

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ 2-R-4,6-ДИГЛИЦИЛ-S-ТРИАЗИНОВ И НЕКОТОРЫХ БИС-ФЕНОЛОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 III 1976

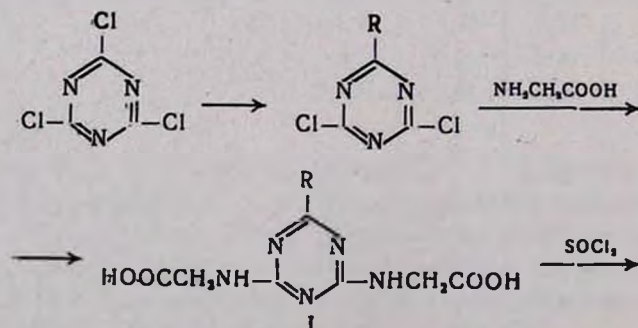
Осуществлен синтез полиарилатов хлорангидридов 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов и диана, гидрохинона, резорцина, фенолфталеина, 2,2-ди(4-оксифенил)-2-фенилэтана, ди(4-оксифенил)-фенилметана, 1,1-ди-(*п*-оксифенил)-1-(*п*-β-бромэтилфенил)этана.

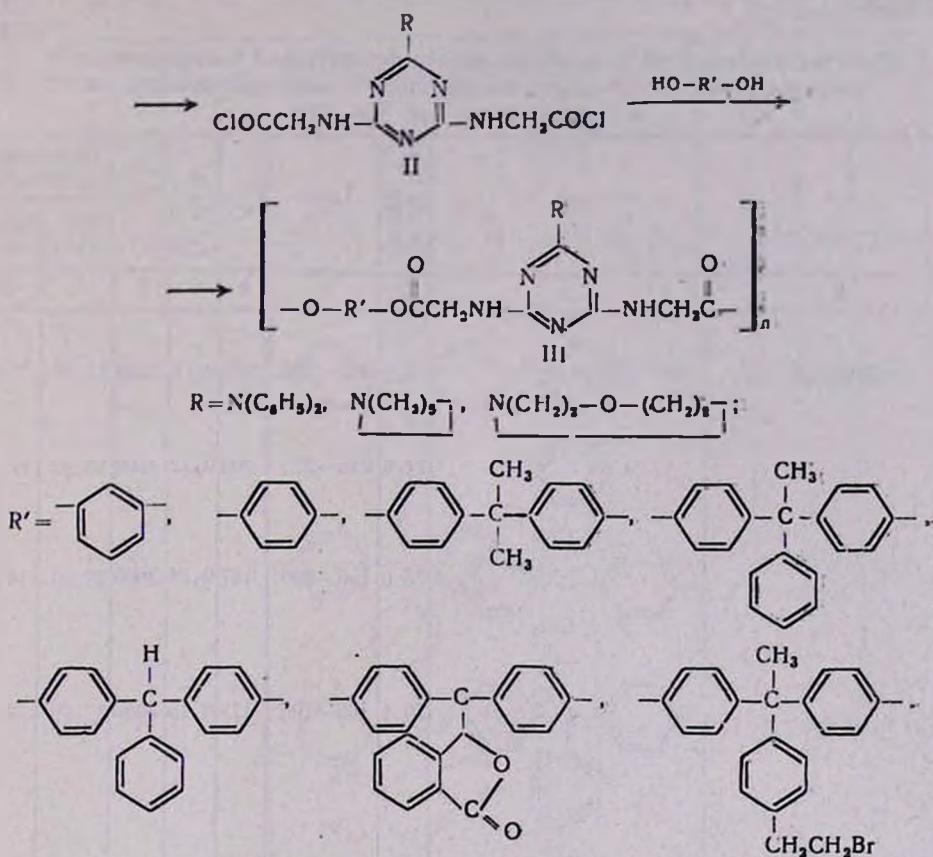
Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 13.

Кутепов и др. [1—3] синтезировали ряд полифенилен-s-триазиновых эфиров высокотемпературной поликонденсацией моноариламинозамещенных цианурхлорида с некоторыми бис-фенолами. Полученные полимеры имели хорошую термостойкость, но их недостатками были относительно низкие температуры размягчения (105—185°) и низкий молекулярный вес (800—1600).

