ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 8, 1976

УДК 678.674:6.01.53

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ХЛОРАНГИДРИДА 2-ДИФЕНИЛАМИНО-4,6-ДИГЛИЦИЛ-s-ТРИАЗИНА И 2,2-ДИ(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА

В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ, И. А. АСАТУРЯН и Г. М. ПОГОСЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

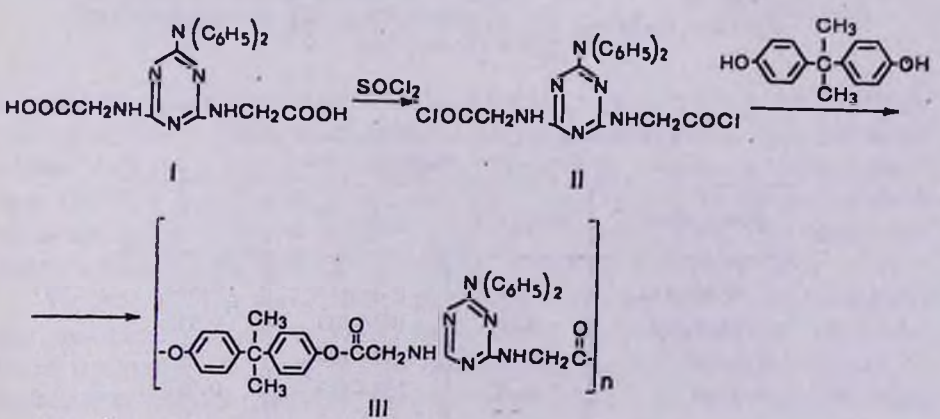
Поступило 9 II 1976

Осуществлен синтез хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина (I). Изучены межфазная поликонденсация I и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана, а также низкотемпературная и высокотемпературная поликонденсации в растворителе. Показано, что полиарилаты с лучшими физико-химическими свойствами получаются высокотемпературной поликонденсацией в растворителе в присутствии магния.

Рис. 1, табл. 7, библ. ссылок 9.

В продолжение работ по получению полимеров с триазиновым циклом в полимерной цепи нами синтезирован в разработанных ранее условиях [1] полиарилат на основе 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана (диана). Однако, как и следовало ожидать, в этих условиях получился низкомолекулярный полиарилат с характеристической вязкостью ([η]) в диметилформамиде (ДМФА) при 20°, равной 0,056 *дл/г*, и т. пл. 80—95°. Поэтому представлялось интересным разработать оптимальные условия для синтеза полиарилатов на основе указанной дикислоты и *бис*-фенолов.

В связи с сравнительно малой реакционноспособностью гидроксильных групп в дикислоте нами синтезирован хлорангидрид 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина взаимодействием дикислоты с избытком хлористого тионила в хлороформе в присутствии пиридина и исследована поликонденсация полученного хлорангидрида и диана по схеме



I II III

Получение полиарилатов осуществляли методом межфазной поликонденсации, а также низкотемпературной и высокотемпературной поликонденсациями в растворителе. Межфазную поликонденсацию осуществляли взаимодействием II с дианом в системе органический растворитель—вода, при этом изучено влияние количества щелочи, катализатора и типа органического растворителя на выходы, температуру плавления и [η] полимеров. Как видно из табл. 1, оптимальным является количество щелочи в избытке, равном 25%.

Таблица 1

Зависимость выхода и [η] полимера от количества едкого натра при межфазной поликонденсации II с дианом. Концентрация исходных компонентов 0,1 *моль/л*, скорость перемешивания 1200 *об/мин*, продолжительность реакции 20 мин., температура 25°

Избыток NaOH, %	Выход, %	Т. пл., °С	[η], *дл/г*
0	36,0	95--105	—
20	52,8	120—130	0,073
25	48,8	140—145	0,106
50	35,8	140—155	0,077

Межфазная поликонденсация катализируется третичными аминами [2]. При изучении влияния добавок третичных аминов на межфазную поликонденсацию II с дианом лучшим катализатором оказался триэтиламин (табл. 2), а лучшей органической фазой — хлороформ (табл. 3).

