ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 11, 1976

УДК 547+678:6+678,675+0.1

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ХЛОРАНГИДРИДОВ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,6-*бис*-(*п*-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-s-ТРИАЗИНОВ И НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

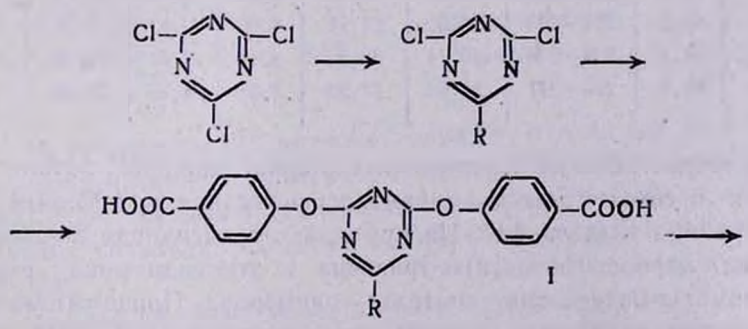
Поступило 9 IV 1976

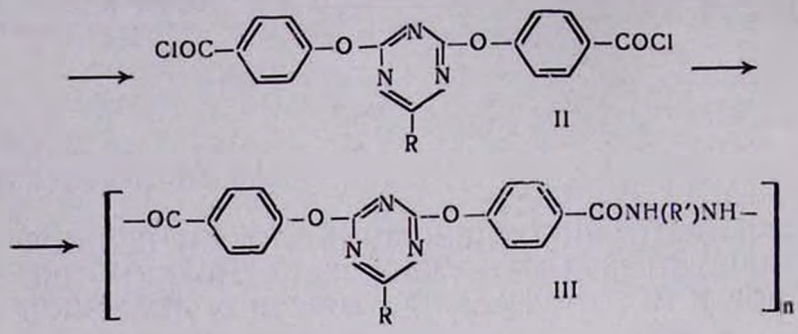
Осуществлен синтез полиамидов на основе хлорангидридов 2-замещенных 4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазинов с некоторыми алифатическими диаминами. На примере хлорангидрида 2-фениламино-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина и этилендиамина разработаны оптимальные условия синтеза полимеров. Показано, что с увеличением длины радикала диамина в цепи повышается термостойкость полученных полиамидов.

Рис. 2, табл. 5, библ. ссылок 12.

Ранее нами была показана возможность получения полиэфиров, полиамидов и полиарилатов на основе хлорангидрида 2-метокси-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина и этиленгликоля, этилэндиамина или гидрохинона [1]. В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено влияние введения в макромолекулы полимеров алифатических диаминов, а также заместителей в положении 2 молекул хлорангидрида 4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина на тепло- и термостойкость полиамидов.

Синтез 2-замещенных 4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазинов, соответствующих хлорангидридов и полимеров на их основе осуществляли по ранее описанной методике [1] согласно схеме





$R=OCH_3$, OC_2H_5, OC_4H_9, NHC_2H_5, $N(C_2H_5)_2$, NHC_6H_5, $N(C_6H_5)_2$, $N(CH_2)_5$, $N(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$. $R'=(CH_2)_2$, $(CH_2)_4$, $(CH_2)_6$.

Выход и некоторые свойства синтезированных дикислот и соответствующих хлорангидридов приведены в табл. 1 и 2. В случае дикислот, содержащих в положении 2 остатки этил- и фениламинов, в указанных условиях не удалось получить соответствующие хлорангидриды. Они были получены в более мягких условиях кипячением дикислот с избытком хлористого тионила в течение 4 час. в сухом хлороформе в присутствии пиридина.

Таблица 1

2-R-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазины

R	Выход, %	Т. пл., °C	C, %		H, %		N, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
OCH_3	82,4	249—251	56,58	56,39	3,66	3,41	11,25	10,36
OC_2H_5	93,7	242—243	57,60	57,43	3,95	3,80	10,43	10,57
OC_4H_9	80,6	222—223	59,34	59,29	4,74	4,50	9,91	9,87
NHC_2H_5	89,5	313—315	57,21	57,57	3,85	4,06	13,95	14,13
$N(C_2H_5)_2$	71,1	258—260	59,24	59,42	4,89	4,75	13,29	13,20
NHC_6H_5	75,3	270-272	62,28	62,15	3,42	3,62	12,46	12,60
$N(C_6H_5)_2$	80,2	264—266	66,99	66,91	4,06	3,87	10,70	10,76
$N(CH_2)_5$	84,4	238—240	60,74	60,54	4,45	4,61	12,70	12,83
$N(CH_2)_4O$	80,0	270—271	57,84	57,53	4,51	4,13	13,05	12,78

