

УДК 541.64:547.553:542.954

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАЗОМЕТИНЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ ТРИАРИЛМЕТАНОВОГО РЯДА

© 1996 г. Т. А. Борукаев*, М. А. Тленкопачев*, Г. Н. Бондаренко*, М. П. Филатова*,
М. А. Дзюбина*, О. П. Паренаго*, А. К. Микитаев**, М. Х. Беканов***

* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

** Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125190 Москва, Миусская площадь, 9

*** Кабардино-Балкарский государственный университет
360000 Нальчик, ул. Чернышевского, 14

Поступила в редакцию 25.04.95 г.

Изучены термические свойства синтезированных полиазометинэфиром на основе диаминов триарилметанового ряда. Обнаружено, что в процессе термообработки полиазометинэфиром происходит постполиконденсация полимеров с возрастанием молекулярной массы. При этом растворимость полимеров в органических растворителях сохраняется. Температура начала разложения на воздухе ряда изученных полимеров лежит в области 350–380°C.

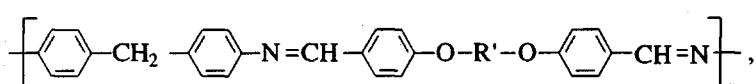
В настоящее время важное место по своей практической значимости занимают полиазометины. Как показали исследования последних десятилетий, наряду с высокой термостойкостью и электропроводностью полиазометины сочетают в себе и термотропные жидкокристаллические свойства [1–3]. Однако большинство полиазометинов представляют собой трудноперерабатываемые материалы вследствие их плохой растворимости и неплавкости [4, 5].

Использование замещенных диаминов, а также введение гибких фрагментов в основную цепь

позволяют получать плавкие и растворимые низкомолекулярные полиазометины [6, 7]. При этом понижается их термостойкость, хотя отмеченный недостаток компенсируется лучшей перерабатываемостью указанных полимеров традиционными методами [8, 9].

В работах [6, 8, 10, 11] показано, что в процессе термической обработки полиазометинов происходит рост их молекулярной массы.

Цель настоящей работы – исследование термических свойств полиазометинов на основе диаминов триарилметанового ряда:



где R = H, CH₃, NO₂; R' = -(CH₂)_n-, -CH₂CH=CHCH₂-, -CO--CO-; n = 4, 6, 8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиазометинэфиры на основе диаминов триарилметанового ряда получали по методике [12] с выходом 78–90%. Их молекулярно-массовые характеристики приведены в табл. 1.

Приведенную вязкость полимеров и продуктов термической обработки определяли на вискозиметре Уббелоде при 20°C. Спектры ЯМР ¹H (300 МГц CDCl₃), ЯМР ¹³C (75 МГц, CDCl₃) записывали на приборе "Bruker MSL-300" с фурье-преобразователем. ИК-спектры снимали на при-

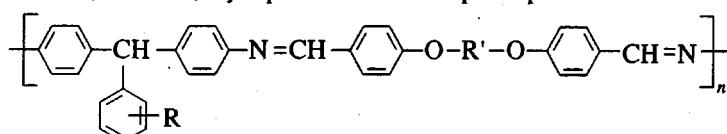
боре "Specord M-82" в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток с КBr.

Термический анализ полиазометинэфиром осуществляли на дериватографе ОД-102 фирмы МОМ (Венгрия) в динамическом режиме нагревания в интервале 20–500°C на воздухе и в инертной среде. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания 2.5 град/мин.

Термомеханические свойства полимеров изучали на приборе УИП-70 [13] в диапазоне 20–300°C в дилатометрическом режиме с постоянной скоростью нагревания (5 град/мин). Образцы готовили в виде таблеток диаметром 6 мм, высотой 2–4 мм, холодным и горячим прессованием.