Таблица 2

Межфазная поликонденсация II с дианом в присутствии третичных аминов (2% от II)

Катализатор	Выход, %	Т. пл., °С	[η], *дл/г*
Триэтиламин	55,1	105—115	0,114
Пиридин	26,9	105—115	—
N,N-Диэтиланилин	41,0	100—115	0,105

Таблица 3

Межфазная поликонденсация II с дианом в различных растворителях

Растворитель	Выход, %	Т. пл., °С	[η], *дл/г*
Хлороформ	55,1	105—115	0,114
Дихлорэтан	48,9	100—135	0,119
Диоксан	35,8	90—100	—
Ацетон	45,8	100—110	0,087

В последнее время благодаря применению третичных аминов поликонденсацию хлорангидридов дикарбоновых кислот с *бис*-фенолами в растворе стали успешно осуществлять при сравнительно низких (0—50°) температурах [3, 4]. Низкотемпературную поликонденсацию проводили прибавлением раствора II с триэтиламином к *бис*-фенолу. Температуры плавления полученных полиарилатов составляли 100—130°. Как видно из рисунка, оптимальная температура реакции 45°. При низкотемпературной поликонденсации в растворителе хлорангидридов дикарбоновых кислот с *бис*-фенолами продолжительность реакции (τ) также оказывает определенное значение. Из табл. 4 видно, что наибольший выход полимера наблюдается при проведении реакции до 30 мин. При низкотемпературной поликонденсации увеличение концентрации реагентов от 0,1 до 0,3 *моль/л* привело к увеличению [η] до 0,116 *дл/г*, но выход полимера понизился до 26%, поэтому увеличение концентрации не имеет смысла.

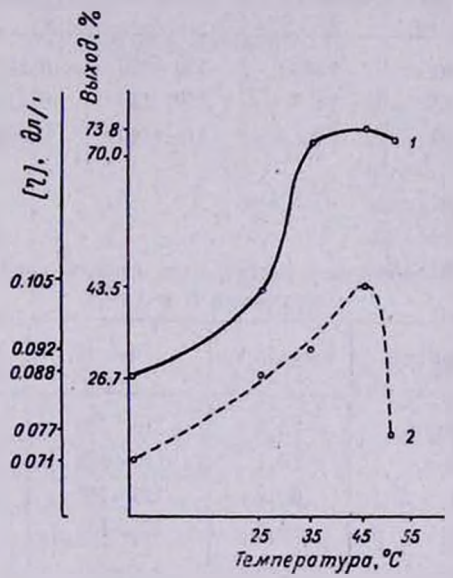


Рис. Зависимость [η] и выхода полиарилата II и диана от температуры. Продолжительность перемешивания 10 мин. 1 — выход полимера, %, 2 — [η] полимера, *дл/г*, 20°С.

Низкотемпературную поликонденсацию в растворителе целесообразнее проводить в среде галоидпроизводных углеводородов. При введении амина в сферу реакции совместно с II полимер с максимальным выходом (86,1%) получается в дихлорэтане (табл. 5), а изменение порядка введения амина в сферу реакции (введение его совместно с дианом) приводит к увеличению выхода полимера до 93,6%, что согласуется с [3].

Поскольку при высокотемпературной поликонденсации хлорангидридов дикарбоновых кислот с *бис*-фенолами в среде неполярных растворителей хлористый водород весьма быстро удаляется из сферы реакции, то равновесие сильно сдвинуто вправо [5] и процесс будет неравновесным.

Высокотемпературную поликонденсацию II с дианом осуществляли взаимодействием исходных компонентов в среде дитолилметана в токе азота. В литературе имеется указание на то, что диан выше 180° может разлагаться, если он не подвергся еще этерификации [6]. Поэтому мы нагревали исходные реагенты 3 часа при 160—175°, а затем постепенно повышали температуру до 220°. Как видно из данных табл. 6, оптимальным τ является 11 час., хотя и дальнейшее увеличение τ (до 15 час.) дает некоторое повышение [η], но при этом образуется до 18% полимера, не растворимого в ДМФА.

Таблица 4

Влияние продолжительности реакции на выход и [η] полимера при низкотемпературной поликонденсации II и диана

τ, *мин*	Выход, %	Т. пл., °С	[η], *д/лг*
10	73,8	110—120	0,105
30	74,9	110—130	0,115
60	64,7	115—140	0,100

Таблица 5

Влияние типа растворителя на выход и [η] полиарилата II и диана

Растворитель	Выход, %	Т. пл., °С	[η], *дл/г*
Хлороформ	73,8	110—120	0,105
Дихлорэтан	86,1	115—125	0,109
Ацетон	60,2	125—140	0,118
Диоксан	46,6	125—135	0,105

Таблица 6

Влияние продолжительности реакции высокотемпературной поликонденсации II с дианом. Концентрация исходных компонентов 0,6 *моль/л*

τ, *час*	Выход, %	Т. пл., °С	[η], *дл/г*
7	75,8	185—200	0,098
11	76,8	195—210	0,121
15	46,9*	235—245	0,132

* Выход указан на растворимый продукт.