В настоящей работе предпринята попытка получить полифенилен-s-триазиновые эфиры с хорошей термостойкостью и более высокими теплостойкостью и молекулярным весом. Ранее [4] нами были разработаны оптимальные условия синтеза полиарилатов на примере хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана. Представлялось интересным изучить влияние введения в макромолекулы полимеров других бис-фенолов, а также влияние заместителя в положении 2 молекулы хлорангидрида на тепло- и термостойкость полученных полиарилатов.

Синтез 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов, их хлорангидридов и полиарилатов на их основе осуществляли по схеме



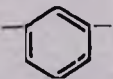
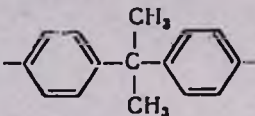
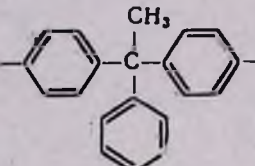
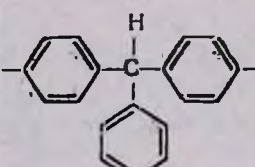
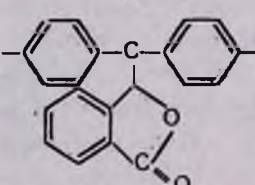
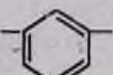


I получали взаимодействием соответствующих 2-замещенных цианурхлоридов с глицином в присутствии щелочи. II синтезировали кипячением I с избытком хлористого тионила в хлороформе в присутствии пиридина.

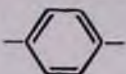
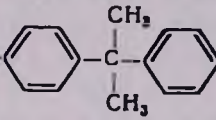
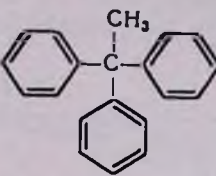
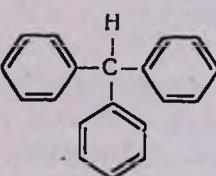
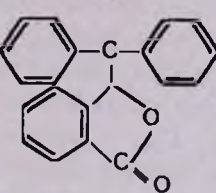
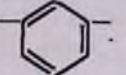
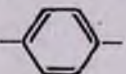
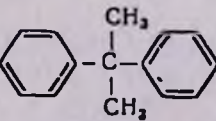
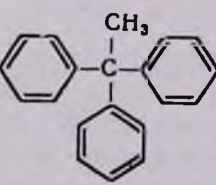
Синтез полиарилатов на основе 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина и бис-фенолов осуществляли в условиях [4] нагреванием хлорангидридов соответствующих дикислот с бис-фенолами в дитоллиметане в присутствии порошкообразного магния в течение 10 час. при 150—200°. Свойства полученных низкомолекулярных полиарилатов (олигоарилатов) приведены в таблице. Однако нужно отметить, что в случае II ($\text{R} = \text{N}(\text{CH}_2)_5-$ и $\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_8-$) в этих условиях

III получались частично не растворимыми в диметилформамиде (ДМФА). Полностью растворимые в ДМФА III были получены в более мягких условиях нагреванием в течение 8 час. при 150—180°. Такое различие, по-видимому, связано с наличием в молекуле II громоздкого остатка дифениламина, создающего пространственные затруднения, поэтому для успешного проведения поликонденсации хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина с бис-фенолами требуются более жесткие условия.

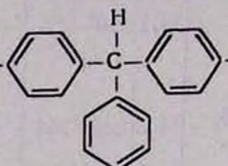
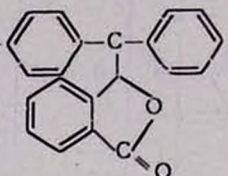
Свойства полиарилатов, полученных высокотемпературной поликонденсацией
хлорангидридов 2-R-4,6-диглицил-3-триазинов и некоторых бис-фенолов
в течение 10 час. при 150—200°