ДСК снимали на приборе DSC-30 "Metler". Скорость нагревания и охлаждения 8 град/мин.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики полиазометинэфиров



Полимер	R	R'	$\eta_{\text{пп}}^*$, дл/г	\bar{M}^{**}	\bar{M}_w/\bar{M}_n^{**}
I	H	$-(\text{CH}_2)_4-$	0.23	13400	3.2
II	H	$-(\text{CH}_2)_6-$	0.31 (0.48***)	19500 (87900)	3.3 (9.2)
III	H	$-(\text{CH}_2)_8-$	0.32	16300	2.7
IV	H	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	0.29	15200	3.2
V	H	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	0.46 (0.48***)	21500 (68100)	3.4 (6.4)
VI	<i>n</i> -CH ₃	$-(\text{CH}_2)_4-$	0.21	9900	3.2
VII	<i>n</i> -CH ₃	$-(\text{CH}_2)_6-$	0.87	33800	3.0
VIII	<i>n</i> -CH ₃	$-(\text{CH}_2)_8-$	0.24	10800	3.3
IX	<i>n</i> -CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	0.21	10400	3.1
X	<i>n</i> -CH ₃	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	0.22	12400	2.8
XI	<i>m</i> -NO ₂	$-(\text{CH}_2)_6-$	0.13	8900	3.5
XII	<i>m</i> -NO ₂	$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	0.25	14300	3.1

* 0.05 г полимера в 10 мл CHCl₃ при 20°C.

** ГПХ в ТГФ.

*** Значения тех же параметров после обработки в течение 2 ч при 150°C (потеря массы 1%).

**** То же после двухчасовой обработки при 200°C (потеря массы 3.5%).

ГПХ осуществляли на приборе фирмы "Waters", с рефрактометрическим детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

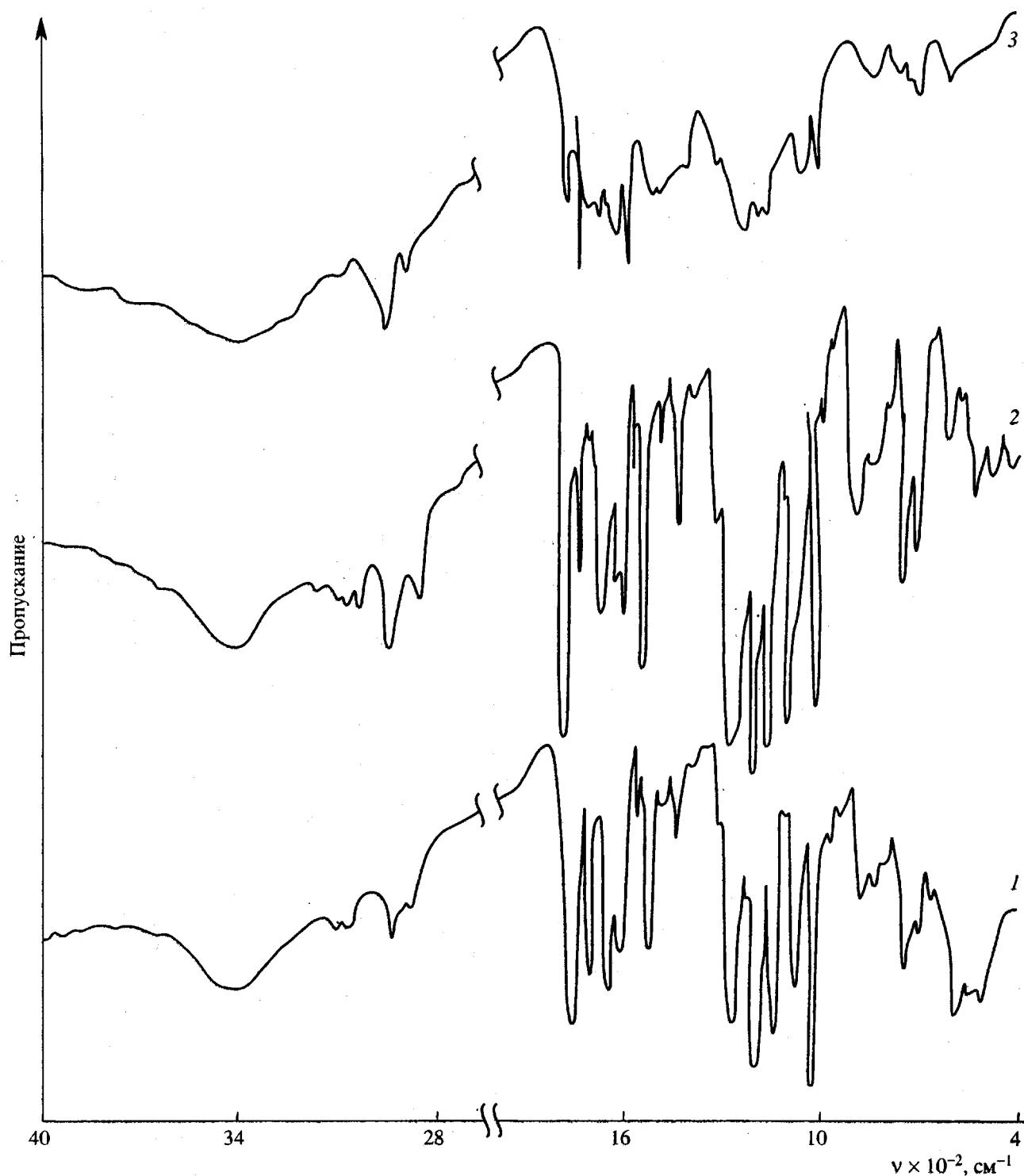
ДТА полиазометинэфиров показывает, что до 200°C заметны лишь незначительные потери массы (1–3%) на воздухе и в аргоне. Дальнейшее повышение температуры вплоть до 400°C приводит к увеличению содержания азота в образцах, что, вероятно, связано с процессами циклизации полимерных структур.

