

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕЛАМИНХИНОНОВ

А. А. МАТНИШЯН, В. Б. ЖУХОВИЦКИЙ и Г. А. ИСАЯН

Кироваканский государственный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна
Кироваканский химический комбинат им. А. Ф. Мисникяна

Поступило 2 IX 1975

Взаимодействием бензохинона и меламина в водных средах получены полимеламинхиноны, представляющие собой термостойкие полимеры, способные к обратимому окислению-восстановлению. Установлена структура синтезированных полиаминохинонов и изучены их свойства.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 7.

Исследования в области полимеров, содержащих S-триазиновые циклы, проводимые в последнее время, привели к получению ряда новых пластмасс, пресс-порошков и смазочных масел [1,2].

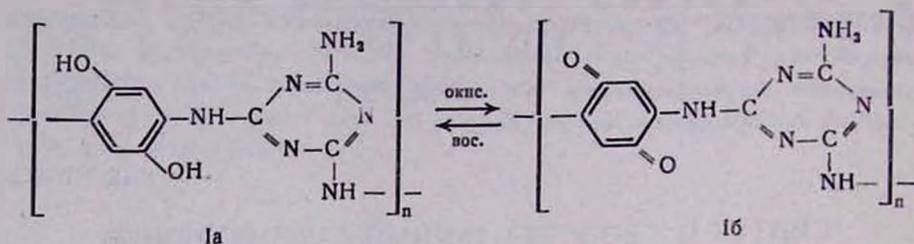
Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств полиаминохинонов, содержащих в основной цепи S-триазиновые циклы.

Специфические свойства меламина и *п*-бензохинона не позволяют получить полимеры взаимодействием их в спиртовом растворе [3] или сплавлением [4].

Нами показано, что полимеламинхиноны (ПМХ), обладающие достаточной термостойкостью, возможно получать в мягких условиях в водной среде. Реакция ускоряется введением кислых катализаторов, таких как хлористый аммоний, хлористый цинк, соляная кислота и др.

ПМХ со значительным молекулярным весом образуются при эквимольных соотношениях компонентов, и соответственно зависимость вязкости раствора полимера от соотношения исходных реагентов имеет экстремальный характер (рис. 1).

Найдено, что при эквимольных соотношениях меламина и хинона образуется полимер, содержащий свободные аминогруппы, наличие которых подтверждено присутствием полос поглощения при 4600 , 3570 и 1010 см^{-1} в ИК спектре [5]. На основании элементного анализа, данных потенциометрического титрования и ИК спектроскопии установлена структура полимера.



Полосы поглощения при 1660, 1560, 1430 и 810 см^{-1} в ИК спектре показывают присутствие в полимерной цепи триазиновых ядер [6], наличие частот поглощения при 3240, 1460 и 1180 см^{-1} характерно для двухзамещенных ароматических фенолов [5]. В окисленной форме полимера (структура Ib) проявляется полоса поглощения хинонной карбонильной группы при 1600 см^{-1}

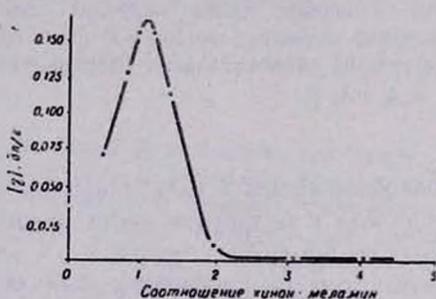


Рис. 1. Влияние соотношения исходных компонентов на вязкость образующихся меламинахинонов.

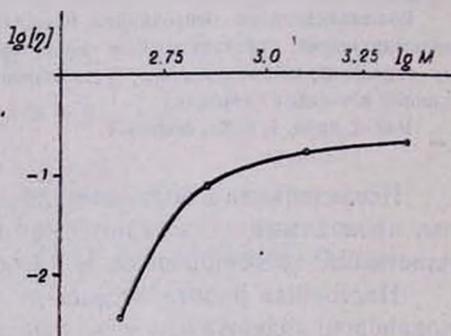


Рис. 2. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса меламинахинонов.

Электроннообменные емкости, определенные методом потенциометрического титрования, соответствуют рассчитанным для структуры I (табл.).

Для определения зависимости вязкости от молекулярного веса полимеламинахинонов был синтезирован ряд модельных соединений с молекулярными весами 440, 816, 1450 и 2196 и определена их вязкость. Структура модельных соединений подтверждена наличием характерных полос в ИК спектре и данными других физико-химических исследований (табл.).

Логарифмическая зависимость вязкости получаемых полимеров от молекулярного веса представлена на рис. 2.

Для прямолинейного участка кривой определены константы уравнения Марка Хувинка.

$$K = 3,87 \cdot 10^{-3}; \quad \alpha = 0,5$$

Уравнение зависимости вязкости от молекулярного веса для этого участка примет вид

$$[\eta] = 3,87 \cdot 10^{-3} M^{0.5}$$

Подобный вид кривой и значение $\alpha = 0,5$ являются характерной особенностью жесткоцепных полимеров [7].

Молекулярный вес ПМХ (I), найденный по этому уравнению, составляет 1400, что незначительно отличается от значения молекулярного веса, найденного криоскопически ($M_B = 1450$).

Полимеламинхиноны представляют собой черные неплавкие порошки, растворимые в амидных растворителях и в некоторых концентрированных кислотах, способные к обратимым окислительно-восстановительным превращениям. С солями тяжелых металлов образует нерастворимые комплексы хелатного типа.

