

УДК 66.095.26+678.675

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ  
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ. I*О. Я. Федотова, Н. М. Козырева*

До последнего времени в литературе почти не было сведений о сополимерах ненасыщенных полiamидов с винильными мономерами. В 1958 г. Михаил с сотрудниками [1] попытались провести сополимеризацию полiamida из этилендиамина и малеинового ангидрида с винильными мономерами. Однако в связи с тем, что необходимым условием сополимеризации этого типа является взаимная растворимость полимера и мономера, авторам не удалось провести сополимеризацию с винилацетатом и стиролом. Они получили трехмерные полимеры лишь с акрилонитрилом, которые предложили использовать в реакциях ионного обмена.

Синтезированные нами N-алкилированные ненасыщенные полiamиды хорошо растворяются в большинстве винильных мономеров, что создает возможность проведения сополимеризации с ними. Для этой цели был использован поли-3,3'-диметилдифенилметанфумар-N,N'-диэтиламид, а в качестве сополимеризуемого мономера — стирол, так как он доступен, хорошо совмещается с полiamидами указанного строения, и полимеры на его основе имеют высокие диэлектрические показатели. Полученные сополимеры имели незначительную усадку и высокую прочность.

Как известно, скорость сополимеризации определяется типом и концентрацией инициатора. Понижения температуры распада инициатора можно достигнуть созданием окислительно-восстановительной системы путем введения ускорителя. В связи с этим представляло интерес рассмотреть влияние концентрации инициатора и ускорителя на скорость сополимеризации, а также на физико-механические и прочие свойства образующихся сополимеров.

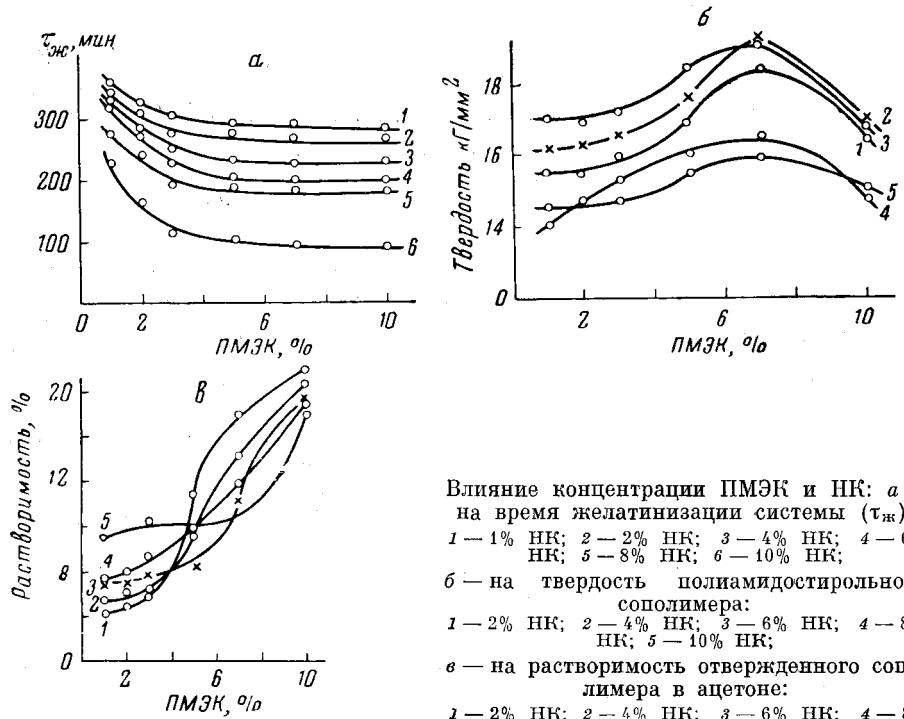
Изучение оптимальных условий отверждения было осуществлено нами на системе, в которой мономером, сополимеризующимся с N,N'-диэтилзамещенным полифумарамидом, был стирол (соотношение компонентов 1 : 2,36), инициатором — перекись метилэтилкетона (ПМЭК) (в виде 50%-ного раствора в диметилфталате) и ускорителем — нафтенат кобальта (НК) (в виде 10%-ного раствора в стироле). Выбор этой системы был подтвержден результатами ориентировочных опытов.

При сополимеризации в присутствии окислительно-восстановительной системы перекись бензоила — диметиланилин отверждение на холода полностью не проходило. Образцы были каучукоподобными с липкой поверхностью и имели очень большую усадку при отверждении на холода и особенно после нагревания.

При взаимодействии инициатора и ускорителя образуются свободные радикалы, которые инициируют спивание полимерных цепей путем раскрытия двойных связей. В результате сополимеризации стирола с полiamидом образуется сложная трехмерная структура.

Наряду с процессом сополимеризации может происходить гомополимеризация стирола, а также непосредственная спшивка цепей полиамида между собой. Основным направлением реакции является образование полиамидостирольного сополимера.

В присутствии ПМЭК и НК система полностью отверждалась при комнатной температуре в течение 2—3 недель. Отверждение можно ускорить нагреванием образцов при 120° в течение 4 час. Полнота отверждения сополимера изучалась нами по растворимости его в ацетоне и по изменению твердости образца.



