

УДК 547.678:6.01

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ 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 16 IV 1976

Осуществлен синтез полиарилатов на основе хлорангидридов 2-дифениламино-2-пиперидил- и 2-морфолил-4,6-диглицил-s-триазинов и гидрохинона, диана, резорцина, фенолфталена. Показано, что тепло- и термостойкость, а также растворимость сополиарилатов выше, чем у соответствующих однородных полиарилатов.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В предыдущем сообщении [1] нами были рассмотрены однородные полиарилаты двухатомных фенолов. Они отличались хорошей тепло- и термостойкостью, но их недостатком была плохая растворимость в органических растворителях.

Известно [2], что при сополимеризации или сополиконденсации свойства получаемых сополимеров можно варьировать в широких пределах, изменяя соотношение и химическую природу исходных веществ. Исходя из этого, нам представлялось интересным синтезировать смешанные полиарилаты, содержащие *симм*-триазиновый цикл в полимерной цепи.

В настоящей работе проведена сополиконденсация на основе хлорангидридов 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов и некоторых бис-фенолов с целью улучшения свойств этого вида полиарилатов, в частности, растворимости.

Сополиконденсацию проводили высокотемпературным методом, нагреванием смеси соответствующих компонентов в присутствии порошкообразного магния в дитоллиметане, в токе азота в течение 10 час. при 150—200°. На примере хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина (ХАД), диана (Д) и резорцина (Р) показано, что полимер с более высокой температурой размягчения и значением характеристической вязкости ($[\eta]$) получается при соотношении ХАД:Д:Р, равном 1:0,5:0,5 (табл., оп. 1—5). Такое соотношение исходных компонентов было принято за оптимальное и сохранялось при получении других сополиарилатов.

Из таблицы видно, что при близких значениях $[\eta]$ сополимеры имеют более высокие температуры размягчения по сравнению с соот-

ветствующими однородными полиарилатами, полученными в аналогичных условиях.

Таблица

Свойства смешанных полиарилатов на основе хлорангидридов 2-дифениламино-, 2-пиперидил- и 2-морфолил-4,6-диглицил-*s*-триазинов и гидрохинона, диана, резорцина, фенолфталеина

№ опыта	Исходные вещества и их соотношение, моли*	Выход полимера, %	$[\eta]$, дЛ/г	$T_{\text{разм}}$, °C	Растворимость**		
					в дioxане	в ацетоне	в спирте
1	ХАД:Д:Р=1:1:0	73,0	0,14	190—200	2	1	0
2	ХАД:Д:Р=1:0,9:0,1	66,0	0,13	205—210	2	1	0
3	ХАД:Д:Р=1:0,8:0,2	75,5	0,12	195—205	2	1	1
4	ХАД:Д:Р=1:0,5:0,5	70,6	0,15	230—240	2	1	1
5	ХАД:Д:Р=1:0,2:0,8	71,0	0,13	240—245	2	1	1
6	ХАД:Д:Ф=1:0:1	89,9	0,13	165—175	2	1	0
7	ХАД:Д:Ф=1:0,5:0,5	84,2	0,11	170—180	2	2	1
8	ХАД:Д:Г=1:0:1	71,6	0,12	215—225	2	1	0
9	ХАД:Д:Г=1:0,5:0,5	71,8	0,12	185—200	2	1	1
10	ХАД:Ф:Р=1:0,5:0,5	54,1	0,13	265—275	2	1	1
11	ХАПТ:Д:Р=1:1:0	54,3	0,14	245—255	0	0	0
12	ХАПТ:Д:Р=1:0,5:0,5	66,2	0,13	230—305	2	1	1
13	ХАПТ:Д:Ф=1:0:1	49,9	0,12	235—240	0	0	0
14	ХАПТ:Д:Ф=1:0,5:0,5	70,3	0,14	255—265	2	0	1
15	ХАПТ:Д:Г=1:0:1	53,3	0,15	260—265	0	0	0
16	ХАПТ:Д:Г=1:0,5:0,5	63,6	0,13	280—285	2	1	1
17	ХАПТ:Ф:Р=1:0,5:0,5	57,4	0,15	295—310	2	0	1
18	ХАПТ:ХАД:Д=0,5:0,5:1	78,9	0,13	200—215	2	1	0
19	ХАД:ХАМТ:Д=0:1:1	64,3	0,14	265—270	0	0	0
20	ХАД:ХАМТ:Д=0,5:0,5:1	68,9	0,14	285—290	2	0	1

