

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
 ПОЛИАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ *симм*-ТРИАЗИНОВЫЙ
 ЦИКЛ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

И. А. АСАТУРЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ, В. Г. ХАРАТЯН и
 Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

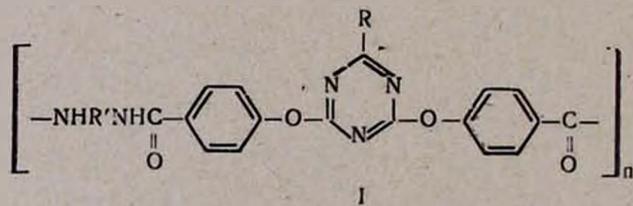
Поступило 10 IX 1979

Изучены термомеханические свойства некоторых полиамидов, содержащих *симм*-триазиновый цикл в основной полимерной цепи. Показано, что наибольший интерес представляют ароматические полиамиды, содержащие в положении 2 триазинового цикла диариламиногруппу.

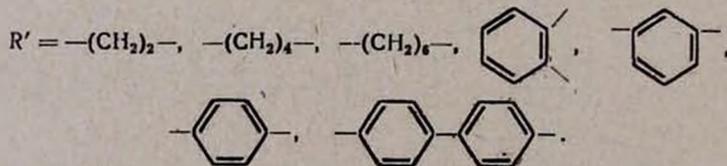
Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 4.

Ранее [1] нами были синтезированы и охарактеризованы алифатические и ароматические полиамиды, содержащие *симм*-триазиновые циклы в главной полимерной цепи (политриазины).

Интересно было выяснить влияние различных заместителей в положении 2 триазинового цикла и остатка диамина в полимерной цепи на термомеханические свойства полученных политриазинов. С этой целью изучалась термомеханика синтезированных в одинаковых стандартных условиях полиамидов [1] общей формулы I



R = OC₂H₅, OC₄H₉, NHC₂H₅, N(C₆H₅)₂, N(CH₂)₅;



Термомеханические свойства очищенных образцов политриазинов определяли на приборе УИП-70 (прилагаемая нагрузка 3,72 кг/см²), го-

товя образцы цилиндрической формы диаметров 3 мм и высотой 4—5 мм прессованием (40 кг/см^2) при комнатной температуре. Из данных рисунков самолиса строили кривые зависимости деформации от температуры. Температуру стеклования (T_c) определяли экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой к оси абсцисс.

Известно, что величина молекулярной массы оказывает влияние на физические свойства полимеров только до определенных пределов ее значения [2]. Отметим, что молекулярные массы изученных политриазиннов были достаточно высокими и не могли оказать влияние на T_c . Специальными опытами было установлено, что образцы полиамидов $R = \text{OC}_2\text{H}_5$, $R' =$ остаток *m*-фенилендиамина, с приведенной вязкостью, равной 0,83 и 0,28, соответственно (последний получен при избытке диамина), имеют одинаковую T_c , равную 209° .

T_c и T_n разл. политриазиннов I

Таблица

R	R' (остаток диамина)*	T_c полим., °C	T_n разл. полим., °C	
			из термомеханической кривой	из данных кривых ТГА [1]
$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	ЭДА	—	340	—
	ТМДА	—	320	—
	ГМДА	—	285	—
	<i>m</i> -ФДА	—	305	320
	<i>p</i> -ФДА	—	320	330
.	Бензидин	—	340	350
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	<i>o</i> -ФДА	221	—	300
	<i>m</i> -ФДА	244	—	350
	<i>p</i> -ФДА	320	—	360
	Бензидин	344	—	380
OC_2H_5	<i>o</i> -ФДА	190	210	270
	<i>m</i> -ФДА	209	233	315
	<i>p</i> -ФДА	303	317	320
	Бензидин	316	335	340
OC_4H_9	ЭДА	—	170	—
	ТМДА	—	160	—
	ГМДА	—	120	140
$\text{N}(\text{CH}_2)_3$	ЭДА	165	185	—
	ТМДА	161	183	—
	ГМДА	151	180	—

* ЭДА, ТМДА, ГМДА и ФДА — остатки этилендиамина, тетраметилендиамина, гексаметилендиамина и фенилендиаминнов, соответственно.