R	R'	Выход по- лимера, %	Т _{разм.} , °C	Т _{с.} , °C	[η] дл/г, 20°C	M _п	Содержание азота, %	
							най- дено	вычис- лено
1	2	3	4	5	6	7	8	9
—N(C ₆ H ₅) ₂		78,5	235—240	230	0,11	2900	17,38	17,94
		71,6	215—225	208	0,12	3160	16,80	17,94
		73,0	190—200	187	0,14	3690	13,90	14,33
		79,1	185—195	179	0,15	3950	12,29	12,95
		80,2	170—175	168	0,12	3160	12,90	13,24
		89,9	165—175	161	0,13	3430	12,36	12,42
		66,2	145—165	—	0,08	—	11,55	11,12
—N(CH ₂) ₅ —*		57,6	275—280	—	0,13	3430	21,37	21,86

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$-\text{N}(\text{CH}_2)_3-$		53,2	260—265	—	0,15	3950	22,28	21,86
..		54,3	245—255	—	0,14	3690	16,86	16,72
..		60,7	240—250	—	0,15	3950	14,50	14,88
..		61,3	240—255	—	0,12	3160	15,19	15,26
..		50,0	235—240	—	0,12	3160	14,02	14,18
$-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$		62,4	290—310	—	0,15	3950	21,60	21,75
..		60,1	280—290	—	0,14	3690	21,12	21,75
..		64,3	265—270	—	0,14	3690	16,30	16,65
..		56,0	260—270	—	0,12	3160	15,16	14,83

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{--N(CH}_2)_2\text{--O--(CH}_2)_2\text{--}^*$		58,0	255—265	—	0,13	3430	15,84	15,21
*		55,1	245—260	—	0,12	3160	14,42	14,13

* Синтез вели при 150—180° в течение 8 час.

** Синтез вели при 140—150° в течение 3 час.

При использовании в качестве бис-фенола 1,1-ди(*n*-оксифенил)-1-(*n*-β-бромэтилфенил)этана в указанных условиях получают неплавкие и не растворимые даже в муравьиной кислоте полимеры. Очевидно, в этих жестких условиях, помимо основной реакции поликонденсации, происходит отщепление бромистого водорода от бис-фенола или от образовавшегося полиарилата. Образовавшиеся при этом винильные группы, по-видимому, приводят к разветвлению и поперечному сшиванию линейных макромолекул. При проведении поликонденсации указанного бис-фенола с II $[R=N(C_6H_5)_2]$ в мягких условиях (3 часа при 140—150°) образуется исключительно растворимый продукт с содержанием 10,54% брома, что соответствует теоретическому количеству. Таким образом, создается возможность остановить реакцию на стадии образования растворимого олигоарилата, выделить его, и после добавления наполнителей (или без них) продолжить отверждение нагреванием с одновременным прессованием и получением готовых изделий.

Как видно из таблицы, температуры размягчения и температуры стеклования III аномально понижаются с увеличением заместителя у центрального углеродного атома бис-фенола. В ряду R температуры размягчения полимеров повышались в порядке $N(C_6H_5)_2 < N(CH_2)_5 < N(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$. T_c и $T_{разм.}$ III имеют высокие и близкие значения, что обусловлено сильным межмолекулярным взаимодействием (из-за высокой полярности и водородных связей) и соответствует данным [5]. По этой же причине прямые экстраполяции при определении характеристической вязкости $[\eta]$ имеют близкий к горизонтальному или горизонтальный, а при определении среднечислового молекулярного веса ($\bar{M}_n$) даже отрицательный наклон. Все полученные продукты III низкомолекулярные с $\bar{M}_n$ от 3000 до 4000.

Из рис. 1 видно, что синтезированные III обладают хорошей термоокислительной устойчивостью и теряют в весе не более 18% при 300 и не более 40% при 500°. Сшитый полимер на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина и 1,1-ди(*n*-оксифенил)-1-(*n*-β-бромэтилфенил)этана обладает повышенной термостойкостью; он теряет до 10% веса при 500° и практически не разлагается до 300°. На термомеханических кривых (рис. 2) довольно четко выражены три переходных состояния. Наличие области высокоэластичности для таких низкомолекулярных продуктов, по-видимому, связано с пластифицирующим действием громоздкого остатка дифениламина и с разветвленностью макромолекул.

