

3. Гомозаряд электретов из ПММА является свободным зарядом, образованным в результате локальных пробоев воздушного промежутка электрет-электроды при поляризации, а разрушение гомозаряда при деполяризации происходит путем максвелловой релаксации во внутреннем поле электрета.

Московский институт электронного  
машиностроения

Поступила в редакцию  
19 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. G e m a n t, Phil. Mag., 20, 929, 1935; El. Eng., 68, 644, 1949.
2. B. G r o s s, J. Chem. Phys., 17, 866, 1949.
3. B. G r o s s, Brit. J. Appl. Phys., 1, 259, 1950.
4. W. B a l d u s, Z. angew. Phys., 6, 11, 481, 1954.
5. G. G. W i s e m a n, G. F e a s t e r, J. Chem. Phys., 26, 521, 1957.
6. J. C a l k e r, L. L i n d e, Z. Phys., 155, 413, 1959.
7. Н. П. Б о г о р о д и ц к и й, Д. А. Т а и р о в а, В. В. С о р о к и й, Физика твердого тела, 6, 2301, 1964; Н. П. Б о г о р о д и ц к и й, В. Н. Р у д а к о в, Д. А. Т а и р о в а, Физика твердого тела, 7, 659, 1965.
8. А. Н. Г у б к и н, Ж. техн. физ., 27, 1954, 1957.
9. M. M. R e g l m a n, J. Electrochem. Technol., 6, 95, 1968.
10. А. Н. Г у б к и н, В. С. М и т р о н и н а, В. Ф. С е р г и е н к о, М. И. С у б б о т и н, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 4, 113; А. Н. Г у б к и н, Е. А. М ильшина, Физика твердого тела, 3, 3376, 1961.
11. А. Н. Г у б к и н, В. А. О г л о б и н, Высокомолек. соед., B11, 154, 1969.
12. А. Н. Г у б к и н, Электреты, Изд-во АН ССР, 1961.

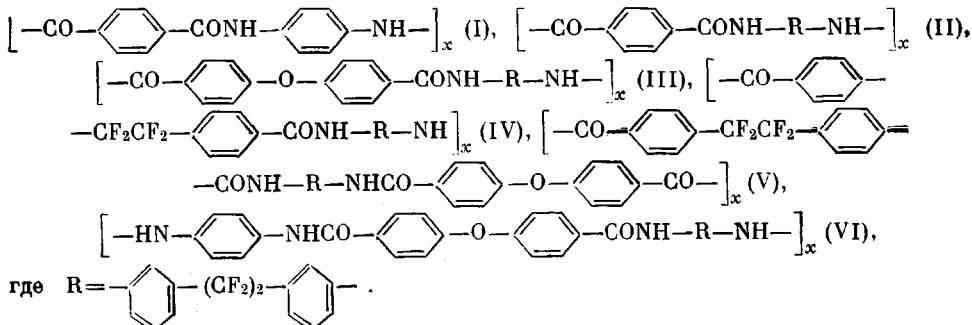
УДК 541.64 : 542.954

#### ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМИДЫ

*Б. Ф. Маличенко, В. В. Серикова, Л. Л. Червяцова.  
А. А. Качан, Г. И. Мотрюк*

Фторсодержащие полиамиды мало изучены. Алифатические полиамиды никаких преимуществ перед их нефтормированными аналогами не имеют [1]. Атомы фтора уменьшают термическую устойчивость ароматических кислот [2], поэтому такие мономеры использовать для получения полиамидов нецелесообразно. Одиночные атомы фтора в молекуле ароматического диамина мало изменяют свойства полиамидов [3]. Из тетрафтор-*m*-фенилендиамина [4] или октафторбензидина [5] образуются низкомолекулярные полиамиды с малой термической и химической устойчивостью.

Интересно было синтезировать и исследовать свойства полиамидов из ароматических диаминов, у которых фенильные ядра связаны с двумя дифторметиленовыми группами. В качестве диамина мы использовали 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*m,m'*-диамин. Ниже приведены структурные звенья синтезированных полиамидов



Для сравнения был получен один из самых термостойких ароматических полиамидов — I. Синтезированы также смешанные полиамиды V и VI.

## Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Дихлорангидриды терефталевой [6], дифенилоксид-*n,n'*-дикарбоновой [7] и 1,2-дифенил-1,2,2-тетрафторэтан-*n,n'*-дикарбоновой кислот получали описанными методами [8], очищали перегонкой в вакууме или кристаллизацией и применяли вещества с т. пл. 80, 89 и 150—151° соответственно, что отвечает литературным данным. 1,2-Дифенил-1,2,2-тетрафторэтан-*m,m'*-диамин применяли с т. пл. 136—137°, что соответствует литературным данным [9]. *n*-Фенилендиамин очищали перегонкой в вакууме; т. пл. 147°. Хлороформ и триэтиламин очищали и обезвоживали обычными методами.