Поликонденсацию синтезированных хлорангидридов II с этилен-, тетраметилен- и гексаметилендиаминами осуществляли межфазным методом на границе раздела фаз. На примере хлорангидрида 2-фениламино-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина и этилендиамина разработаны оптимальные условия синтеза полимеров. Продолжительность реакции составила 30 мин., скорость перемешивания 1500—2000 *об/мин*, концентрация исходных реагентов 0,1 *моль/л*. Лучшим растворителем для проведения реакции оказался хлороформ (табл. 3). В качестве

акцепторов хлористого водорода был испробован ряд органических и неорганических оснований. Как видно из табл. 4, наибольшие выходы и значения приведенной вязкости наблюдаются при использовании едкого натра, что соответствует данным [2]. Оптимальным количеством едкого натра оказался его 10% избыток.

Таблица 2

Хлорангидриды 2-R-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазинов

R	Выход, %	Т. пл., °С	C, % найдено	C, % вычислено	H, % найдено	H, % вычислено	N, % найдено	N, % вычислено	Cl, % найдено	Cl, % вычислено
OCH_3	79,6	149—151	51,54	51,44	2,85	2,63	9,75	10,0	16,70	16,87
OC_2H_5	94,8	87—89	52,77	52,55	3,28	3,02	9,92	9,67	16,26	16,32
OC_4H_9	78,3	126—128	54,45	54,55	3,62	3,70	10,36	9,09	15,70	15,33
NHC_2H_5	92,8	215—216	52,21	52,67	3,25	3,25	14,81	14,93	16,7	16,36
$N(C_2H_5)_2$	97,5	151—152	54,51	54,66	3,85	3,93	12,01	12,14	15,12	15,36
NHC_6H_5	89,4	240—242	57,10	57,39	2,83	2,93	11,70	11,64	14,65	14,73
$N(C_6H_5)_2$	80,2	147—149	62,60	62,48	3,43	3,25	10,08	10,05	12,68	12,72
$N(CH_2)_5$	98,7	162—164	55,68	55,82	3,75	3,83	11,91	11,83	14,81	14,98
$N(CH_2)_4O$	73,4	186—188	52,96	53,06	3,15	3,38	11,64	11,78	14,72	14,91

Таблица 3

Влияние природы органической фазы на выход и приведенную вязкость полиамида 2-фениламино-4,6-*бис*-(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина с этилендиамином. Температура реакции 20°

Растворитель	Выход, %	η приведенная, *дл/г*
Хлороформ	59,0	0,30
Бензол	31,5	0,07
Четыреххлористый углерод	24,3	0,32
Тетрагидрофуран	35,2	0,06

Таблица 4

Влияние природы акцептора кислоты на выход и приведенную вязкость полиамида 2-фениламино-4,6-*бис*-(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина с этилендиамином. Температура реакции 20°

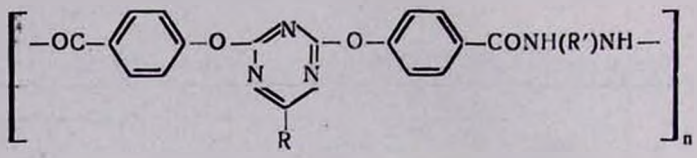
Акцептор кислоты	Выход, %	η приведенная, *дл/г*
Едкий натр	60,1	0,28
Карбонат натрия	61,7	0,20
Бикарбонат натрия	57,4	0,12
Триэтиламин	56,5	0,17
Пиридин	25,5	0,16

В литературе [3] имеются данные о том, что при межфазной поликонденсации определенное влияние на выход и молекулярный вес полимеров оказывает температура реакции. Результаты наших исследований показали, что оптимальной температурой реакции является 20—30°.

В выработанных условиях нами синтезирован ряд полиамидов, некоторые свойства которых приведены в табл. 5. Для первичной ха-

рактеристики полученных полимеров определяли температуры плавления в капиллярах обычным способом. Приведенную вязкость для всех образцов полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при 20° в диметилформамидных (ДМФА) и муравьино-кислых растворах.