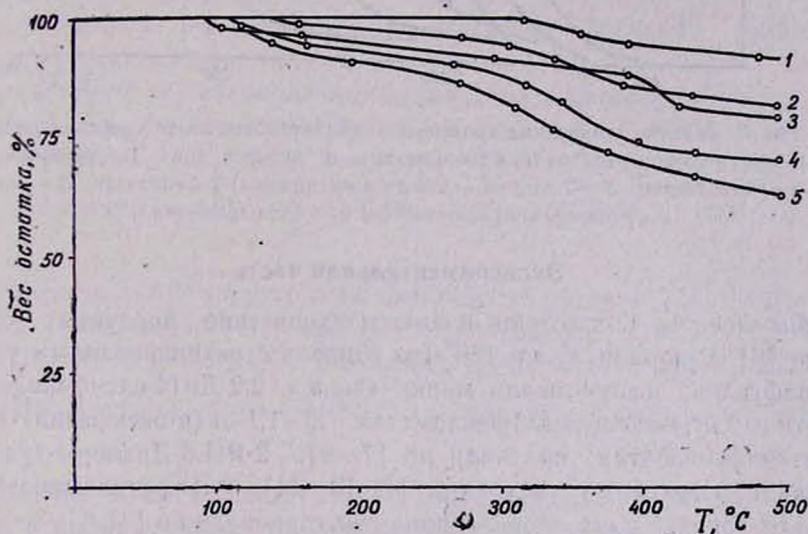


Рис. 1. Динамические термогравиметрические кривые полиарилатов на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина и бис-фенолов: 1 — 1,1-ди(*n*-оксифенил)-1-(*n*-β-бромэтилфенил)этан; 2 — 2,2-ди(4-оксифенил)-2-фенилэтан; 3 — резорцин; 4 — диан; 5 — фенолфталеин.

Все полученные образцы полиарилатов представляют собой порошки различных оттенков коричневого цвета с т. разм. 165—290°. Они не растворимы в обычных органических растворителях, мало растворимы в галогидсодержащих углеводородах и диоксане, растворимы в ДМФА, *N*-метилпирролидоне, *m*-крезоле и муравьиной кислоте. Полимеры III, $R=N(C_6H_5)_2$ хорошо растворяются также в диоксане. Сравнительно плохую растворимость полученных полимеров (даже в случае фенолфталеина), по-видимому, можно объяснить наличием межмолекулярных водородных связей и образованием сильно разветвленных или частично сшитых структур в результате протекания побочных реакций гомоконденсации [1].

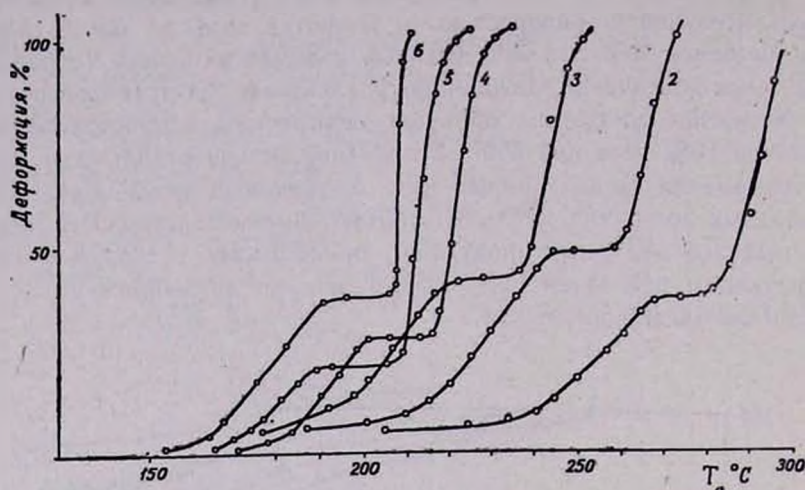


Рис. 2. Термо механические кривые полнарилатов на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина и *бис*-фенолов: 1 — резорцин; 2 — гидрохинон; 3 — диан; 4 — 2,2-ди(4-оксифенил)-2-фенилэтан; 5 — ди(4-оксифенил)фенилэтан; 6 — фенолфталеин.

