

$$w_{22}/w_{0_2} = r_2[M_2]^2 / \{r_1[M_1H]^2 + 2[M_1H][M_2] + r_2[M_2]^2\}$$

$$w_{12}/w_{0_2} = w_{21}/w_{0_2} = [M_1H][M_2] / \{r_1[M_1H]^2 + 2[M_1H][M_2] + r_2[M_2]^2\}$$

На рис. 2 приведены результаты расчетов относительных скоростей образования продуктов I—III для системы ДАЭТ — ДБФ.

Представленные результаты позволяют понять роль аллиловых эфиров в устранении ингибирующего влияния кислорода при полимеризации ненасыщенных полиэфиров. В полиефирных лаках, применяемых на практике, соотношение концентраций  $[M_1H] : [M_2] \approx 1 : 2$ . Это соответствует мольной доле  $M_1H = 0,33$ . На рис. 2 видно, что основные продукты сополимеризации в этой области состава — пероксид III и  $H_2O_2$ ; образование других продуктов минимально. На каждый моль поглощенного кислорода образуется  $\sim 0,5$  моля  $H_2O_2$ , что в сочетании с солями металлов переменной валентности, вводимыми в композицию, обеспечивает поддержание высоких скоростей инициирования. В случае олигоэфирмалеинатов (а не мономерных ДЭМ и ДБФ) пероксид III будет иметь пространственно-сетчатое строение, что способствует реализации послойного механизма отверждения ненасыщенных пленкообразователей [6].

Авторы благодарят Е. М. Плисса за обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Омельченко С. И. Сложные полиефиры и полимеры на их основе. Киев: Наук. думка, 1976. 214 с.
2. Мачкин В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984, 130 с.
3. Могилевич М. М., Сухов В. Д., Яблонский О. П., Красноваева В. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 6, с. 1355.
4. Цепалов В. Ф. Завод. лаб., 1964, т. 30, № 1, с. 111.
5. Mayo F. R., Miller A. A., Hassel G. R. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 10, p. 2500.
6. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977. 173 с.

Черниговский филиал  
Киевского политехнического  
института

Поступила в редакцию  
29.IV.1985

УДК 541.64:542.954

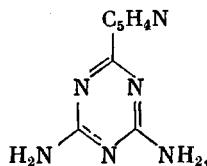
#### ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ПИРИДИЛГУАНАМИНА

Жубанов Б. А., Аккулова З. Г., Байбулова М. С.,  
Афанасьев Т. А.

Ранее показано, что диамины замещенного симметричного триазина (гуанамины) способны вступать в поликонденсационные процессы с образованием полимочевин, ПИ, гуанаминоформальдегидных смол [1—4]. Отмечено, что триазиновые циклы повышают термостойкость, понижают горючность полимеров. Число диаминотриазинов, привлекаемых к синтезу полимеров, ограничено алкил- и арилзамещенными производными.

В настоящем сообщении представлены результаты по синтезу и исследованию гомо- и смешанных полиамидов на основе 2-(3- или 4-пиридил)-4,6-диамино-*s*-триазинов (пиридилгуанамины (ПГА)).

ПГА являются доступными соединениями



синтез которых легко осуществим на базе продуктов коксохимического производства.

ПГА получали взаимодействием 3- или 4-цианпиридина с дициандиамидом в изобутиловом спирте в присутствии катализитических количеств едкой щелочи. Синтезированные гуанамины ограниченно растворимы в воде, хорошо — в амидных растворителях и *m*-крезоле. 3-ПГА имел т. пл. 248°; выход 90%. Найдено, %: С 51,75; Н 4,91; N 44,0. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>. Вычислено, %: С 51,07; Н 4,25; N 44,68. 4-ПГА имел т. пл. 282°; выход 75%. Найдено, %: С 50,89; Н 4,56; N 44,1.

3- или 4-цианпиридин получали окислительным аммонолизом 3- или 4-метилпиридинов [5] и очищали вакуумной перегонкой при т. кип. 102°/3,33 кПа и 145°/0,67 кПа соответственно. Т. пл. их равны 50 и 75° соответственно.

Адициновую, себациновую кислоты, диаминодифениловый эфир, диаминодифенилсульфон, *n*-фенилендиамин очищали по известным методикам; их температуры плавления совпадали с литературными.

Синтез полиамидов и смешанных полиамидов проводили взаимодействием эквимольных количеств исходных компонентов в расплаве при различных температурах в интервале 180–230° в токе аргона в течение 5–15 ч.

Приведенные вязкости определяли для 1%-ных растворов полимеров в ДМФА при 20°. Термические свойства изучали на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости подъема температуры 10 град/мин.

Триазиновые гомо- и сополиамиды представляют собой твердые вещества, хорошо растворимые в амидных растворителях, *m*-крезоле, благодаря наличию пиридинового остатка способны растворяться при нагревании в воде в виде солей. Они обладают волокнообразующими и самозатухающими свойствами, при воздействии пламени горят, но при удалении из пламени гаснут. Строение синтезированных полиамидов подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах присутствуют максимумы поглощения в области 1550–1650 и 3500 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям амидных групп и триазинового цикла, в области 1700–1720 см<sup>-1</sup> — к колебаниям карбонильных групп. Приведенные вязкости растворов полиамидов колеблются в зависимости от условий реакции и природы исходных компонентов в пределах 0,13–0,27 дL/g. Повышение температуры опыта от 180 до 230° и продолжительности от 5 до 15 ч к существенному увеличению вязкостных характеристик полимеров не приводит. Низкие значения вязкостей обусловлены, вероятно, низкой нуклеофильностью триазинов по второй аминогруппе [6]. Введение более активного ароматического диамина в исходную смесь приводит к повышению приведенных вязкостей растворов полиамидов. Уже через 5 ч при 200° достигаются значения вязкостей смешанных полимеров 0,21–0,41 дL/g. Синтезированные полимеры плавятся при сравнительно низких температурах (170–210°). Начало разложения приходится на область 265–320°. Потери в весе при 200, 250 и 300° составляют для полиамида на основе 3-пиридилигуранина и адициновой кислоты 1, 3 и 13%.

Таким образом, показано, что пиридилигуранины способны вступать в реакции гомо- и сополиамидирования в расплаве с образованием триазиновых полимеров, обладающих волокнообразующими, самозатухающими свойствами, достаточной термостойкостью. Отмечено, что низкая активность аминогрупп диаминотриазина препятствует получению высокомолекулярных полиамидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Oikawa E., Miyake M., Sido T. J. Polymer Sci., 1966, v. 4, № 10. p. 775.
2. Скопенко В. И., Пазенко З. Н., Степаненко Н. В. В кн.: Синтез и физикохимия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1968, вып. 5, с. 33.
3. Азаров В. И., Фефилов В. В., Воробьев Б. П., Мигюгин Б. Н., Девдариани Т. В. А. с. 3764066 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1973, № 17.
4. Суворов Б. В., Акутин М. С., Магелашвили Г. С., Букейханов Н. Р. В кн.: Синтез и исследование полимеров. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1975, т. 39, с. 87.
5. Суворов Б. В., Рафиков С. Р., Кудинова В. С., Жубанов Б. А. Журн. прикл. химии, 1959, т. 31, № 7, с. 1642.
6. Русанов А. А., Батиров И. Успехи химии, 1980, т. 49, № 12, с. 2418.

Институт органического синтеза  
и углехимии АН КазССР

Поступила в редакцию  
5.V.1985