В спектре ЭПР присутствует одиночный симметричный синглет с g -фактором 2, характерным для полимеров с системой сопряжения.

ПМХ обладает достаточной термостойкостью, потеря веса при нагреве до 300° не превышает 7%. Характер термогравиметрической кривой не меняется при проведении пиролиза на воздухе и в инертной атмосфере. Выше 350° происходит разрушение триазинового цикла, о чем свидетельствует наличие дициандиамида в продуктах разложения.

Как следует из проведенных исследований, полимеламинхиноны обладают рядом интересных свойств и могут найти применение в производстве пластмасс, связующих веществ, а также в качестве электронно-обменных смол и полупроводниковых материалов.

Экспериментальная часть

Полимеламинхинон (I) получали кипячением смеси 10,6 г (0,1 моля) *l*-бензохинона, 12,6 г (0,1 моля) меламина, 50 мл воды и 7 мл конц. соляной кислоты в течение 4 час. при интенсивном перемешивании. Мелкодисперсный осадок полимера промывали горячей водой, спиртом, отфильтровывали и сушили при 150° 2 часа.

Трихинонмеламин (1,3-триамино- N,N',N'' -трибензохинон-*S*-триазин) (II) получен аналогично при соотношении хинон: меламин, 5:1.

Синтез модельных соединений осуществлялся последовательным наращиванием цепи по схеме; трихинонмеламин (II) кипятили с 10-кратным избытком меламина 3 часа. Из отфильтрованного и высушенного осадка диметилформамидом экстрагировали модельное соединение III, которое высаживали водой, фильтровали, промывали и сушили аналогично вышеприведенному ($M_B = 800$). Продукт III кипятили 3 часа в 20-кратном избытке хинона. Образовавшийся осадок (IV) отфильтровывали, промывали ацетоном, эфиром и сушили ($M_B = 1450$). Навеску IV кипятили 4 часа в 20-кратном избытке меламина, осадок отфильтровывали, сушили и диметилформамидом извлекали модельное соединение V, которое выделяли и очищали аналогично вышеописанному.

Определение вязкости проводили в растворе диметилформамида в вискозиметре Уббелюде. Молекулярный вес определяли криоскопически:

в диметилсульфоксиде. Потенциометрические исследования проводились на автоматическом титраторе ОР-501 в кислом буфере с pH 1,68. ИК спектры модельных соединений и полимеров снимались на спектрофотометре ИКС-14А. Образцы исследуемых веществ прессовались в таблетки с КВг по стандартной методике. Спектры электронного парамагнитного резонанса снимались на радиоспектрометре РЭ-1301. Результаты физико-химических исследований приведены в таблице.

Таблица

Меламин- хинон	[η], дл/г	Молек. вес., у. е.		Электрообменн. емкость, мг·экв/г		Вычислено, %			Найдено, %		
		рассчи- тано	найде- но***	рассчи- тано	найде- но	С	Н	N	С	Н	N
I	0,141	1450**	1400	4,04	4,0	46,6	3,4	36,2	44,0	3,6	34,0
II	0,004	444**	453	13,50	12,9	56,7	2,7	18,9	54,4	3,0	17,2
III	0,080	816**	800	7,35	6,8	44,1	2,9	41,2	44,0	3,0	40,3
IV	0,151	1452**	1450	12,40	9,2	54,5	2,5	23,1	52,6	6,3	20,2
V	0,180	2196**	2200	7,19	4,7	45,9	2,7	38,2	44,0	3,1	36,0

* По уравнению Марка Хувинка.

** По структуре модельных соединений.

*** Криоскопически.

ՊՈԼԻՄԵԼԱՄԻՆԽԻՆՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Վ. Բ. ԺՈՒԽՈՎԻՏԿԻ Ե Գ. Ա. ԻՍԱՅԱՆ

Ջրային միջավայրում թթվային կատալիզատորների ներկայությամբ մե-
լամինը կոնդենսացված է խինոնի հետ: Ցույց է տրված, որ համեմատաբար
մեծ մոլեկուլային կշռով պոլիմեյլամինխինոն ստացվում է ելանյութերի էկ-
վիմոլեկուլային հարաբերության դեպքում: Ապացուցված է ստացված պոլի-
մերների կառուցվածքը: Պոլիմեյլամինխինոնային շարքի պոլիմերների համար
դուրս են բերված Մարկի Հաուվինկի հավասարման հաստատունները:

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYMELAMINEQUINONES

H. A. MATNISHIAN, V. B. ZHUKHOVITSKY and G. A. ISAYAN

By the reaction of *p*-benzoquinone with melamine in aqueous media polymelaminequinones were obtained and the structure and the properties determined. It has been shown that the polymelaminequinones are thermostable redox polymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Ф. Кутепов, С. А. Глисков, Высокомолекулярное соединение, **Б15**, 203 (1967).
2. Д. Шихан, А. П. Бенц, И. С. Петрополус, Химия и технология полимеров, **19**, № 3, 13 (1962).
3. Авт. свид. СССР № 129016, Бюлл. изобрет., **11**, 43 (1960).
4. Авт. свид. СССР № 148517, Бюлл. изобрет., **13**, 31 (1962).
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ. М., 1957.
6. А. И. Финкельштейн, Оптика и спектроскопия, **5**, 264 (1958).
7. В. Н. Цветков, Высокомолекулярное соединение, **А16**, 994 (1974).