Таблица 5



R	R'	Выход полимера, %	Т. пл. полимера, °С	η приведенная, *дл/г*	N, % найдено	N, % вычислено
OCH_3	$(CH_2)_2$	74,0	265–270	0,27	16,96	17,19
OCH_3	$(CH_2)_4$	65,3	240–245	—	15,84	16,08
OCH_3	$(CH_2)_6$	85,2	236–242	0,75	15,12	15,11
OC_2H_5	$(CH_2)_2$	44,3	260–268	0,36*	16,57	16,61
OC_2H_5	$(CH_2)_4$	45,3	235–242	0,22	15,49	15,58
OC_2H_5	$(CH_2)_6$	58,2	225–230	0,34	14,58	14,66
OC_4H_9	$(CH_2)_2$	78,7	240–245	0,26	15,13	15,58
OC_4H_9	$(CH_2)_4$	86,8	230–240	0,10*	14,38	14,66
OC_4H_9	$(CH_2)_6$	64,0	200–208	0,36	13,76	13,85
NHC_2H_5	$(CH_2)_2$	89,4	310–315	0,48*	19,71	19,99
NHC_2H_5	$(CH_2)_4$	58,5	305–315	0,49*	18,62	18,73
NHC_2H_5	$(CH_2)_6$	83,5	290–295	0,47*	17,40	17,63
$N(C_2H_5)_2$	$(CH_2)_2$	79,0	305–310	0,36*	18,47	18,73
$N(C_2H_5)_2$	$(CH_2)_4$	88,0	295–300	0,58*	17,50	17,63
$N(C_2H_5)_2$	$(CH_2)_6$	69,8	245–250	0,80*	16,47	16,65
NHC_6H_5	$(CH_2)_2$	69,2	315–320	0,30	17,76	17,94
NHC_6H_5	$(CH_2)_4$	73,5	296–300	0,34	16,62	16,93
NHC_6H_5	$(CH_2)_6$	71,6	285–291	0,35	16,43	16,02
$N(C_6H_5)_2$	$(CH_2)_2$	75,4	305–310	0,21	15,64	15,43
$N(C_6H_5)_2$	$(CH_2)_4$	45,0	290–300	0,20	14,35	14,67
$N(C_6H_5)_2$	$(CH_2)_6$	58,0	280–285	0,26	13,86	13,99
$N(CH_2)_5$	$(CH_2)_2$	78,5	238–244	0,31	18,04	18,25
$N(CH_2)_5$	$(CH_2)_4$	87,4	200–210	0,17	17,16	17,20
$N(CH_2)_5$	$(CH_2)_6$	60,6	198–200	0,36	16,05	16,26
$N(CH_2)_4O$	$(CH_2)_2$	58,9	278–284	0,20*	17,82	18,17
$N(CH_2)_4O$	$(CH_2)_4$	76,7	198–207	0,15*	16,68	17,13
$N(CH_2)_4O$	$(CH_2)_6$	74,9	192–197	—	15,81	16,20

* Вязкость измеряли в 85% муравьиной кислоте.

Из данных табл. 5 видно, что в полимерах, содержащих в положении 2 триазинового цикла алкоксильные группы, температура плав-

ления закономерно понижается с увеличением длины углеводородного радикала. То же явление наблюдается и при увеличении длины радикала диамина в цепи полимеров. Из таблицы видно, что полиамиды с аминными заместителями в триазиновом цикле более высокоплавки, чем с алкоксильными группами.

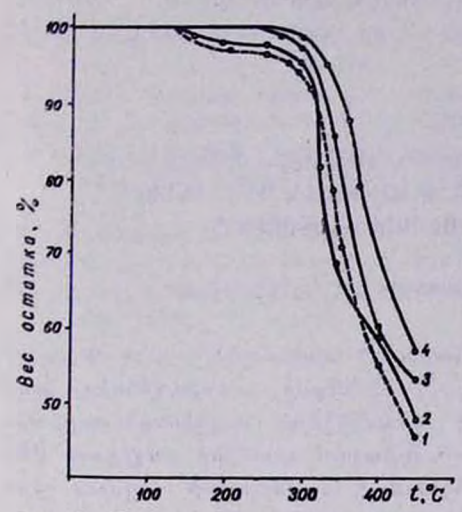


Рис. 1. Динамические термогравиметрические кривые полиамидов на основе хлорангидридов 2-замещенных 4,6-*бис*-(*п*-карбоксифенокси)-s-триазинов с гексаметилендиамином: R=1 — OCH_3, 2 — OC_4H_9, 3 — $N(C_2H_5)_2$, 4 — $N(C_6H_5)_2$.

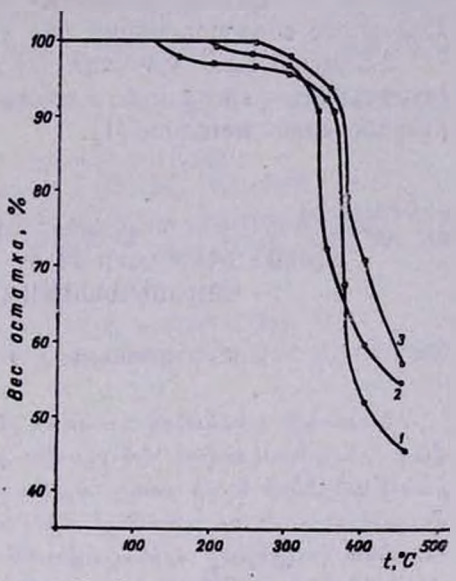


Рис. 2. Динамические термогравиметрические кривые полиамидов на основе хлорангидридов 2-диэтиламино-4,6-*бис*-(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина с алифатическими диаминами: R=1 — этилендиамин, 2 — тетраметилендиамин, 3 — гексаметилендиамин.