* ХАД — хлорангидрид 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазина; ХАПТ — хлорангидрид 2-пиперидил-4,6-диглицил-*s*-триазина; ХАМТ — хлорангидрид 2-морфолил-4,6-диглицил-*s*-триазина; Г — гидрохинон; Д — диан; Р — резорцин; Ф — фенолфталеин

** 0 — полимер, в данном растворителе практически нерастворим; 1 — полимер растворим частично; 2 — полимер, растворим полностью.

Динамический термогравиметрический анализ (ДТГА) показал, что смешанные полиарилаты также обладают большей термостойкостью по сравнению с соответствующими однородными полиарилатами. Так, из рис. 1 видно, что сополимеры (кр. 1, 2) теряют не более 10% веса при 300°, в то время как однородные полимеры (кр. 3, 4) теряют при 300° до 19% веса.

По методу [3] вычислен состав сополимеров на содержание азота. Так, в случае сополимера (табл. оп. 4) при соотношении ХАД:Д:Р=1:0,5:0,5 мольное содержание мономеров с дианом и резорцином

составляет 49,58 и 50,41%, соответственно. Доказательством образования смешанных полиарилатов является увеличение растворимости сополимеров по сравнению с однородными полимерами. Особенно хорошо это видно в оп. 11—20, где однородные полиарилаты не растворялись ни в одном из приведенных растворителей, а смешанные полимеры полностью растворялись в диоксане и частично в спирте и ацетоне. Кривые осаждения сополимера и механической смеси гомополимеров, составленные при турбидиметрическом титровании (рис. 2), подтверждают наличие сополиконденсации. Как видно из рис. 2, кривая осаждения сополимера плавная, а на кривой осаждения механической смеси гомополимеров замечен переход, приблизительно соответствующий содержанию исходных гомополимеров.

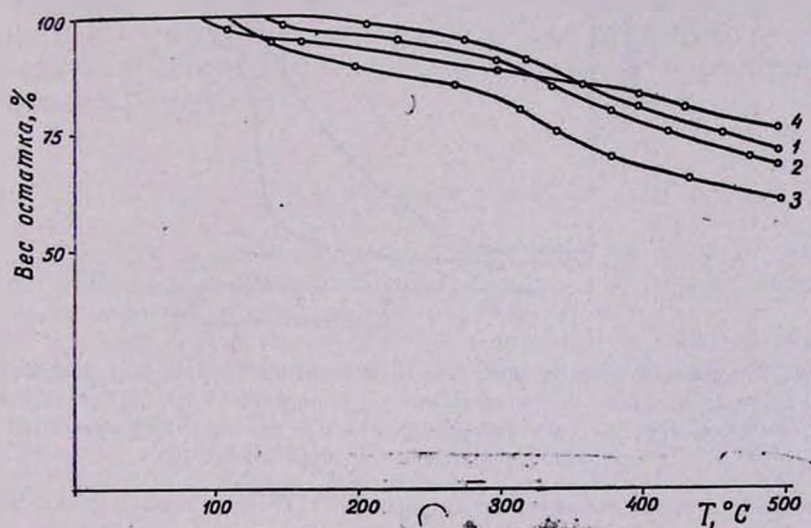


Рис. 1. Динамические термогравиметрические кривые полиарилатов и смешанных полиарилатов на основе хлорангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триазины (ХАД) и гидрохинона (Г), диана (Д), резорцина (Р) и фенолфталена (Ф): 1 — ХАД:Д:Р=1:0,5:0,5; 2 — ХАД:Ф:Р=1:0,5:0,5; 3 — ХАД:Д:Р=1:1:0; 4 — ХАД:Д:Р=1:0:1.