При изучении термомеханических свойств полученных политриазинов оказалось, что наибольшими T_c обладают ароматические полиамиды, содержащие остаток дифениламина в положении 2 триазинового цикла (табл.). T_c алифатических полиамидов, содержащих в положении 2 аминозаместители с атомом водорода у азота, а также алкоксизаместители, не удалось определить. На термомеханических кривых (рис. 1) наблюдается отрицательная деформация при 280—320° для первого и при 120—170° для второго ряда полиамидов. По достижении указанных температур наблюдается вспенивание и увеличение объема образцов полимеров. Установлено, что растворимость указанного ряда полиамидов после термомеханических определений снижается на 10—20%. Следовательно, в процессе термомеханических измерений при достижении определенных температур происходит частичная деструкция и структурирование таких полиамидов. Длительное (более 3—5 час.) нагревание их при температуре начала разложения ($T_{п. разл.}$) приводит к почти полной потере растворимости.

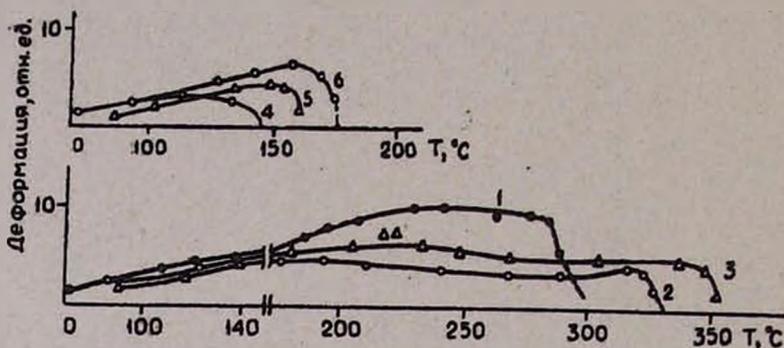


Рис. 1. Термомеханические кривые алифатических полиамидов. $R = \text{NHC}_2\text{H}_5$, $R' = 1 - (\text{CH}_2)_6$, 2 — $(\text{CH}_2)_4$, 3 — $(\text{CH}_2)_2$; $R = \text{OC}_4\text{H}_9$, $R' = 4 - (\text{CH}_2)_6$, 5 — $(\text{CH}_2)_4$, 6 — $(\text{CH}_2)_2$

Такое явление, по-видимому, связано с гомоконденсацией макромолекул полиамидов за счет подвижных атомов водорода или алкоксизаместителей триазинового цикла и NH-CO группировок полимерной цепи [3, 4].

Примечательно (рис. 1 и табл.), что $T_{п. разл.}$ алифатических полиамидов $R = \text{OAlk}$ ниже их $T_{разм.}$ [1], а полиамидов $R = \text{NHR}$ равна или несколько выше.

В случае ароматических полиамидов $R = \text{OC}_2\text{H}_5$ отрицательные деформации на термомеханических кривых наблюдаются только после перехода в вязкотекучее состояние (рис. 2), что, по-видимому, связано с большей жесткостью цепей и меньшей вероятностью встречи групп, способных к конденсации. Аналогичная картина (рис. 2) наблюдается и в случае алифатических полиамидов с $R = \text{N(Alk)}_2$ или N(Ar)_2 .

На термомеханических кривых ароматических полиамидов $R = \text{N(C}_6\text{H}_5)_2$ отрицательные деформации отсутствуют еще некоторое время

после перехода в вязкотекучее состояние и достижения максимума деформации (рис. 3). Следовательно, такие полиамиды не структурируются в процессе плавления и могут перерабатываться прессованием на воздухе.

