

ТЕРМОСТОЙКИЕ СОПОЛИМЕРЫ МОНО-*N*-ЗАМЕЩЕННЫХ  
 АМИДОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С  
 В-ТРИ-*n*-БУТИЛБОРАЗОЛОМ

К. Н. КАРАДЖЯН и Г. А. КАЗАРЯН

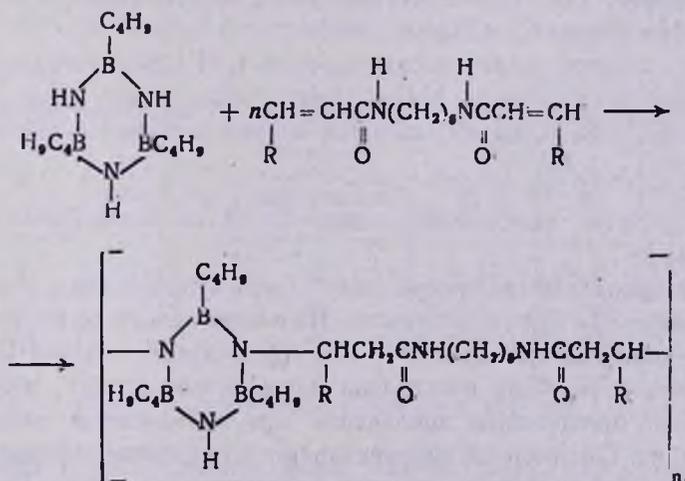
Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных  
 клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 13 X 1975

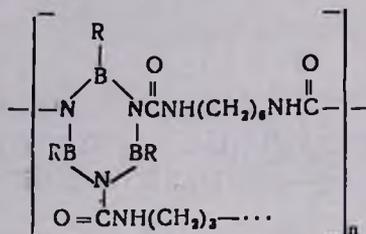
Получен ряд поли[гексаметиленди-*N,N'*-(алкиленамидо)-В-три-*n*-бутилбозолилен]ов полиприсоединением В-три-*n*-бутилбозола к моно-*N*-замещенным амидам непредельных карбоновых кислот. Изучены некоторые физико-химические свойства полученных полимеров. На основе поли[гексаметиленди-*N,N'*(фенилэтиленамидо)-В-три-*n*-бутилбозолилен]а получена термостойкая клеевая композиция.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

С целью получения термостойких полимеров, содержащих в основной цепи бозазольные циклы и амидные группировки, нами проведено полиприсоединение замещенных бозазолов к моно-*N*-замещенным амидам непредельных карбоновых кислот. Данные об этой реакции в литературе практически отсутствуют, хотя можно предположить, что она должна протекать по обычной, характерной для непредельных соединений, схеме с присоединением водорода при азоте к β-углероду двойной связи моно-*N*-замещенного амида.



Коршак с сотр. [1, 2] провели сополимеризацию некоторых боразолов с изоцианатами, получив при этом желатинообразные массы, твердеющие на воздухе.



Эти вещества имеют высокие термомеханические показатели, но не пригодны для применения из-за повышенной хрупкости. Можно было надеяться, что при введении в цепь углеродного мостика  $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-$

физико-механические показатели соединений улучшатся.

Нами осуществлено полиприсоединение В-три-*n*-бутилбаразола к гексаметиленди-*N,N'*-акрил-, гексаметиленди-*N,N'*-кротон- и гексаметиленди-*N,N'*-цицинамидам. Реакции идут без иницирования с количественным выходом. Единственными продуктами являются соответственно поли[гексаметиленди-*N,N'*-(этиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен] (I), поли[гексаметиленди-*N,N'*-(пропиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен] (II) и поли[гексаметиленди-*N,N'*-(фенилэтиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен].

В ИК спектре поли[гексаметиленди-*N,N'*-(этиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен]а, снятом в нуйоле на приборе UR-20, имеется полоса поглощения при  $1382 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям связи В-*N* в боразольном цикле, в ИК спектре поли[гексаметиленди-*N,N'*-(пропиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен]а—полоса поглощения при  $1457 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям связи С-Н в группе С-СН<sub>3</sub>.

В ИК спектре поли[гексаметиленди-*N,N'*-(фенилэтиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен]а, кроме характерных полос поглощения для В-*N*; В-*N*; —*N*—С-групп, имеется полоса в области  $705 \text{ см}^{-1}$ , при-

$$\begin{array}{ccc} | & | & || \\ \text{H} & \text{H} & \text{O} \end{array}$$

сущая валентным колебаниям связи С-Н в монозамещенном бензольном ядре.

