ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 6, 1976

УДК 678.6:674.01:53

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,6-ДИГЛИЦИЛ-s-ТРИАЗИНОВ И НЕКОТОРЫХ ГЛИКОЛЕЙ

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

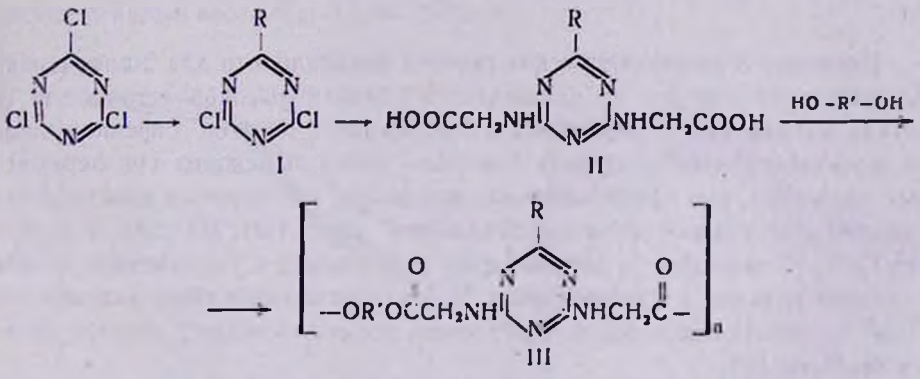
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 XI 1975

Осуществлен синтез 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов и проведена их поликонденсация с некоторыми гликолями.

Рис. 4, табл. 2, библ. ссылок 8.

В продолжение исследований в области синтеза полимеров, содержащих триазиновый цикл в основной цепи [1], нами получены новые производные диглицил-*симм*-триазина и синтезированы полиэфиры на их основе по схеме



$R = OCH_3,\ OC_2H_5,\ OC_3H_7,\ OC_4H_9,\ N(C_6H_5)_2.$

$R' = (CH_2)_2,\ CH_3CHCH_2,\ CH_2CH(CH_2)_2,\ (CH_2)_4,\ (CH_2)_2O(CH_2)_2,$

Синтез дикислот II осуществляли взаимодействием I с глицином по методу [1]. Их строение подтверждено данными элементного и спектрального анализов (табл. 1). Полученные дикислоты, содержащие в положении 2 триазинового цикла алкоксизаместители, не растворимы в обычных органических растворителях, растворимы в диметилформамиде (ДМФА). II, $R = N(C_6H_5)_2$ растворима в горячем диоксане и этаноле.

Взаимодействием II с различными гликолями в дитолилметане получен ряд полиэфиров. Условия синтеза, выходы и некоторые свойства полиэфиров III приведены в табл. 2. Выходы растворимых полиэфиров не-

высокие (30—64%), но при более жестких условиях выходы полиэфиров увеличиваются, однако при этом получаются нерастворимые и неплавкие полимеры. Т. пл. полученных полиэфиров лежат в интервале 200—290°.

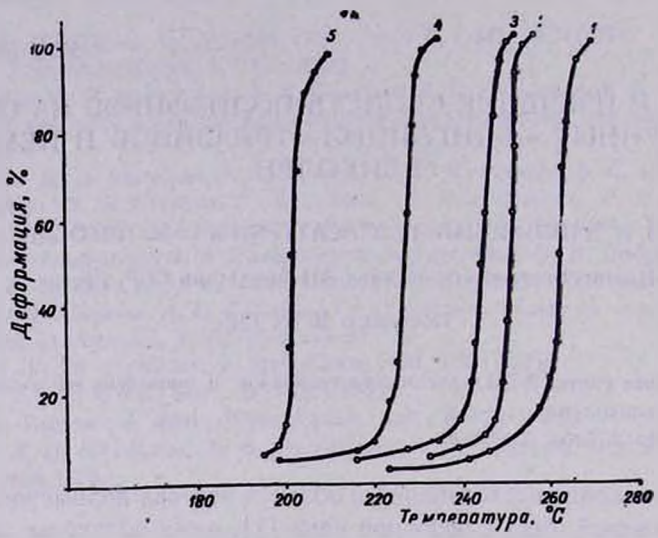


Рис. 1. Термомеханические свойства полиэфиров III, R=OCH_3, R′: 1 — $(CH_2)_3$, 2 — CH_3CHCH_2, 3 — $CH_3CH(CH_2)_3$, 4 — $(CH_2)_4$, 5 — $(CH_2)_2O(CH_2)_2$

Изучение термомеханических свойств показало, что для 2-алкоксизамещенных полиэфиров не наблюдается области высокоэластичности. В случае полиэфиров, содержащих в положении 2 остаток дифениламина, на термомеханических кривых довольно четко выражены три переходных состояния, что обусловлено, по-видимому, внутренним пластифицирующим влиянием остатка дифениламина (рис. 1,2). Из табл. 2 видно, что $T_п$, и $T_с$ полиэфиров закономерно понижаются с увеличением длины радикала гликоля в основной цепи. Для алкоксисодержащих полиэфиров $T_с$ и $T_{пл}$ имели очень близкие значения, что согласуется с литературными данными [2].