**Синтез полiamидов.** К раствору 0,01 моля диамина (или смеси диаминов) и 0,02 моля триэтиламина в 60 мл хлороформа при перемешивании и при 7—12° в один прием прибавляли раствор 0,01 моля дихлорангидрида кислоты (или смеси дихлорангидридов кислот) в 60 мл хлороформа и перемешивали при комнатной температуре 0,5 часа. Осадок отфильтровывали, промывали водой до отсутствия ионов хлора в фильтрате и сушили в вакууме до постоянного веса. Низкомолекулярные примеси экстрагировали ацетоном или спиртом. Свойства полимеров приведены в табл. 1 и 2. Строение всех полiamидов подтверждено данными элементарного анализа на азот и фтор. Температуры плавления полiamидов определяли в запаянных капиллярах, приведенную вязкость — в 96%-ной серной кислоте при 30°. Гидролитическую устойчивость (потеря веса после кипячения навески полимера с 20-кратным количеством 10%-ного водного едкого натра или 10%-ной водной серной кислоты в течение 6 час.) определяли весовым методом. Термодеструкцию и термоокислительную деструкцию исследовали при скорости подъема температуры 3 град/мин для навесок полимера 30 мг. При этой же скорости нагревания определяли и газовыделение полимеров. Результаты исследований приведены на рисунке.

### Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены некоторые характеристики полiamидов, полученных в одинаковых условиях. Температуры плавления полiamидов зависят от строения дикарбоновой кислоты и диамина. Применение фторсодержащего диамина приводит к понижению температуры плавления полiamida (полимеры I и II). Замена терефталевой кислоты кислотами, содержащими эфирную связь или дифторметиленовые группы, также приводит к понижению температуры плавления полiamидов (полимеры II, III и IV).

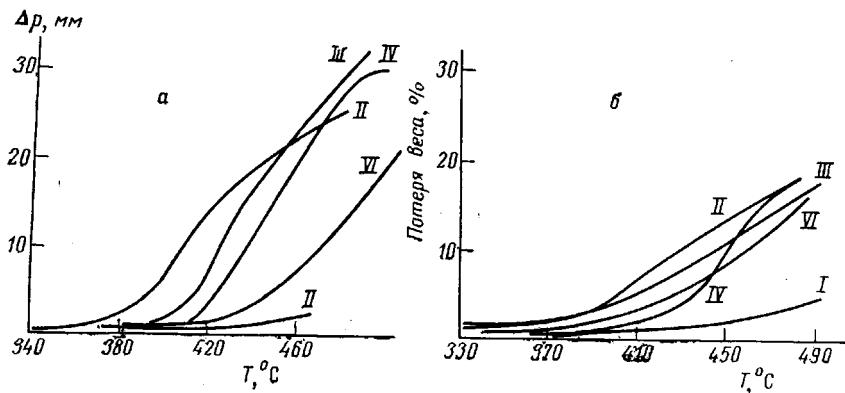
Таблица 1  
Свойства полiamидов

Полиамид	Выход, %	Т. пл., °C	<sup>7</sup> прив	Потеря веса (%) при воздействии	
				10%-ного NaOH	10%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
I	81,8	570	0,34	1,7	3,5
II	81,7	520 (разл.)	0,32	5,8	3,9
III	72,3	370 (разл.)	0,16	3,4	5,5
IV	71,5	380 (разл.)	0,28	1,6	1,8
V	72,8	370	0,2	2,8	3,3
VI	74,5	570	0,29	2,8	1,8

Таблица 2

### Зависимость потери веса полiamидов от температуры при термоокислительной деструкции

Полиамид	Начало деструкции, °C	Потеря веса (%) при T, °C				
		300	350	400	450	490
I	150	6	8	10	20	42
II	150	5	7	12	26	50
III	160	4	8	12	23	40
IV	140	7	8	10	20	30
V	150	9	10	12	23	34
VI	240	2	4	7	14	30



Зависимость газовыделения (а) и потери в весе (б) полиамидов I—IV, VI от температуры

Введение атомов фтора в звено диамина и дикарбоновой кислоты одновременно повышает растворимость полиамида IV. Полиамид VI, полученный из смеси диаминов, плавится при более высокой температуре, чем полимер V, синтезированный из смеси дикарбоновых кислот.

Устойчивость к гидролизу для всех полученных полиамидов достаточно высока. Потеря веса после гидролиза колеблется от 1 до 5,8%. Заметное повышение гидролитической устойчивости наблюдается у полиамида IV, у которого атомы фтора введены одновременно в молекулы дикарбоновой кислоты и диамина. При этом устойчивость в кислой или щелочной среде практически одинакова и составляет 1,6—1,8%. Следовательно, в данном случае существенную роль играют не индуктивные влияния фторированных заместителей на амидные группы, а повышение гидрофобности макропептидной цепи полимера, вызванное присутствием фторированных заместителей. Аналогичное явление было обнаружено при исследовании гидролитической устойчивости фторсодержащих полиуретанов [10].

