

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАМИДОВ С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

**О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Р. И. Граматикати,
Г. С. Колесников**

Отверждение ненасыщенных полимеров сополимеризацией с ненасыщенными соединениями является особым случаем трехмерной сополимеризации. Сополимеры такого типа обладают специфическими свойствами и могут быть использованы как связующие, уплотняющие материалы и пр. Ранее [1, 2] нами были описаны сополимеры пространственного строения из N-алкилированных полифумарамидов и стирола, которые обладали

Таблица 1
Структурирование поли-3,3'-
диметилдифенилметанфумар-
N,N-диэтиламида при различных
температурах
(Количество ЦГПК — 3 вес. %,
полиамида — 0,472 г)

Температура реакции, °С	Выход «сшитого» полиамида	
	г	%
25	0,000	0,00
40	0,0048	1,00
60	0,1634	34,6
80	0,2676	56,3
120	0,2916	61,7

хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами. В данной работе исследовались сополимеры поли-3,3'-диметилдифенилметанфумар-*N*-, *N'*-диэтиламида и акрилонитрила. В качестве инициатора применяли дициклогексилпероксидикарбонат. Сополимеризацию проводили в среде мономера (в блоке) и в растворе в диметилформамиде.

Прежде чем приступить к изучению сополимеризации исходных компонентов, мы исследовали возможность их гомополимеризации в данных условиях.

Как показали наши наблюдения (табл. 1), раскрытия двойных связей в полифумарамиде при 25° не происходило, при 40 и 60° получали незначительное

количество структурированного продукта, и лишь при 120° выход трехмерного полимера составлял приблизительно 62%.

Акрилонитрил хорошо полимеризовался при низких температурах (20—25°) в присутствии 1—3% дициклогексилпероксидикарбоната (ЦГПК). Ввиду того, что реакцию сополимеризации проводили при 25°, можно считать, что кроме процесса сополимеризации могла происходить только гомополимеризация акрилонитрила.

Как известно, на ход сополимеризации и выход сополимера при данной температуре оказывают влияние различные факторы; поэтому нами было выяснено влияние продолжительности реакции, соотношения компонентов и концентрации инициатора на выход и состав сополимера.

При увеличении продолжительности реакции сополимеризации в растворителе и в блоке выход сополимера возрастал, достигая постоянного значения на третий сутки. Скорость реакции в блоке в начале выше, чем в конце вследствие высокой концентрации мономеров; при полимеризации в растворе с увеличением продолжительности реакции плотность геля, образующегося в растворителе, нарастала постепенно и выход сополимера увеличивался монотонно (рис. 1, а).

За это время (трое суток) сополимеризация в блоке приводит к образованию твердого сополимера, а в растворителе — плотного геля. Было найдено, что наибольший выход сополимера получается при весовом соотношении акрилонитрила к полиамиду 65 : 35 (рис. 1, б), что обусловливается изменением вязкости системы. При изменении содержания акрилонитрила от 65 до 50 вес. % вязкость системы возрастает и скорость сополимеризации понижается.

С увеличением содержания акрилонитрила до 65 вес.% вязкость реакционной смеси уменьшается, что создает возможность более полного вовлечения в сополимеризацию двойных связей полиамида. При дальнейшем увеличении содержания акрилонитрила концентрация полиамида становится очень малой, что приводит к уменьшению скорости сополимеризации и возрастанию скорости гомополимеризации акрилонитрила.

Количество перекиси, добавляемое в систему, также влияло на процесс сополимеризации и выход сополимера.

Наибольший выход сополимера был получен в блоке в присутствии 1 вес.% ЦГПК и в растворителе — 3 вес.% ЦГПК (рис. 1, в).