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) полученных полимеров проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей, нагреванием навески полимера на воздухе от 20 до 500° со скоростью 5°/мин. Из данных ДТГА и путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры (рис. 1, 2). Как видно из рисунков, все полимеры обладают хорошей термостойкостью и теряют в весе не более 6% при 300° и не более 54% при 500°. С увеличением длины радикала диамина в цепи термостойкость полимера повышается; наиболее термостоек полимер на основе хлорангидрида 2-диэтиламино-4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазина и гексаметилендиамина (рис. 2).

Все полученные полимеры представляют собой порошкообразные вещества, белого и желтого цвета, не растворимые в обычных органических растворителях, хорошо растворимые в ДМФА, муравьиной, серной кислотах, N-метилпирролидоне.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Цианурхлорид перекристаллизовали из четыреххлористого углерода (т. пл. 144-146°). 2-Замещенные 4,6-дихлор-s-триазины получали по [4—11]. Этилендиамин очищали по [12], тетра- и гексаметилендиамины—перегонкой. Использовали акцепторы хлористого водорода марки «ч.» и «ч.д.а.».

2-Замещенные 4,6-*бис*(*п*-карбоксифенокси)-s-триазины, соответствующие хлорангидриды и полимеры на их основе получали по ранее разработанной методике [1].

2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4,6-բիս-(պ-ԿԱՐԲՕՔՍԻՖԵՆՕՔՍԻ)-s-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ և Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ

Նպատակ ունենալով ստանալ ջերմակայուն պոլիմերներ, ուսումնասիրված է 2-տեղակալված 4,6-բիս-(պ-կարբոքսիֆենօքսի)-s-տրիազինների քլորանհիդրիդների և մի քանի ալիֆատիկ դիամինների պոլիկոնդենսացիան։ Ցույց է տրված, որ պոլիմերի հիմնական շղթայում դիամինի ռադիկալի մեծացման զուգընթաց օրինաչափորեն ընկնում է պոլիմերների հալման ջերմաստիճանները։ Սինթեզված պոլիմերների շարքում բարձր ջերմակայունությամբ օժտված է 2-դիէթիլամինո-4,6-բիս-(պ-կարբոքսիֆենօքսի)-s-տրիազինի քլորանհիդրիդի և հեքսամեթիլենդիամինի հիման վրա ստացված պոլիամիդը։

POLYCONDENSATICN OF 2-SUBSTITUTED-4,6-*bis*-(*p*-CARBOXYPHENOXY)-S-TRIAZINE ACID CHLORIDES WITH SOME ALIPHATIC DIAMINES

G. M. POGHOSSIAN, I. H. ASSATOURIAN and V. N. ZAPLISHNI

Synthesis of polyamides has been carried out on the basis of 2-substituted-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenoxy)-s-triazine acid chlorides with some aliphatic diamines with the purpose of obtaining thermostable polymers. It was found that an increase in the diamine radical length in the polymer main chain brings to a regular lowring in the melting point of the polyamides.

Amongst all polymers the polyamide synthesized on the basis of 2-diethylamino-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenoxy)-s-triazine acid chloride and hexamethylenediamine has the highest thermostability.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный*, Арм. хим. ж., 29, 597 (1976).
2. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, К. Л. Седова*, Высокомол. соед., 3, 205 (1961).
3. *Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, П. А. Алиевский*, Высокомол. соед., 1, 1795 (1959).
4. *Games R. Dudley, Gack T. Turston, Frederic C. Schaeffer, Dagfrid Holm-Hansen, Clarence, G Hull, Pierrepont Adams*, J. Am. Chem. Soc., 73, 2986 (1951).
5. *Г. И. Браз*, ЖОХ, 25, 1413 (1955).
6. *H. Koopman, G. H. Uhlenbroek, H. H. Haeck, G. Daams, M. G. Koopmans*, Rec. trav. Chim., 78, 967 (1959).
7. Технич. регламент завода хим. реактивов им. Войткова, 1969.
8. *Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутепов*, Высокомол. соед., Б11, 788 (1969).
9. *Gack T. Thurston, Games R. Dudley, Donald W. Kaiser, Ingenuin Hechenbleikner, Frederic C. Schaeffer, Dagfrid Holm-Hansen*, J. Am. Chem. Soc., 73, 2981 (1951).
10. *R. Audebert, G. Neel*, C. r., 258, 4743 (1964).
11. *Г. И. Браз, В. К. Антонов, К. Н. Курдюмова*, ЖОХ, 28, 2972 (1958).
12. *У. Суренсон, Т. Кемпбел*, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 107.