Обычно высокотемпературную поликонденсацию проводят в отсутствие катализатора. Однако стремление улучшить этот процесс обусловило опробовать в нем ряд веществ в качестве катализаторов [7]. Нами было изучено влияние различных добавок на процесс поликонденсации в течение 11 час. Установлено, что заметное каталитическое действие оказали лишь MgO и Mg (табл. 7). Причем при использовании порошкообразного магния в качестве катализатора несмотря на более мягкие условия реакции (3 часа при 150—170° и 7 час. при 180—200°) во всех случаях наблюдалось повышение значения [η] и т. пл. полимеров (табл. 7). Оптимальным количеством добавки магния является 7% от общего веса.

Таблица 7

Влияние некоторых добавок на процесс высокотемпературной поликонденсации II с дианом.
Концентрация исходных компонентов 0,6 *моль/л*

Катализатор	Колич. кат., % общ. веса	Выход полимера, %	Т. пл., °С	[η], *дл/г*
MgO	2	72,8	225—235	0,143
$Co(CH_3COO)_2$	2	74,9	210—230	0,119
$Ce(NO_3)_3$	2	87,7	200—215	0,127
Mg	3	60,6	240—250	0,129
Mg	7	71,1	240—255	0,158
Mg	20	66,3	245—255	0,141

При использовании в качестве реакционной среды декалина и тетралина (10 час. при 150—200° и Mg 7%) наблюдалось понижение значения [η] и температур плавления полимеров. Поэтому дитолилметан является лучшей реакционной средой.

Шнелль [8] указал, что поликарбонаты, полученные поликонденсацией на границе раздела фаз, обладают худшими механическими свойствами сравнительно с поликарбонатами того же молекулярного веса, но полученными в расплаве или растворе. Как видно из данных наших исследований, эти же выводы применимы и в случае наших полимеров. Синтезированные разными методами полиарилаты имели близкие значения [η], но температуры плавления в случае высокотемпературной поликонденсации были почти в 2 раза выше, сравнительно с полиарилатами, полученными двумя другими методами.

Лучшим методом синтеза полиарилатов на основе II и диана оказался метод высокотемпературной поликонденсации в дитолилметане в присутствии 7% порошкообразного магния в течение 10 час. при 150—200°.

Экспериментальная часть

Исходный 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазин (I) синтезировали по методу [1]. 2,2-ди(4-Оксифенил)пропан (диан) — технический продукт, очищали 3-кратной перекристаллизацией из толуола с активированным углем и имел т. пл. 152—153°.

Хлорангидрид 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина (II). Смесь 10 *г* (0,025 моля) I, 49,38 *г* (0,415 моля) свежеперегнанного хлористого тионила в 30 *мл* сухого хлороформа и 1—2 капель пиридина кипятили 8 час., охладили и прикапали при постоянном перемешивании к петролейному эфиру. Выпавшие хлопья отфильтровали, промыли петролейным эфиром и повторно переосадили петролейным эфиром из хлороформного раствора, вновь промыли петролейным эфиром и высушили в вакууме при 60°. Получено 9,85 *г* (90%) II, светло-желтый порошок, разлагающийся выше 290°. Найдено %: C 52,60; H 3,41; N 19,38; Cl 16,89. $C_{19}H_{16}Cl_2N_6O_2$. Вычислено %: C 52,91; H 3,74; N 19,48; Cl 16,44. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{>C=N\text{-сопр.}}$ и фенил 1500, 1530, 1580; ν_{-COCl} 1755, 1770 и моно-фенил 770.

Межфазная поликонденсация. К 0,1 М водно-щелочного раствора 0,5292 *г* диана при перемешивании 1200 *об/мин* при 25° быстро прибавили 0,1 М раствор 1 *г* II и 0,02 *г* триэтиламина (2% от веса II) в хлороформе или дихлорэтане. Перемешивали еще 20 мин. при этой температуре, отделили хлороформный раствор полимера и высадили петролейным эфиром. Выпавшие хлопья отфильтровали, растворили в ДМФА и повторно высадили водой, снова отфильтровали, промыли водой и высушили в вакууме при 20° до постоянного веса. Полимер — желтый порошок, растворимый в обычных органических растворителях.

