

УДК 66.095.26+678.01:54+678.13+678.675

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ  
СО СТИРОЛОМ\*

О. Я. Федотова, Хоанг Ким Тюнг, Н. М. Козырева,  
Г. С. Колесников

В предыдущем сообщении [1] были опубликованы сведения о получении отверженных сополимеров поли-3,3'-диметилдифенилметанфумар-N,N'-диэтиламида со стиролом в присутствии перекиси метилэтоксикетона и ускорителя (нафтената кобальта). Полученные сополимеры имели хорошие физико-механические и диэлектрические свойства. С целью установления зависимости свойств и выхода сополимера от величины молекулярного веса ненасыщенного полиамида работа по сополимеризации этой системы была продолжена на образцах полиамидов с различными молекулярными весами в присутствии дициклогексилипероксидикарбоната как инициатора. Было изучено влияние на результаты сополимеризации наличия инициатора, ускорителя, их количеств, а также соотношения полимер : мономер.

Для сополимеризации были использованы образцы полиамидов с удельной вязкостью 0,028, 0,09 и 0,27 (5 г в 1 л бензола, 20°).

Оказалось, что сополимеризация полифумарамидов с низким молекулярным весом ( $\eta_{ud} = 0,028$  и 0,09) со стиролом не имела места. Предполагая ингибирующее влияние концевых NRH-групп, концентрация которых в низкомолекулярном полиамиде составляла довольно ощутимую величину, мы попытались блокировать эти концевые группы путем реакции с фенилизоцианатом. Для связывания концевых NRH-групп было добавлено различное количество фенилизоцианата (от 100 до 300%, считая на NRH-группу). Реакцию проводили в 15%-ном растворе полиамида в безводном метиленхлориде или бензоле. При интенсивном перемешивании в раствор полиамида вносили различные количества фенилизоцианата и реакционную смесь нагревали. После окончания реакции растворитель и непрореагировавший фенилизоцианат отгоняли с водяным паром. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таким образом было установлено, что для получения полиамида с наиболее низким содержанием концевых NRH-групп необходим большой избыток фенилизоцианата.

С полиамидами, концевые группы которых были блокированы и которые обладали различными аминными числами, был проведен ряд опытов по сополимеризации со стиролом. Весовое соотношение полиамид : стирол было равно 68,5 : 31,5.

\* 2-е сообщение из серии «Сополимеризация ненасыщенных полиамидов с винильными мономерами».

Таблица 1  
Блокирование концевых групп полиамида

Навеска полиами- да, г	Навеска фенил- изоцианата		Темпера- тура реакции, °С	Время, часы	Аминное число	Условия проведения реакции
	г	% от NRH- групп				
15	2,22	100	40	6	37,4	В метилен- хлориде
5	1,48	200	40	6	3,99	
15	6,66	300	60	8	2,34	В бензоле

В качестве инициаторов использовали дициклогексилпероксидикарбонат и перекись бензоила, в качестве ускорителя — нафтенат кобальта (в виде 10%-ного раствора в стироле). Полиамиды с блокированными концевыми группами хорошо сополимеризуются со стиролом лишь в том случае, когда концентрация NRH-групп такова, что на их нейтрализацию расходуется не более 2—3 мг HCl/г полимера. Увеличение содержания NRH-групп приводит к ингибированию реакции сополимеризации. Изучение свойств полученного сополимера показало, что прочность и твердость его невысоки.

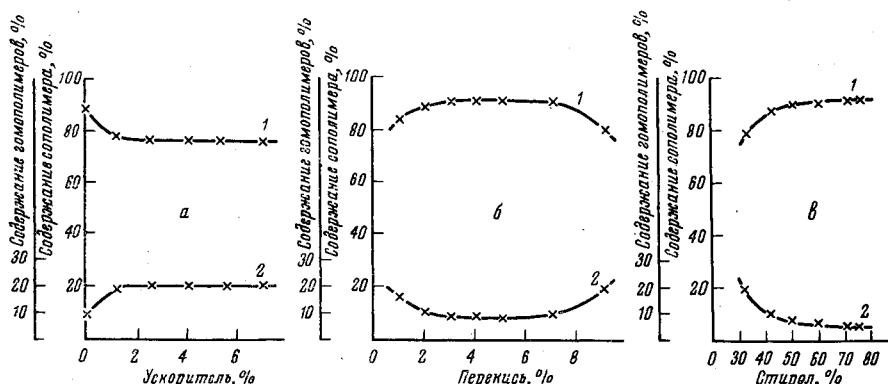


Рис. 1. Зависимость содержания сополимеров и гомополимеров: а — от количества ускорителя (нафтената кобальта) при 7%-ном содержании перекиси, б — от количества перекиси, в — от количества введенного стирола:

1 — содержание сополимера; %, 2 — содержание гомополимеров, %

Высокомолекулярный полиамид с удельной вязкостью 0,27 сополимеризуется со стиролом. Реакцию проводили, как и в предыдущих опытах, при весовом соотношении полиамида : стирол — 68,5 : 31,5. В качестве инициатора использовали дициклогексилпероксидикарбонат, а ускорителя — нафтенат кобальта и диметиланилин.

Для выявления оптимальных условий сополимеризации был проведен ряд опытов с различными количествами инициатора и ускорителя. Полученный сополимер представляет собой стеклообразную массу и обладает большой усадкой и малой адгезией к стеклу.

Интересно отметить то обстоятельство, что действие дициклогексилпероксидикарбоната, использованного нами в качестве инициатора, не активировалось добавкой ускорителя.

Как видно из рис. 1, а, содержание гомополимера и сополимера почти не зависит от добавок ускорителя при постоянном содержании инициатора, равном 7%. Слабое активирующее действие ускорителя подтверждается

также увеличением количества гомополимера при повышении содержания ускорителя. Применение диметиланилина в качестве ускорителя также не приводит к повышению скорости реакции.

Рассматривая зависимость содержания сополимера и гомополимеров в продуктах реакции от количества инициатора (рис. 1, б), можно сделать вывод, что оптимальное содержание инициатора равно 2—3%. К такому

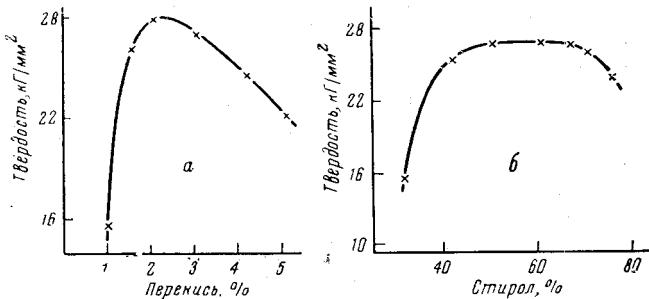


Рис. 2. Зависимость твердости сополимера: а — от количества перекиси, б — от количества введенного стирола

же выводу приводит рассмотрение результатов, приведенных на рис. 2, а, где наблюдалась наибольшая твердость сополимера при введении 2—3% перекиси.

При изучении влияния количества стирола, вводимого в реакцию сополимеризации, было показано, что с повышением содержания мономерного стирола в исходной смеси увеличивается количество образующегося сополимера и снижается содержание гомополимеров (рис. 1, б). Это явление можно связать с уменьшением вязкости реакционной массы, возможностью более полного вовлечения двойных связей полиамида в сополимеризацию (т. е. увеличением числа широчайших связей), а также с образованием более длинных полистирольных участков в связи с понижением скорости реакции обрыва в момент гелеобразования.