Экспериментальная часть

Бис-Фенолы. Гидрохинон и диан (технические продукты) очищали по [6]. Резорцин, т. пл. 180° (из бензола с активированным углем). Фенолфталеин использовали марки «ч.д.а.». 2,2-Ди(4-оксифенил)-2-фенилэтан, ди(4-оксифенил)фенилметан и 1,1-ди(*n*-оксифенил)-1-(*n*-β-бромэтилфенил)этан получали по [7—9]. 2-R-4,6-Дихлор-*s*-триазины получали известными методами [2, 10—11]. 2-Дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазин и его хлорангидрид синтезировали по [4].

2-Пиперидил-4,6-диглицил-*s*-триазин (I). К раствору 23,3 г (0,1 моля) 2-пиперидил-4,6-дихлор-*s*-триазина в 60 мл ацетона при перемешивании прикапали раствор 15 г (0,2 моля) глицина в 80 мл 5*n* едкого натра в воде при температуре не выше 10°. Перемешивали еще 0,5 часа при этой температуре, 2 часа при комнатной и 1 час при 45°. При пониженном давлении отогнали ацетон, остаток разбавили водой и при интенсивном перемешивании прилили к избытку 25% уксусной кислоты. Выпавшие белые хлопья отфильтровали, тщательно промыли водой и высушили при 50—60°. Получено 25,6 г (82,6%) 2-пиперидил-4,6-диглицил-*s*-триазина, перекристаллизованного эфиром из смеси ДМФА: диоксан, (1:10), т. пл. 242—244°. Это белый порошок, не растворимый в обычных органических растворителях, мало растворимый в диоксане и хлороформе, хорошо растворимый в ДМФА и *N*-метилпирролидоне. Найдено %: С 46,76; Н 6,06; N 27,02. C₁₂H₁₈N₆O₄. Вычислено %: С 46,45; Н 5,84; N 27,08. ИК спектр, ν , см⁻¹: >C=O 1730; >C=N-сопр 1620, 1550, 1520 и N—H 3320, 3240.

2-N-Морфолил-4,6-диглицил-s-триазин(I). Синтез осуществляли взаимодействием соответствующих исходных соединений аналогично предыдущему. После удаления ацетона реакционную смесь подкислили уксусной кислотой и охладили до 0°. Выкристаллизовавшиеся хлопья отфильтровали, промыли ледяной водой и высушили при 50—60°. Выход 57,8%. Перекристаллизованный из воды 2-N-морфолил-4,6-диглицил-s-триазин представлял собой белый мелкокристаллический порошок с т. пл. 180—182°. Он растворим в ДМФА, диоксане, метаноле, ацетоне, мало растворим в бензоле и хлороформе. Найдено %: С 42,56; Н 5,45; N 27,09. $C_{11}H_{13}N_6O_5$. Вычислено %: С 42,31; Н 5,16; N 26,91. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: >C=O 1720; $\text{>C=N-}_{\text{сопр}}$ 1580, 1540; N—H 3250 и C—O—C 1230, 1120.

Хлорангидриды 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов получали взаимодействием I с хлористым тионилем в условиях [4].

Хлорангидрид 2-пиперидил-4,6-диглицил-s-триазина (II) получен с выходом 81,2%, разлагается при 310°. Найдено %: С 41,93; Н 5,07; Cl 20,44; N 23,96. $C_{12}H_{16}Cl_2N_6O_2$. Вычислено %: С 41,51; Н 4,64; Cl 20,42; N 24,20. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: C=O 1790, 1780; $\text{>C=N-}_{\text{сопр}}$ 1600, 1520.

Хлорангидрид 2-N-морфолил-4,6-диглицил-s-триазина (II) получен с выходом 77,5%, разлагается при 240°. Найдено %: С 37,36; Н 3,88; Cl 20,39; N 23,91. $C_{11}H_{14}Cl_2N_6O_3$. Вычислено %: С 37,83; Н 4,04; Cl 20,31; N 24,06. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: C=O 1770, 1720; $\text{>C=N-}_{\text{сопр}}$ 1590, 1510.