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) показал хорошую термоокислительную устойчивость полиэфиров. Так, до 300° они теряли на воздухе от 12 до 25% веса. Как видно из рис. 3, 4 и табл. 2, наибольшей термостойкостью обладает полиэфир, содержащий остаток дифениламина, причем термостойкость повышается с увеличением R и R′. Неплавкий и нерастворимый полимер с R=OC_2H_5 и R′=$(CH_2)_2$, полученный в более жестких условиях (24 часа при 180—260°), обладает несколько меньшей термостойкостью сравнительно с аналогичным растворимым полимером, полученным при 180—220° за 8,5 час. (рис. 4, кр. 3 и 4).

Полиэфиры, содержащие алкоксигруппу, хорошо растворяются в уксусной и муравьиной кислотах, плохо в обычных органических раство-

рителях. Полиэфиры с $R=N(C_6H_5)_2$ хорошо растворяются также в ДМФА и диоксане.

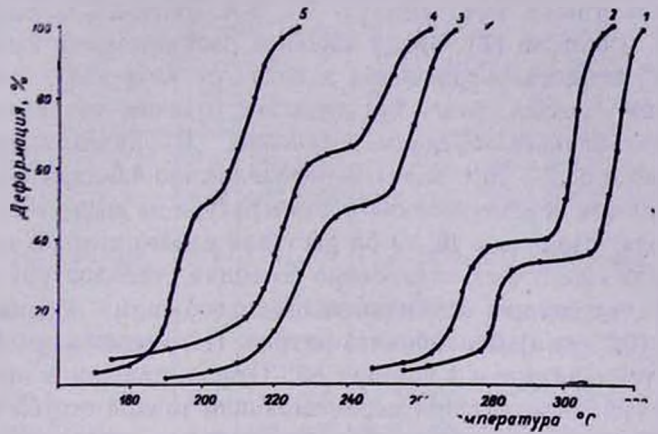


Рис. 2. Термомеханические свойства полиэфиров III, $R=N(C_6H_5)_2$, R': 1 — $(CH_2)_3$, 2 — CH_3CHCH_2, 3 — $CH_3CH(CH_2)_2$, 4 — $(CH_2)_4$, 5 — $(CH_2)_2O(CH_2)_2$.

Все полученные полимеры представляют собой темно-окрашенные (от коричневого до черного цвета) порошки и имеют небольшие значения характеристической вязкости ([η]) 0,067—0,143 *дл/г* и среднечисловой молекулярный вес ($\overline{M}_n$) 1360—2900.

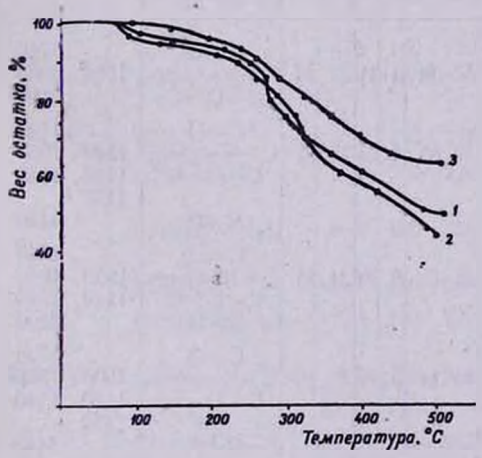


Рис. 3. Динамические термогравиметрические кривые полиэфиров III; $R=OCH_3$, R': 1 — CH_3CHCH_2, 2 — $(CH_2)_4$, 3 — $(CH_2)_2O(CH_2)_2$.

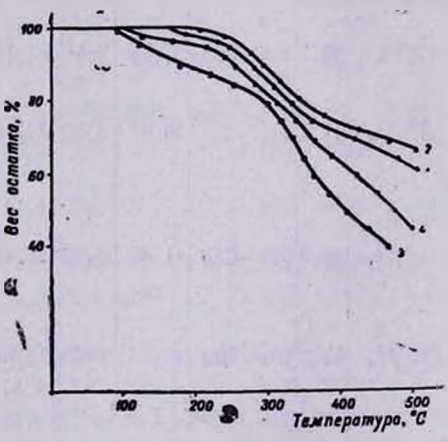


Рис. 4. Динамические термогравиметрические кривые полиэфиров III, $R'=(CH_2)_2$, R: 1—OC_4H_9, 2—$N(C_6H_5)_2$, 3 — OC_3H_5 (нерастворимый), 4—OC_2H_5 (растворимый).