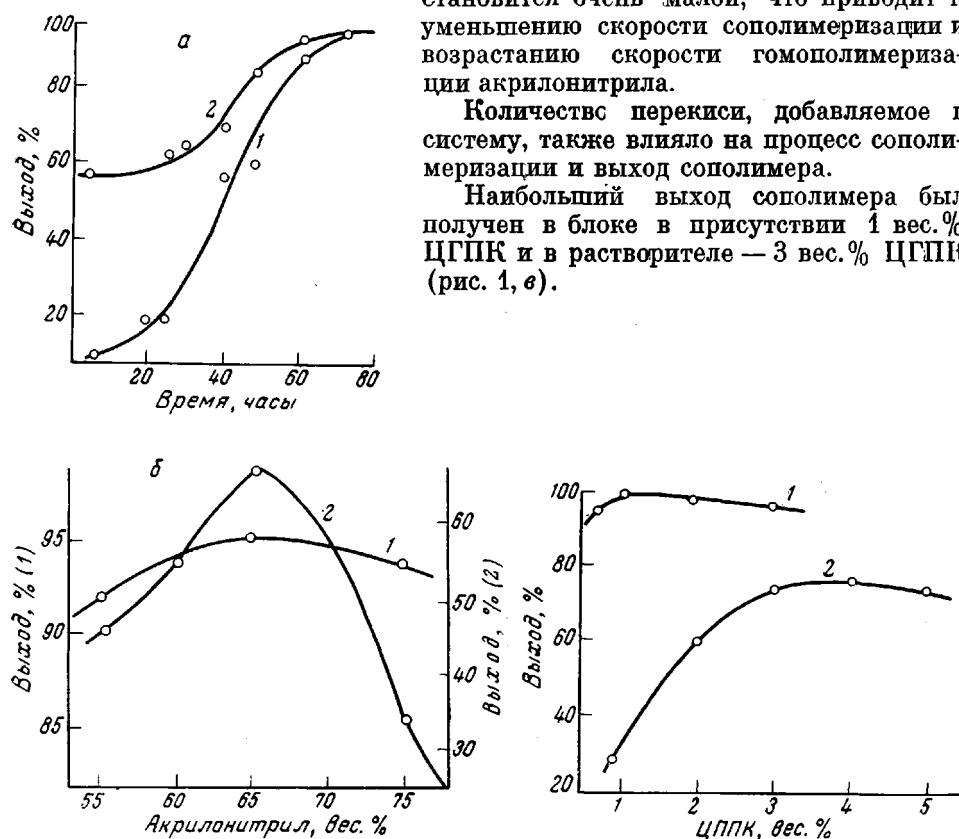


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера: а — от продолжительности реакции; б — от концентрации акрилонитрила; в — от концентрации ЦГПК:
1 — при полимеризации в блоке; 2 — при полимеризации в растворе в диметилформамиде

Сopolимеры полифумарамида с акрилонитрилом обладают лучшими физико-механическими свойствами (особенно прочностными) по сравнению с ранее полученным полиамидостирольным сополимером. Сравнительные свойства сополимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2
Свойства трехмерных сополимеров поли-3,3'-диметилдифенилметанфумар-
N,N'-диэтиламида с акрилонитрилом (ПААН) и стиролом (ПАСТ)

Свойство	ПААН *	ПАСТ **
Твердость по Бринеллю, кГ/мм ²	20	25—30
Теплостойкость по Вика, °С	145—155	120
Предел прочности при изгибе, кГ/см ²	1300—1400	600
Удельная ударная вязкость, кДж·см/см ²	27—34	7,2—8
Модуль упругости, кГ/мм ²	3,3—3,8·10 ⁴	—
Предел прочности при сжатии, кГ/см ²	1200—1400	—
Водонглощение за 24 часа, %	0,09	0,1
Содержание растворимой частицы, %	5—6	4—6

* Весовое соотношение полиамид : акрилонитрил = 35 : 65, ЦГПК — 1 вес.%.

** Весовое соотношение полизимид : стирол = 30 : 70, 7% перекиси метилэтоксилкетона и 4% нафтената кобальта.

Термомеханические исследования полученных сополимеров показали, что они обладают высокими обратимыми деформациями при 160—200° (рис. 2).

Для оценки термостойкости сополимера ПААН были определены потери в весе при различных температурах на дериватографе. Проведенные

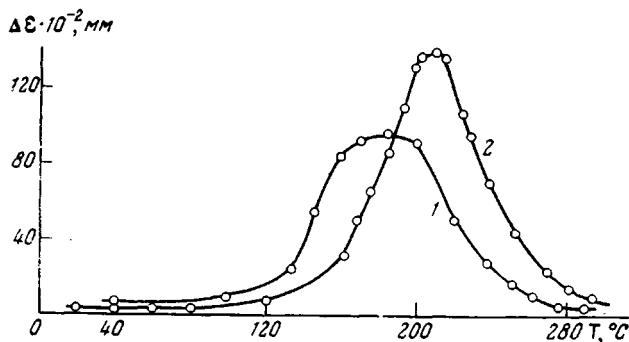


Рис. 2. Термомеханические свойства:
1 — блочного сополимера, 2 — сополимера, полученного
в диметилформамиде

термогравиметрические исследования сополимеров показали их термостойкость в пределе до 300° (табл. 3). Потери в весе при 300° составили всего 0,1%.