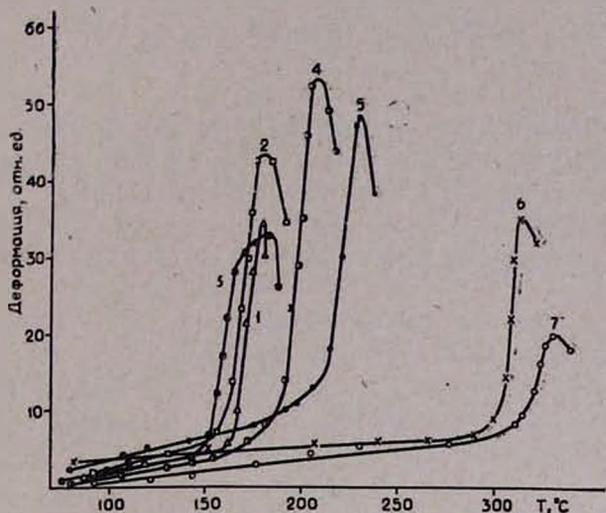


Рис. 2. Термомеханические кривые алифатических и ароматических полиамидов. $R=N(CH_2)_5$, $R'=1-(CH_2)_2$, 2— $(CH_2)_4$, 3— $(CH_2)_6$; $R=OC_2H_5$, R' =остатки *o*-, *m*-, *p*-фенилендиаминов и бензидина (кр. 4—7, соответственно).

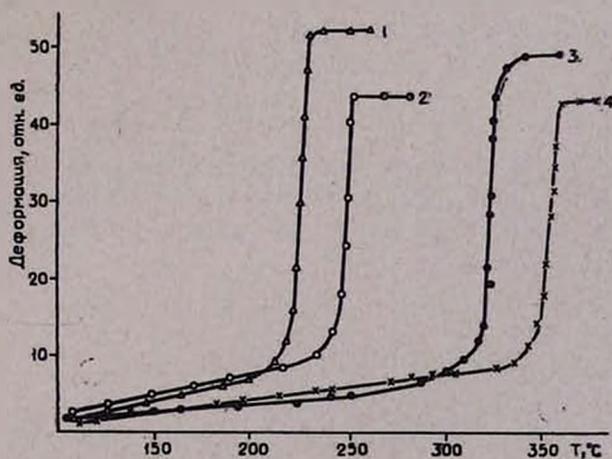


Рис. 3. Термомеханические кривые полиамидов, содержащих остаток дифениламина в положении 2 триазинового цикла. R' =остатки *o*-, *m*-, *p*-фенилендиаминов и бензидина (кр. 1—4, соответственно).

Как и следовало ожидать, T_c алифатических полиамидов с увеличением длины остатка диаминa закономерно понижается, а для ароматических полиамидов наблюдается постепенное повышение T_c при переходе от *o*- к *m*-, *p*-фенилендиаминам и бензидину (табл.).

Отсутствие областей высокоэластичности на термомеханических кривых политриазинов (рис. 2, 3), вероятно, связано с большой жесткостью макромолекулярных цепей (сильные водородные связи).

Таким образом, установлено, что наибольшей теплостойкостью обладают ароматические полиамиды, содержащие в положении 2 триазинового цикла диалкиламино- или диариламиногруппы.

ՀԻՄԵԱԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑԻՆ ՇՂԹԱՅՈՒՄ սԻՎ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ՕՂԱԿ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ՊՈԼԻԱՄԻԴԻՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱՄԵԽԱՆԿԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ, Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ Լ Վ. Գ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված են սիվ-տրիազինի օղակ պարունակող մի շարք պոլիամիդների ջերմամեխանիկական հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ առավել գործնական նշանակություն կարող են ունենալ այնպիսի արոմատիկ պոլիամիդներ, որոնք տրիազինի օղակի 2 դիրքում պարունակում են երրորդային ազոտի ատոմով ամինատեղակալիչներ:

THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF CERTAIN POLYAMIDES
CONTAINING A *symm*-TRIAZINE CYCLE IN THE MAIN
POLYMERIC CHAIN

I. A. ASSATURIAN, V. N. ZAPLISHNI, G. M. POGOSSIAN
and V. G. KHARATIAN

Thermomechanical properties of certain polyamides containing a *symm*-triazine cycle in the main polymeric chain have been investigated. It has been shown that aromatic polyamides with a tertiary nitrogen atom in position of the triazine cycle may be of much importance from a practical point of view.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 963 (1976); Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Э. Б. Боян, Арм. хим. ж., 30, 337 (1977).
2. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН СССР, 72, 915 (1960).
3. Y. Nakamura, K. Seia, Y. Saito, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1284 (1965); Ю. А. Муравьев, Т. В. Девдериани, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Сообщ. АН Груз. ССР, 46, 353 (1967).
4. В. Н. Заплишный, Синтез и исследование свойств некоторых новых симм-триазинсо-держащих мономеров и олигомеров на их основе, Канд. дис. Ереван, 1979.