Представляло интерес исследовать термическую устойчивость полиамидов I—VI в вакууме и в присутствии кислорода воздуха. Недавно было показано [5, 11], что полиамиды из 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтан-*n*,*n'*-дикарбоновой кислоты и *n*-или *m*-фенилендиаминов по сравнению с другими ароматическими полиамидами мало устойчивы к нагреванию в вакууме, но устойчивы в условиях термоокислительной деструкции. Интересно было выяснить, какое влияние на термостойкость окажут атомы фтора, находящиеся в алифатической цепи диамина. На рисунке приведены данные о величине газовыделения и потере веса для полиамидов I—VI в вакууме.

Газовыделение полиамидов I—VI в области температур 420° уменьшается в последовательности II > III > IV > VI > I.

На рисунке приведены данные о потере веса полиамидами I—VI в зависимости от температуры. При температуре 430° потеря веса полиамидами уменьшается в порядке II > III > VI > IV > I.

Таким образом, введение в цепь полиамидов алифатических групп приводит к уменьшению термостойкости полиамидов в вакууме. При этом место введения атомов фтора (дикарбоновая кислота или диамин) существенной роли не играет. Термостойкость полиамидов не превышает термостойкости 1,2-дифенил-1,1,2,2-тетрафторэтана, для которого найдена температура разложения 440° [12].

Результаты исследования термоокислительной деструкции полиамидов I—VI приведены в табл. 2. При 490° термоустойчивость полиамидов уменьшается в последовательности VI = IV > V > III > I > II.

### Выходы

Синтезированы жирноароматические фторсодержащие полиамиды, у которых атомы фтора находятся в алифатических заместителях, и показано,

что присутствие фторированных заместителей повышает растворимость полиамидов, их устойчивость к гидролизу и в некоторых случаях к термоокислительной деструкции.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
19 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Муромова, Т. В. Демидова, Г. Б. Овакимян, Высокомолек. соед., 6, 1145, 1964.
2. А. К. Петров, Б. В. Макаров, Г. Г. Якобсон, Докл. АН СССР, 179, 356, 1968.
3. Пат. США 3349062, 1967; РЖХим., 1969, 5C404.
4. Б. Ф. Маличенко, З. С. Приходько, Н. Н. Семенихина, Высокомолек. соед., А13, 966, 1971.
5. Б. Ф. Маличенко, Л. Ш. Чагелишвили, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Г. И. Белоконева, Г. П. Татауров, Высокомолек. соед., А13, 809, 1971.
6. Б. Ф. Маличенко, Ж. прикл. химии, 40, 1385, 1967.
7. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 166, 356, 1966.
8. Л. М. Ягупольский, Б. Ф. Маличенко, Ж. общ. химии, 32, 3035, 1962.
9. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая. Ж. общ. химии, 35, 1612, 1965.
10. Б. Ф. Маличенко, Н. А. Комарова, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., Б11, 566, 1969.
11. Г. С. Колесников, О. Я. Федорова, Г. С. Матвелашили, Е. В. Гудалюк, Высокомолек. соед., А12, 528, 1970.
12. J. B. Johns, E. A. McErlhill, J. O. Smith, J. Chem. Engng Data, 7, 277, 1962.

УДК 541.64 : 547.538.141

#### ЭМУЛЬСИОННАЯ РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕДАТЧИКА ЦЕПИ

*В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, В. Л. Карпов*

Одним из важных вопросов в теории эмульсионной полимеризации является вопрос о вероятности выхода низкомолекулярного радикала из латексной частицы. Выход свободного радикала, образующегося в реакции передачи на мономер в процессе эмульсионной полимеризации хлористого винила, показан в работах [1, 2]. Предположение о выходе из латексной частицы свободных радикалов, образующихся при реакции передачи на мономер в импульсной фото- и радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации стирола, высказано Щульцем и Роматовским [3] и Хюммелем с сотр. [4]. Основанием для такого предположения послужило быстрое прекращение реакции пост-полимеризации, наблюдавшееся в их экспериментах.

Однако, как показано нами в [5], в случае радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации стирола выход свободных радикалов из частицы в объем вследствие передачи на мономер либо не имеет места, либо не оказывается в заметной мере на скорости реакции до исчерпания свободного мономера и не препятствует протеканию реакции до полного исчезновения мономера. Возможной причиной быстрого прекращения реакции пост-полимеризации в работе [3] была реакция передачи на фотосенсибилизатор, а в работе [4] — реакция передачи и обрыва на примесях, оставшихся в системе при незначительных дозах облучения в их экспериментах.