Образцы сополимера ПААН, полученные блочным методом, были испытаны на химическую стойкость к концентрированным азотной, серной

Г а б л и ц а 3

Потери веса ПААН и ПАСТ

Сополи- мер	Потери в весе (%) при				
	100°	200°	300°	400°	500°
ПААН	0	0	0,1	17,5	37,5
ПАСТ	0	1,2	4,8	70,5	86,4

Т а б л и ц а 4

Химическая стойкость ПААН

Среда	Привес образцов (%) через (часы)					Внешний вид
	3	8	24	30	96	
HNO_3	98%-ная	0,23	0,41	0,97	1,32	—
	10%-ная	0,05	0,08	0,24	0,24	—
H_2SO_4	конц.	4,53	7,74	11,6	13,5	17,9
	10%-ная	0,03	0,04	0,06	0,11	0,27
HCl	конц.	0,05	0,14	0,24	0,38	4,4
	10%-ная	0,02	0,06	0,09	0,11	0,16
КОН	конц.	0,04	0,06	0,08	0,09	0,09
	10%-ная	0,03	0,03	0,05	0,06	0,07

и соляной кислотам, концентрированной щелочи (КОН), а также к разбавленным (10%-ным) растворам этих же реагентов. Как видно из табл. 4, сополимер ПААН имеет высокую стойкость к агрессивным средам (исключение составляет конц. H_2SO_4).

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В работе использовали поли-3,3'-диметилдифенилметанфумар- N,N' -диэтиламида с молекулярным весом 22 000, полученный методом межфазной поликонденсации по методике, описанной ранее [1]. Акрилонитрил много-кратно обрабатывали 10%-ным водным раствором щелочного калия, затем тщательно промывали дистиллированной водой, сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли при атмосферном давлении. Фракция, соответствующая акрилонитрилу, отбиралась при 76°/745 мм. Содержание азота по данным микроанализа 26,2%, вычислено 26,4%.

Диметилформамид кипятили с P_2O_5 в течение 3—4 час., после чего перегоняли в вакууме, т. кип. 50°/12 мм.

Дициклогексилпероксидикарбонат (ЦГПК) осаждали из ацетона водой, промывали метанолом, сушили в вакуум-экскаторе над $CaCl_2$. Чистота продукта составляла 99,8%.

Получение сополимеров. Сополимеризацию полифумарамида с акрилонитрилом в блоке проводили по методике, описанной ранее [3]; при сополимеризации в растворителе полiamид и акрилонитрил растворяли в диметилформамиде и добавляли ЦГПК. Реакционные пробирки с раствором помещали в термостат. По истечении определенного промежутка времени гелеобразный сополимер отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали диметилформамидом, подсушивали и экстрагировали диметилформамидом 20 час. Выход сополимера определяли после экстракции.

Исследование сополимеров. Для определения физико-механических свойств использовали бруски размером 120 × 10 × 15 мм в стандартных условиях. Термомеханические кривые снимали на приборе Журкова при нагрузке 1 кг/см².

Выводы

1. Изучена сополимеризация поли-3,3'-диметилдифенилметан-фумар- N,N' -диэтиламида с акрилонитрилом в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната.

2. Найдены условия получения сополимеров с максимальным выходом и лучшими физико-механическими свойствами.

3. Показано, что сополимеры ПААН имеют высокие упругие деформации при повышенных температурах, обладают термостойкостью в пределах до 300° и хорошей химической стойкостью в концентрированных щелочах и разбавленных кислотах.

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

Поступила в редакцию
23 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

- О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. М. Козырева, Высокомолек. соед., 5, 363, 1963.
- О. Я. Федотова, Хоанг Ким Тунг, Н. М. Козырева, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 8, 536, 1966.
- О. Я. Федотова, Н. М. Козырева, Высокомолек. соед., 8, 31, 1966.

УДК 541.64:678.675

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО СИНТЕЗА ПОЛИАМИДОВ В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

В. З. Никонов, Л. Б. Соколов

Поликонденсация в двухфазных системах может протекать в кинетической или диффузационной области (эмulsionный и межфазный варианты процесса) в зависимости от условий проведения процесса и природы мономеров [1].

Однако, несмотря на то, что диффузионный механизм межфазного варианта поликонденсации принимается рядом авторов [1, 2], количеств-