Синтезированные полимеры могут быть использованы в разных областях химической промышленности. На основе одного из полученных полимеров—поли[гексаметиленди-*N,N'*-(фенилэтиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен]а, была составлена клеевая композиция, обеспечивающая высокие прочностные показатели при повышенных температурах эксплуатации. Полимер хорошо растирают с эпоксикремнийорганической смолой и перемешивают до полного растворения в смоле. Полученную однородную вязкую массу наносят на металлические пластинки, две

из них соединяют внахлестку шириной в 10—15 мм и выдерживают в термошкафу при 200° 2,5 часа. Через сутки охлажденные образцы испытывают на сдвиг (табл. 1).

Таблица 1  
Зависимость предела прочности клеевого шва при сдвиге от температуры

Наименование	Компоненты	Склеиваемый материал	Предел прочности при сдвиге, кг/см <sup>2</sup>		
			20°	100°	200°
Композиция I	1. Эпоксикремнийорганическая смола 2. Сополимер III	Ст. 3	106	82	78
K-400 (3)	1. Эпоксикремнийорганическая смола 2. Низкомолекулярный полиамид 3. Наполнитель	Ст. 3	100	—	25

Как видно из табл. 1, прочность клеевого шва при сдвига в интервале 100—200° практически не меняется и намного превышает прочность известного эпоксикремнийорганического клея K-400.

#### Экспериментальная часть

*Полиприсоединение В-три-*n*-бутилборазола к моно-*N*-замещенным амидам непредельных карбоновых кислот.* В стеклянную ампулу загружают В-три-*n*-бутилборазол и моно-*N*-замещенный амид непредельной карбоновой кислоты. После удаления воздуха попеременным вакуумированием и заполнением азотом ампулу запаивают и нагревают 10—12 час. при постепенном повышении температуры до 200°. Полученные полимеры экстрагируют толуолом 3—5 час. в аппарате Сокслета от непрореагировавших исходных веществ и сушат.

Таблица  
Поли[гексаметиленди-*N,N*-(алкиленамидо)-В-три-*n*-бутилборазолилены

Соединение	R	Соотношение реактивов	Продолжительность полимеризации, час	Выход, %	Т. разл., °C	Уд. вязкость в 0,5% растворе ДМФА
I	H	1:1	10	99,7	360	—
II	CH <sub>3</sub>	1:1	10	98,8	290	0,119
III*	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1:1	12	97,0	215	0,108

\* Плавится четко, без разложения, у остальных немного изменяется окраска.

Полимер I представляет собой желтую порошкообразную массу, не растворимую в воде и многих органических растворителях. Растворяется только в диметилсульфоксиде, диметилформамиде.

Полимер II—ярко-коричневый порошок, растворимый в эфире, ацетоне, дихлорэтано, тетрагидрофуране, диметилформамиде.

Полимер III—буро-коричневый порошок, растворимый лишь в этиловом спирте, диметилформамиде, диметилсульфокиде.

ՈՂ ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԿԱՐՐՈՆԱԲԹՈՒՆԵՐԻ ՄՈՆՈ-N- ՏԵՂԱԿԱԿԱՍԾ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ B-SRԻ-Ն-ՐՈՒՏԻՐՈՐՈՐԱԶՈՒԷ ԶԵՐՄԱԿԱՑՈՒՆ ՍՈՊՈՒԼԻՄԵՐՆԵՐ

Կ. Ն. ԿԱՐԱԶՅԱՆ և Հ. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

ՈՂ սահմանային կարրոնաբթոնների մոնո-N-տեղակալված ամիդների և B-տրի-ն-բուտիլբորազոլի միգրացիոն սոպոլիմերիզացիայի միջոցով սինթեզված են մի շարք պոլի[հեքսամեթիլեն-բիս-N,N'(ալկիլենամիդ)-B-տրի-ն-բուտիլբորազոլիլեն]ներ: Սինթեզված պոլիմերների կառուցվածքը ապացուցված է հի սպեկտրալ անալիզի միջոցով: Սինթեզված մեկ սոպոլիմերի օրինակով ցույց է տրված, որ ստացված սոպոլիմերները կարող են ծառայել որպես շերտակալուն պնդացուցիչներ՝ էպօքսիդային խեժերի համար:

HEAT RESISTANT COPOLYMERS OBTAINED FROM MONO N-SUBSTITUTED UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS AMIDES AND B-*tri-n*-BUTYLBORAZOLE

K. N. KARAJIAN and H. A. KAZARIAN

A number of polyhexamethylene-*bis*-N,N'-(alkyleneamide)-B-*tri-n*-butylborazolylenes were synthesized by polyaddition reaction of B-*tri-n*-butylborazole to mono N-substituted unsaturated carboxylic acid amides. The structure of these polymers was proved by infra-red spectral analysis.

It was shown on one exaple that these polymers can be used as heat-resistant hardeners in epoxide resins.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Ма-Жуй-Жань, Высокомол. соед. 3, 525 (1961).
2. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Изв. АН СССР, сер. хим. 8, 1462 (1965).
3. Инструкция № 961 п/я М-5885.