Все полученные II представляют собой светло-желтые порошки, растворимые в ароматических и галоидсодержащих углеводородах.

Синтез и обработку III проводили по [4]. В случае полимеров, содержащих в положении 2 триазинового цикла остатки пиперидина и морфолина, ввиду их плохой растворимости в диоксане вторичное пересаживание проводили эфиром из ДМФА. Т. разм. III определяли в капиллярах обычным способом, T_g на приборе Цетлина [12], экстраполированием прямолинейного участка термомеханической кривой на ось абсцисс, при этом прилагаемая нагрузка была равна 0,34 кг/см². $\bar{M}_n$ определяли для III, R=N(C₆H₅)₂ в диоксане на эбуллиографе ЭП-68, а для остальных образцов аналогично работе [13]. Термостойкость полимеров изучали на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески III на воздухе от 20 до 500° (5°/мин). Из данных динамического термогравиметрического анализа путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры. Характеристическую вязкость определяли капиллярным вискозиметром Уббелюде при 20° для растворов всех образцов полимеров в ДМФА. Выходы, т. разм. и другие свойства III определяли для дважды пересаживанных образцов.

2-R-4,6-ԴԻԳԼԻՑԻԼ-S-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ
 եվ ՄԻ ՔԱՆԻ ԲԻՍ-ՖԵՆՈԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻԱՐԻԼԱՏՆԵՐԻ
 ՍԻՆԹԵԶ եվ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

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

2-R-4,6-Դիգլիցիլ-S-տրիագլիցինների քլորանհիդրիդների և դիանի, հիդրո-
 խինոնի, ռեզորցինի, ֆենոլֆթալեինի, 2,2-դի-(4-օքսիֆենիլ)-2-ֆենիլէթանի,
 դի-(4-օքսիֆենիլ)ֆենիլմեթանի և 1,1-դի-(պ-օքսիֆենիլ)-1-(պ-β-բրոմէթիլ-
 ֆենիլ)էթանի փոխազդեցությունից սինթեզված են մի շարք պոլիարիլատներ,
 Յուլց է տրված, որ բիս-ֆենոլների կենտրոնական ածխածնի տեղակալիչների
 ծավալի մեծացումը զուգընթաց օրինաչափորեն իջնում են ստացված պո-
 լիարիլատների հալման և ապակեցման ջերմաստիճանները:

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYARYLATES ON THE BASIS OF 2-R-4,6-DIGLYCYL- S-TRIAZINES AND SOME *bis*-PHENOLS

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

It has been carried out the synthesis of polyarylates on the basis of chloranhydrides of 2-R-4,6-diglycyl-s-triazines and some *bis*-phenoles, such as dione, hydroquinone, resorcline, phenolphthalein, 2,2-*di*-(4-oxyphenyl)-2-phenylethane, *di*-(4-oxyphenyl)-phenylmethane and 1,1-*di*-(*n*-oxyphenyl)-1-(*n*-β-bromoethylphenyl)-ethane. It has been shown, that the melting points and glass temperatures of these polyarylates regularly decrease with increasing volumes of the substituents at the central carbon atom of *bis*-phenols.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Муравьев, Т. В. Девдериани, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Сообщения АН Груз. ССР, 48, 353 (1967).
2. Т. В. Девдериани, Д. Ф. Кутепов, Высокомогл. соед., Б11, 788 (1969).
3. Д. Ф. Кутепов, Пластмассы, № 12, 43 (1970).
4. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 717 (1976).
5. Д. Оудан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 36.
6. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препарат. методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 151.
7. Пат. США № 2858342; [С. А. 53, 6165в (1959)].
8. Пат. США № 2542688; [С. А. 45, 8713е (1951)].
9. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Э. С. Аванесян, С. Г. Мацюян, Высокомогл. соед., Б14, 537 (1972).
10. R. Audebert, J. Neel. Compt. rend. Acad. Sci. France, 258, 4749 (1964).
11. Г. И. Браз, В. К. Антонов, К. Н. Курдюмова, ЖОХ, 28, 2972 (1958).
12. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Зав. лаб., 22, 352 (1956).
13. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).