Низкотемпературная поликонденсация в растворителе. К 0,1 М раствору 0,5292 *г* диана и 0,4692 *г* свежеприготовленного триэтиламина [9] в дихлорэтане при 45° и перемешивании 1000 *об/мин* быстро прибавили 1 *г* II, перемешивали еще 30 мин. и охладили. Дальнейшую обработку полимера проводили как и при межфазной поликонденсации. Полимер — темно-желтый порошок, растворимый в обычных органических растворителях.

Высокотемпературная поликонденсация в растворителе. В поликонденсационную пробирку поместили 1 *г* II, 0,5292 *г* диана, 0,1070 *г* порошкообразного магния и 4,3 *мл* свежеперегнанного дитолилметана. Продули пробирку током сухого азота и в нем нагревали реакционную массу 3 часа при 150—170° и 7 час. при 180—200°. После охлаждения добавили петролейный эфир, полимер отфильтровали, промыли петролейным эфиром, растворили в ДМФА, отфильтровали от магния и высадили водой. Отфильтровали выпавшие хлопья, высушили, повторно растворили в диоксане и высадили петролейным эфиром. Вновь отфильтровали и высушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Полимер — светло-коричневый порошок, растворимый в диоксане, ДМФА, мало растворимый в

хлороформе, спирте и ацетоне, не растворимый в воде и ароматических углеводородах.

Выходы, т. пл. и [η] определяли для образцов дважды переосажденных полимеров. Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде при 20° в диметилформамидных растворах полимеров. Т. пл. полимеров определяли обычным способом в капиллярах.

2-ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆՕ-4,6-ԴԻԳԼԻՑԻԼ-S-ՏՐԻԱԶԻՆԻ ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ԵՎ 2,2-ԴԻ(4-ՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)ՊՐՈՊԱՆԻ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

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

Իրականացված է 2-դիֆենիլամինո-4,6-դիգլիցիլ-s-տրիազինի քլորանհիդրիդի և 2,2-դի(4-օքսիֆենիլ)պրոպանի միջֆազ պոլիկոնդենսացումը լուծույթում։ Յույց է տրված, որ ֆիզիկա-քիմիական լավ հատկություններով օժտված պոլիմերներ ստացվում են բարձրջերմաստիճանային պոլիկոնդենսացմամբ լուծույթում մագնեզիումի ներկայությամբ։

INVESTIGATION OF 2-DIPHENYLAMINO-4,6-DIGLYCYL-s-TRIAZINE CONDENSATION WITH 2,2-DI(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE

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

Synthesis of 2-diphenylamino-4,6-diglycyl-s-triazine acid chloride has been realised. Interphase polycondensation of the latter with 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)propane, as well as low temperature and high temperature polycondensations in solution have been investigated. It has been shown that polymers with better physical and chemical properties are obtained in case of high temperature polycondensations in solution and in the presence of magnesium.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян*, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
2. *И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина*, Высокомол. соед., 5, 1603 (1963).
3. *С. В. Виноградова, В. А. Васнев, Э. И. Федин, В. В. Коршак*, Изв. АН СССР, серия хим., 1967, 1620.
4. *P. W. Morgan*, J. Polymer Sci., 2A, 437 (1964); *С. А. Виноградова, В. А. Васнев, В. В. Коршак*, Высокомол. соед., 9Б, 522 (1967).
5. *J. N. Norris, E. V. Fasce, M. Standt*, J. Am. Chem. Soc., 57, 1415 (1935); *Р. С. Величкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Н. С. Ениколопов, В. А. Васнев*, ДАН СССР, 174, 1091 (1967).
6. *A. J. Thompson, K. B. Goldblum*, Plastic, 23, 122 (1958).
7. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Ю. В. Миронов*, Высокомол. соед., 3, 66 (1961); *M. M. Matzner, R. P. Kurkju, R. J. Cotter, R. Barclay*, J. Polymer Sci., 9, 3295, 3309 (1965).
8. *H. Schnell*, Angew. chem., 68, 633 (1956).
9. *В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев*, Высокомол. соед., 10, II, 1329 (1968).