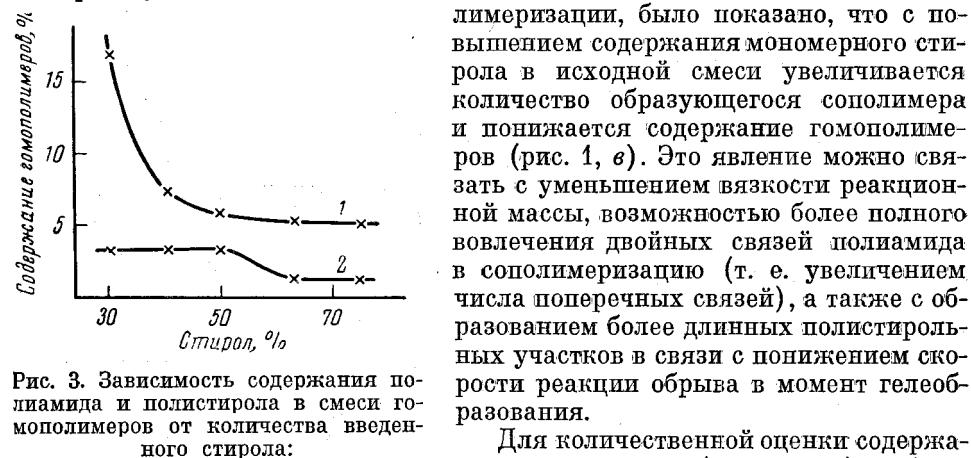


Рис. 3. Зависимость содержания полиамида и полистирола в смеси гомополимеров от количества введенного стирола:  
1 — содержание полистирола, %; 2 — содержание полиамида, %

по методу Дюма. Результаты анализа представлены ниже:

Образец	1	2	3	4	5	6	7
Сумма гомополимеров, %	20,1	10,72	9,17	7,92	7,25	6,15	5,87
Гомополиамид, %	3,23	3,37	3,34	—	1,35	—	1,26
Гомополистирол, %	16,87	7,35	5,83	—	5,85	—	4,61

Как видно из рис. 3, с увеличением (до определенного предела) количества стирола в сополимере снижается содержание гомополиамида. При увеличении содержания стирола выше 65% количество полиамида не изменяется. Этот оптимум подтверждается также определением твердости сополимера в зависимости от введенного стирола (рис. 2, б).

Для оценки термостойкости полученных сополимеров были определены потери в весе на дериватографе. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Потери в весе сополимеров при различных температурах

Сополи- мер *	Потери в весе (%) при					Т. раз- мягч., °C	Водопо- глощение за 24 ча- са, %	Твердость по Бри- неллю, кГ/мм
	100°	200°	300°	400°	500°			
A	0	5,4	28,5	55,8	74,9	200	—	—
Б	0	2,4	6,2	53,06	78,9	350	0,4	26,4
В	0	1,2	4,8	70,5	86,4	330	0,1	28,4

\* А — сополимер «блокированного» полиамида с 30,1% стирола, Б — сополимер высокомолекулярного полиамида с 50% стирола, В — сополимер высокомолекулярного полиамида с 71,5% стирола.

Проведенное термогравиметрическое исследование полученных сополимеров показало их термостойкость в пределах до 300°. Особенно хорошие результаты получены для сополимера, содержащего 70% стирола.

Полиамидостирольный сополимер может быть использован для изготовления стеклотекстолита. Если образцы сополимеров на основе низкомолекулярного ненасыщенного полиамида не имеют достаточной прочности, то сополимеры полиамида с удельной вязкостью 0,27 достаточно прочны и могут найти практическое применение.

### Выходы

1. Показано, что концевые NRH-группы в ненасыщенном полиамиде оказывают ингибирующее действие на сополимеризацию его со стиролом.
2. Показано, что уменьшение содержания концевых NRH-групп может быть осуществлено реакцией с большим избытком фенилизоцианата.
3. Установлено, что прочность и твердость сополимеров ненасыщенных полиамидов со стиролом зависит от молекулярного веса исходного полиамида.
4. Лучшими свойствами и меньшим содержанием гомополимеров обладают сополимеры с 66—70%-ным содержанием стирола.
5. На основе синтезированных сополимеров возможно получение стеклопластиков и заливочных масс.

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

Поступила в редакцию  
15 IV 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Высокомолек. соед., 8, 31, 1966.

### COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYAMIDES WITH STYRENE

*O. Ya. Fedotova, Hoang Kim Tung, N. M. Kozyreva,  
H. S. Kolesnikov*

### Summary

It was studied copolymerization of poly-3,3'-dimethyldiphenylmethanfumar-N,N'-diethylamide of different molecular weight with styrene in presence of dicyclohexylperoxidicarbonate and accelerators (cobalt naphtenate and dimethylaniline). Terminal NRH-groups in polyamide inhibit copolymerization at concentration higher than one corresponding to the expenditure of HCl of 2—3 mg/g required to their neutralization. The copolymers strength and hardness strongly depend on molecular weight of the initial polyamide and on the quantity of introduced styrene.