолекулярной ассоциации и жесткости макромолекулы [10].

Сопоставляя все полученные данные, можно видеть, что диметакриламидодиметиловый эфир является эффективным спивающим агентом, позволяющим улучшить прочностные свойства при его введении в количествах приблизительно до 5 мол. %.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Диметакриламидодиметиловый эфир получали нагреванием метилолметакриламида в дихлорэтане в присутствии соляной кислоты [9]. После очистки перекристаллизацией из бензола он имел т. пл. 80,5—81,5°. Метилметакрилат промывали 4%-ным раствором едкого натра, раствором бисульфита натрия, сушили хлористым кальцием и ректифицировали, применяя колонку с медной насадкой высотой 50 см, причем отбирали фракцию, кипящую при 56,5°/140 мм.

Полимеризация диметакриламидодиметилового эфира. 2 г диметакриламидодиметилового эфира нагревали при 80—130° в присутствии 0,1 вес. % перекиси бензоила в течение 68 час. Полученный полимер представлял собой твердый, нерастворимый и неплавкий продукт; d_4^{20} 1,2792.

Сополимеры метилметакрилата с диметакриламидодиметиловым эфиром. Смесь (20 г) метилметакрилата с содержанием диметакриламидодиметилового эфира 3, 4, 5, 7,5 и 15 мол. %, 0,2 вес. % перекиси бензоила заливали в стеклянные формы и полимеризовали при температуре от 50 до 130° в течение ~65 час.

Полученные образцы представляли собой бесцветные, нерастворимые в органических растворителях стеклообразные продукты, степень превращения составляла 97—98%.

Предварительную характеристику полимеров и сополимеров проводили на образцах, полученных полимеризацией в стеклянных ампулах объемом 3—4 мл. Ампулы заполняли диметакриламидодиметиловым эфиром или смесью его с метилметакрилатом и перекисью бензоила. Смесь охлаждали сухим льдом и продували очищенным от кислорода азотом. Полимеризацию в запаянных ампулах проводили при температурах от 50 до 120° с постепенным повышением температуры. По окончании нагревания у полученных образцов определяли температуру стеклования в приборе Марея [11] и степень превращения экстрагированием метиловым спиртом непрореагировавших мономеров из измельченной павески. Более детальную характеристику образцов сополимеров проводили на пластинках толщиной 4 мм, полученных полимеризацией в стеклянных формах. По окончании полимеризации у полученных образцов определяли температуру стеклования, прочность на разрыв, удлинение, модуль упругости и удельную ударную вязкость в приборе Динстадта.

В заключение выражаем благодарность профессору Е. В. Кувшинскому за проявленный интерес к работе и проведенные в его лаборатории испытания механических свойств.

Выводы

1. Синтезированы сополимеры метилметакрилата с диметакрилами-додиметиловым эфиром и изучены их механические свойства.

2. Показано наличие эффективной области использования процесса спивки при введении небольших (до 5 мол. %) количеств диолефинового мономера, в пределах которых происходит улучшение механических свойств сополимеров. Дальнейшее увеличение степени спивки приводит к снижению прочностных показателей при продолжающемся увеличении температуры стеклования.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Mertens, G. Kannebley, *Kunststoffe*, 47, 530, 1957.
2. S. Loshaek, *J. Polymer Sci.*, 15, 391, 1955.
3. A. Charlesby, *J. Polymer Sci.*, 10, 201, 1953.
4. E. J. Lawton, I. S. Walwit, A. M. Vieche, *Nature*, 172, 76, 1953.
5. Б. Н. Рутовский, А. М. Шур, *Хим. пром-сть*, 6, 1946.
6. R. Boundy, R. Boyer, S. Stoesser, *Styrene, its polymer, copolymers and derivatives*, N. Y., 1952, p. 725.
7. K. Thinus, H. Waller, *Plaste und Kautschuk*, 6, 322, 1959.
8. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, *Высокомолек. соед.*, 1, 1457, 1959.
9. И. А. Арбузова, С. Н. Ушаков, В. Н. Ефремова, С. А. Плоткина, И. К. Улезло, *Ж. общ. химии*, 28, 1266, 1958.
10. C. W. Bunn, *J. Polymer Sci.*, 16, 323, 1955.
11. А. И. Марей, *Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений*, М., 1952, стр. 274.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF METHYLMETHACRYLATE-DIMETHACRYLAMIDODIMETHYL ETHER COPOLYMERS

I. A. Arbuzova, V. N. Efremova, A. G. Eliseeva

Summary

Copolymers have been prepared of methylmethacrylate and the dimethacrylamido-dimethyl ether that had been synthesized by us for the first time. In order to investigate the influence of crosslinking copolymers containing up to 15 mole% dimethacrylamido-dimethyl ethers were produced and their properties investigated. It has been shown that the crosslinking reaction may be effectively made use of within a certain region of low (up to 5 mole%) additions of the diolefin comonomer, wherein there is an improvement in the mechanical properties of the copolymer. Further increase in crosslinking causes a fall in the strength characteristics, the glass transition temperature continuing to rise.