Влияние концентрации ПМЭК и НК:  
 а — на время желатинизации системы ( $\tau_{ж}$ ):  
 1 — 1% НК; 2 — 2% НК; 3 — 4% НК; 4 — 6% НК;  
 5 — 8% НК; 6 — 10% НК;  
 б — на твердость полиамидостирольного сополимера:  
 1 — 2% НК; 2 — 4% НК; 3 — 6% НК; 4 — 8% НК;  
 5 — 10% НК;  
 в — на растворимость отверженного сополимера в ацетоне:  
 1 — 2% НК; 2 — 4% НК; 3 — 6% НК; 4 — 8% НК; 5 — 10% НК

Как видно из кривых (рисунок, а—в), время желатинизации, твердость по Бринеллю и растворимость в ацетоне изменялись в зависимости от концентрации инициатора и ускорителя. Из рисунка б, видно, что оптимальной концентрацией 50%-ного раствора ПМЭК и 8%-ного раствора НК является 7 и 4% соответственно. Время желатинизации системы зависит от количества добавляемого ускорителя и в меньшей степени от количества инициатора. Повышение концентрации инициатора выше 3% почти не влияет на время желатинизации, а увеличение количества ускорителя при одном и том же количестве инициатора (например, 3%) уменьшает время желатинизации от 300 до 100 мин. (рисунок, а).

Скорость желатинизации зависит главным образом от скорости образования поперечных связей, которая в свою очередь зависит от концентрации свободных радикалов, имеющихся в системе. Поскольку отверждение проходило при комнатной температуре, то концентрация свободных радикалов, образующихся в результате взаимодействия инициатора и ускорителя, в основном определялась концентрацией ускорителя, способствующего распаду перекиси, что подтверждается результатами, приведенными на рисунке, а.

Содержание растворимой части в сополимере определяли экстракцией термообработанного образца ацетоном в аппарате Сокслета в течение 12 час. При этом оказалось, что с увеличением концентрации инициатора увеличивается количество гомополимера, что объясняется образованием

большого числа активных центров, инициирующих реакцию гомополимеризации. Свойства отверженных полиамиодостирольных сополимеров (ПАСТ) таковы:

Твердость по Бринеллю, кГ/мм <sup>2</sup>	25—30
Удельная ударная вязкость, кГ·см/см <sup>2</sup>	7,2—8,0
Теплостойкость по Вика, °C	120
Предел прочности при изгибе, кГ/см <sup>2</sup>	600
Водопоглощение за 24 часа, %	0,098
Содержание растворимой части, %	4—6

Диэлектрические свойства стеклотекстолитов на основе ПАСТ выражаются следующими цифрами:

Удельное поверхностное сопротивление, ом	4,1 · 10 <sup>15</sup>
Удельное объемное сопротивление, ом·см	1,6 · 10 <sup>16</sup>
Тангенс угла диэлектрических потерь:	
при 50 Гц	0,0038
при 10 <sup>6</sup> Гц	0,0024
Диэлектрическая проницаемость	
при 50 Гц	2,9
при 10 <sup>6</sup> Гц	3,2
Пробивное напряжение, кВ/мм	22,1

П р и м е ч а н и е. Измерения проводили при 20° и относительной влажности 59%.

Образование минимального количества растворимой части в сополимере соответствует содержанию инициатора (ПМЭК) до 5% и ускорителя (НК) до 4%, однако при этом увеличивается продолжительность желатинизации (рисунок, в).

На основе полиамиодостирольного сополимера были изготовлены образцы стеклотекстолитов, свойства которых приведены выше. Из этих данных видно, что отверженный полиамиодостирольный сополимер (ПАСТ) обладает повышенной твердостью и теплостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Он может быть использован в качестве заливочной массы, а также как связующее для стеклопластиков.

Образцы стеклотекстолитов имели разрывное напряжение 1700—1740 кГ/см<sup>2</sup>.

### Выводы

- Изучена возможность сополимеризации ненасыщенного N-алкилированного полифумарамида с винильным мономерами и исследованы физико-механические свойства полученных сополимеров.
- Показана возможность применения полученных сополимеров в качестве связующего для стеклотекстолитов, имеющих хорошие прочностные и диэлектрические свойства.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
6 II 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- R. Mihail, S. Bittman, A. Rizla, J. Polymer Sci., **30**, 423, 1958.

### COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYAMIDES WITH VINYL MONOMERS. I

O. Ya. Fedotova, N. M. Kozyreva

#### Summary

Copolymerization of poly-3,3-dimethylidiphenylmethane fumar-N,N'-diethylamide with styrene in presence of peroxide of methyl ethyl ketone and cobalt naphtenate was studied.

The hardened copolymers possess hardness after Brinell 25—30 kg/mm<sup>2</sup>, heat resistance after Vikar 120° C and water adsorption 0,098%. On the basis of the copolymers the fiberglass reinforced resins with good dielectric properties and ultimate strength of 1700—1740 kg/sm<sup>2</sup> were obtained.