Для всех полиазометинэфиров в ПМР- и ИК-спектрах наблюдали сигналы, соответствующие концевой карбонильной группе (9.8 м.д. и 1700 см⁻¹ соответственно). В обоих случаях интенсивность полосы убывает по мере термической обработки. Так, анализ ИК-спектра полиазометинэфира на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-дiformилдифенилтерефталата показал, что при 200°C (рисунок, спектр 2) происходит уменьшение полосы 1700 см⁻¹, отвечающей карбонильной группе. В целом же спектр 2 соответствует спектру исходного полимера. При этом образец рас-

творим в органических растворителях (хлорированных углеводородах, ацетоне, ТГФ и т.д.), и элементный состав полимера близок к расчетному для исходного. Анализ спектра 3 (образец после термической обработки при 350°C) показывает, что полимер претерпел сильные изменения в результате деструкции. Продукт имеет черный цвет и не растворим в органических растворителях, а также в концентрированной серной кислоте.

Исходя из полученных результатов можно предположить, что основным процессом, протекающим до 200°C, является постполиконденсация, приводящая к росту молекулярной массы.

В зависимости от строения элементарного звена макромолекул термостойкость полиазометинэфиров существенно изменяется (табл. 2). Использование замещенных диаминов триарилметанового ряда понижает термостойкость полимеров. Так, в случае полимеров с *n*-метилтрифенилметановыми фрагментами в основной цепи уменьшению термостойкости способствует энергия разрыва связи C–Н метильной группы и боль-



ИК-спектры полимера V (1) и продуктов его термической обработки при 200 (2) и 350°C (3).

шая склонность ее к окислению. Для нитропроизводных понижение термостойкости обусловлено лабильностью нитрогруппы, разрушающейся при нагревании [14].

Применение для синтеза полиазометинэфиров диальдегидов с двойными связями и сложноэфирными группами также приводит к понижению

термостойкости полимеров. В случае полиазометинэфиров на основе 4,4'-дiformилдифеноксибутена-2 падению термостойкости способствуют атомы водорода в α -положении по отношению к двойной связи C=C. Кроме того, обнаружено, что с увеличением количества метиленовых групп в основной цепи термостойкость падет на 5–10°C.