Экспериментальная часть

Исходные 2-алкокси- и 2-дифениламино-4,6-дихлор-s-триазины (I) получали известными методами [3—6]. 2-Алкокси-4,6-диглицил-s-триазины (II) получали по [1]. Ввиду хорошей растворимости 2-пропокси- и 2-бутокси-4,6-диглицил-s-триазинов в воде от хлор-иона избавлялись многократным промыванием этих дикислот горячим метанолом.

2-Дифениламино-4,6-диглицил-s-триазин. К приготовленной при 0—2° суспензии 31,7 *г* (0,1 моля) 2-дифениламино-4,6-дихлор-s-триазина в 50 *мл* воды при перемешивании и температуре не выше 10° прикапали 15 *г* (0,2 моля) глицина в 40 *мл* 5*н* раствора едкого натра в воде. Смесь перемешивали еще 2 часа, постепенно повышая температуру до 80°, охладили и, не прекращая перемешивания, небольшими порциями прибавили 16,8 *г* (0,2 моля) бикарбоната натрия. Перемешивали 0,5 часа при комнатной температуре и 1 час при 80°. Отфильтровали в горячем виде и охлажденный фильтрат при перемешивании тонкой струей прилили к избытку 25% уксусной кислоты. Выпавшие белые хлопья дикислоты отфильтровали, тщательно промыли водой и высушили при 100°. Выход, т. пл., результаты элементного анализа и ИКС приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства некоторых 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов

R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			ИКС	
			C	H	N	C	H	N	группа	ν, $см^{-1}$
OCH_3	56,7	258—261	37,58	3,99	27,15	37,36	4,31	27,23	C=O C=N—сопр. C—O—C	1740 1580, 1600 1100
OC_2H_5	41,2	221—223	39,67	4,89	25,08	39,85	4,83	25,82	C=O C=N—сопр. C—O—C N—H	1740 1500, 1600 1120, 1140 1150 3430
OC_3H_7	36,0	209—211	41,82	5,32	24,82	42,19	5,30	24,55	C=O C=N—сопр. C—O—C N—H	1740 1550, 1600 1140, 1160 3290
OC_4H_9	33,5	199—202	43,86	6,03	23,70	44,14	5,72	23,40	C=O C=N—сопр. C—O—C N—H	1740 1500, 1600 1120, 1140 1150 3440
$N(C_6H_5)_2$	66,0	216—217	57,69	5,03	21,21	57,86	4,60	21,31	C=O C=N—сопр. и фенил моно-фенил N—H	1740 1500, 1570 1590 700, 770 3340

Поликонденсация. Поликонденсацию дикислот II с гликолями (в эквимольных количествах) проводили в дитолилметане (0,6 *моль/л*) при 180—256° в течение 8,5 час. в токе азота. Полученные полиэфиры очища-

Таблица 2

Некоторые свойства полиэфиров на основе 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов и различных гликолей

R	R'	Условия опыта		Выход полимера, %	Т. пл. полимера, °С	T_c полимера, °С	[η] полимера, дл/г, 20°С	$\overline{M}_n$	Потеря веса, %, при 300°С
		τ**	t, °С						
OCH_3	$(CH_2)_2$	8,5	180—230	63,2	275—280	259	0,074	1503	—
"	CH_3CHCH_2	8,5	180—220	58,7	260—265	248	0,076	1543	25
"	$CH_3CH(CH_2)_2$	8,5	180—220	38,9	250—255	237	0,067	1360	—
"	$(CH_2)_4$	8,5	180—220	45,3	230—235	220	0,073	1482	23
"	$(CH_2)_2O(CH_2)_2$	8,5	180—220	30,4	225—230	198	0,069	1400	17
OC_2H_5	$(CH_2)_2$	8,5	180—220	64,2	260—270	256	0,071	1442	18
"	CH_3CHCH_2	8,5	180—220	50,6	230—245	228	0,080	1625	—
"	$CH_3CH(CH_2)_2$	8,5	180—220	43,2	220—225	219	0,076	1543	—
"	$(CH_2)_4$	8,5	180—230	63,6	210—220	—	0,078	1584	—
"	$(CH_2)_2O(CH_2)_2$	8,5	180—220	46,3	205—220	—	0,077	1564	—
OC_3H_7	$(CH_2)_2$	8,5	180—220	54,4	255—260	244	0,090	1828	—
"	CH_3CHCH_2	8,5	180—220	47,9	240—250	232	0,114	2315	—
"	$CH_3CH(CH_2)_2$	8,5	180—220	39,6	230—250	221	0,083	1685	—
"	$(CH_2)_4$	8,5	180—230	43,3	238—250	234	0,134	2710	—
"	$(CH_2)_2O(CH_2)_2$	8,5	180—230	38,9	230—240	225	0,143	2904	—
OC_4H_9	$(CH_2)_2$	8,5	180—220	57,9	250—255	230	0,083	1686	13
"	CH_3CHCH_2	8,5	180—220	46,3	255—265	—	0,118	2396	—
"	$CH_3CH(CH_2)_2$	8,5	180—220	44,4	235—245	223	0,094	1909	—
"	$(CH_2)_4$	8,5	180—230	41,9	230—235	220	0,101	2050	—
"	$(CH_2)_2O(CH_2)_2$	8,5	180—220	31,5	220—230	—	0,112	2275	—
$N(C_6H_5)_2$	$(CH_2)_2$	3,5	180—230	28,8	255—260	—	—	—	—
"	$(CH_2)_2$	10,0	180—256	48,2	290—295	275	0,113*	2980	12
"	CH_3CHCH_2	10,0	180—256	45,8	285—290	262	0,089*	2345	—
"	$CH_3CH(CH_2)_2$	11,0	180—242	31,2	270—280	212	0,083*	2187	—
"	$(CH_2)_4$	11,0	180—242	46,2	260—270	203	0,091*	2400	—
"	$(CH_2)_2O(CH_2)_2$	11,0	180—242	32,8	235—245	185	0,095*	2450	—