Таблица 2. Термостойкость полиазометинэфиров

Полимер	Температура начала разложения, °C (по ДТГ)	Температура 10%-ной потери массы, °C
I	380/380	410/410
II	375/375	400/410
III	370/370	410/410
IV	318/315	340/380
V	385/385	385/345
VI	-/365	-/380
VII	-/370	-/410
VIII	-/380	-/405
IX	345/-	345/-
X	-/350	-/405
XI	245/250	300/325

Примечание. В числителе – в атмосфере аргона, в знаменателе – на воздухе.

Таблица 3. Термические свойства полиазометинэфиров

Полимер	T_c , °C		$T_{размягч}$, °C	Коэффициент объемного расширения $\beta \times 10^4$, град $^{-1}$
	дилатометрия	ДСК		
I	110	110	140	44
II	100	105	124	2.5
III	70	70	80	1.3
IV	112	115	160	88
V	200	–	–	–
VI	90	100	120	5.5

Сопоставление кривых дифференциальнотермического анализа показывает различие процессов, происходящих при нагревании образцов на воздухе и в аргоне: в целом глубина превращений при нагревании на воздухе для всех полимеров значительно больше, чем в инертной среде, и максимальный вес остатка при нагревании до 500°C намного меньше, чем в аргоне.

Температуру переходов полиазометинэфиров находили дилатометрическим методом и ДСК (табл. 3).

Как видно, с увеличением количества групп CH_2 (в радикале R') понижаются температуры стеклования и размягчения образцов.

Замена метиленовых групп и простых эфирных связей в основной цепи макромолекулы на ароматическое ядро и сложноэфирную группировку приводят к потере плавкости полиазометинэфиров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hodkin J.H., Heller J.* // *J. Polym. Sci. C*. 1970. V. 8. № 29. P. 37.
2. *Patel M.S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 28. № 2. P. 103.
3. *Li C.-H., Chang T.-Ch.* // *J. Polym. Sci. A*. 1991. V. 29. № 2. P. 361.
4. *Marvel C.S., Hill H.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 72. № 10. P. 4819.
5. *Chundary D., Szant H.H.* // *J. Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.* 1983. V. 24. № 2. P. 50.
6. *Wojtkowski R.W.* // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 4. P. 740.
7. *Morgan P.W., Kwolek S.L.* / *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 4. P. 729.
8. *Shaul M. Aharoni.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 7. P. 1941.
9. *Schaffer T.D., Schaffer M.L.* // *Polym. Prepr.* 1988. V. 29. № 2. P. 352.
10. *Morgan P.W., Pletcher T.C.* // *Polym. Prepr.* 1983. V. 24. № 2. P. 470.
11. *Li C.-H., Chang T.C.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. № 13. P. 3625.
12. *Вишневая Н.А., Борукаев Т.А., Беканов М.Х., Тленкопачев М.А., Васильева О.В., Микитаев А.К.* // *Высокомолек. соед. А*. 1993. Т. 35. № 9. С. 1418.
13. *Тейтельбаум В.Я.* Термический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. С. 56.
14. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. С. 300.

**Thermal Properties of Poly(azomethine ether)s
on the Basis of Triarylmethane Diamines**

T. A. Borukaev, M. A. Tlenkopachev, G. N. Bondarenko, M. P. Filatova,
M. A. Dzyubina, O. P. Parenago, A. K. Mikitaev, and M. Kh. Bekanov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

*Mendeleev University of Chemical Technology
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia*

*Kabardino-Balkarian State University
ul. Chernyshevskogo 14, Nal'chik, 360000 Russia*

Abstract—Thermal properties of poly(azomethine ether)s synthesized on the basis of triarylmethane diamines were studied. It was found that poly(azomethine ether)s undergo postcondensation during the thermal treatment. The molecular mass of polymers increases, and they are still soluble in organic solvents. The temperatures of the onset of degradation of some polymers in air lie in the range between 350 and 380°C.