* [η] определяли в диметилформамидных растворах.

** τ — продолжительность синтеза, час.

ли по [1]. $T_{пл}$ полимеров определяли в капиллярах. T_c — на приборе Цетлина [7] экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс, при этом прилагаемая нагрузка была равной 0,34 *кг/см²*. Измерение [η] проводили в вискозиметре Уббелоде при 20°, для полиэфиров с R = алкокси- — в муравьинокислых, а с R = =N(C₆H₅)₂—в диметилформамидных растворах. ДТГА проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе (5°/мин). Из данных ДТГА и путем соответствующих вычислений построили кривые зависимости потери веса от температуры. $\overline{M}_n$ полиэфиров, содержащих алкоксигруппу, вычисляли методом сравнения значений характеристических вязкостей [8]. Эталоном служил низкомолекулярный образец с [η]=0,031 *дл/г* (в муравьиной кислоте) и $\overline{M}_n$ =630 (эбуллиоскопически в хлороформе). Среднечисловые молекулярные веса полиэфиров R=N(C₆H₅)₂ благодаря их хорошей растворимости были определены в диоксане на эбуллиографе ЭП-68.

2-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4,6-ԴԻԳԼԻՑԻԼ-S-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

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

Իրականացված է 2-ալկօքսի- և 2-դիֆենիլամինո-4,6-դիգլիցիլ-S-տրիազինների սինթեզը։ Նպատակ ունենալով ստանալ ջերմակայուն պոլիմերներ իրականացված է նշված միացությունների պոլիկոնդենսացիան էթիլեն-, 1,2-պրոպիլեն-, 1,3-բուտիլեն-, 1,4-բուտիլեն- և դիէթիլենգլիկոլների հետ։ Յույց է տրված, որ պոլիմերային գլխավոր շղթայում գլիկոլի ռադիկալի մեծացումն օրինաչափորեն իջեցնում է պոլիէսթերների հալման և ապակեցման ջերմաստիճանները։

SYNTHESIS OF SOME POLYESTERS ON THE BASIS OF 2-SUBSTITUTED 4,6-DIGLYCYL-S-TRIAZINE GLYCOLS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

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

Synthesis of 2-R-4,6-diglycyl-s-triazines and polycondensation of the latter with ethylene glycol, propylene glycol-1,2, butylene glycol-1,3, butylene glycol-1,4 and diethylene glycol has been carried out. The properties of the polyesters obtained were studied. It has been established that all polyesters are low molecular substances with good heat resistance and thermostability.

A regular lowering in the melting point and glass-transition temperatures was observed as the radicals in the main chain of the glycols were augmented.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Погосян, В. Н. Запашный*, Арм. хим. ж., 29, 259 (1976).
2. *Д. Оудиан*, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 36.
3. *J. R. Didley, J. T. Thurston, F. C. Schaefer, H. H. Dagfrid, J. H. Clarence, A. Pierrepont*, J. Am. Chem. Soc., 73, 2986 (1951).
4. *Г. И. Браз*, ЖОХ, 25, 1413 (1955).
5. *H. Koopman, J. H. Untenbroek, H. H. Haeck, J. Daans, M. J. Koopmans*, Rec. trav. chim., 78, 967 (1959).
6. *Т. В. Девдериани, Д. Ф. Кутепов*, Высокомол. соед., Б 11, 788 (1969).
7. *Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Конкин*, Зав. лаб., 22, 352 (1956).
8. *W. J. Bollel, H. R. Golden*, J. Am. Chem. Soc., 76, 5418 (1954); *C. S. Marvel, R. D. Vest*, J. Am. Chem. Soc., 79, 5771 (1957).