Среднечисловые молекулярные веса сополимеров ($\bar{M}_n$) были определены аналогично работе [4] и равнялись 2900—4000.

Все полученные полимеры представляли собой порошки от светло-желтого до коричневого цвета, растворимые в диметилформамиде, нитробензоле, *m*-крезоле, *N*-метилпирролидоне, муравьиной кислоте и указанных в таблице растворителях. При нанесении на дерево их 50% растворов в диоксане после высыхания получают глянцевые покрытия различных оттенков коричневого цвета, хорошо оттеняющие текстуру древесины.

Экспериментальная часть

Хлорангидриды 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов получены по [1]. Фенолфталеин использовали марки «ч.д.а.». Диан и гидрохинон (технические продукты) очищали по [5]. Резорцин, т. пл. 108° (из бензола с активированным углем). Поликонденсацию и обработку полученных полимеров проводили по [1]. Температуру размягчения полимеров определяли в капиллярах обычным способом, характеристические вязкости—катиллярным вискозиметром Уббелоде для растворов

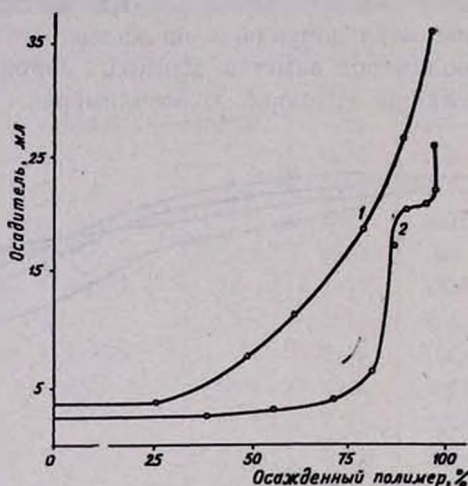


Рис. 2. Кривые осаждения при турбидиметрическом титровании сополимера и механической смеси гомополимеров: 1 — сополимер ХАД:Д:Р=1:0,8:0,2; 2 — механическая смесь гомополимеров ХАД—диан и ХАД—резорцин в соотношении 0,8:0,2, соответственно.

полимеров в диметилформамиде при 20° . ДТГА проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе ($5^\circ/\text{мин}$) от 20 до 500° . Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры. Турбидиметрическое титрование [6] осуществляли в системе диоксан (растворитель)—петролейный эфир (осадитель) при начальной концентрации полимеров, равной 2%. Выходы, температуру размягчения и $[\eta]$ определяли для образцов дважды пересажженных полимеров.

2-R-4,6-դիգլիցիլ-s-տրիազինների ֆլուրալիզիդների
 եվ ՄԻ ֆաևի բիս-Ֆենոլների չիմաւ վրա ԽԱՌԸ
 ՊՈԼԻԱՐԻԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
 ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ Լ Ի. Զ. ԱՍԱՏՈՐԻԱՆ

Իրականացված է 2-դիֆենիլամինո-, 2-պիպերիդիլ- և 2-մորֆոլիլ-4,6-դիգլիցիլ-s-տրիազինների քլորանհիդրիդների և հիդրոքսիդների, դիանի, ռեզոր-

ցինի, ֆենոլֆտալեինի հիման վրա խառը պոլիարիլատների սինթեզ: Յույց է տրված, որ ստացված համապոլիարիլատների ջերմակայունությունը և լուծելիությունը բարձր է նույնատիպ պոլիարիլատների նկատմամբ:

THE SYNTHESIS AND STUDY OF BLENDED POLYARYLATES ON THE BASIS OF CHLORANHYDRIDES OF 2-R-4,6-DIGLICYL-S-TRIAZINES AND SOME bis-PHENOLS

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

It has been carried out the synthesis of blended polyarylates on the basis of chloranhydrides of 2-diphenylamino, 2-piperidyl and 2-morpholyl-4,6-diglicyl-s-triazines and hydroquinone, diene, resorcline, phenol-faleine. It has been shown that the thermo- and heatstability as well as the solubility of copolyarylates are higher then those of the corresponding homogeneous polyarylates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Арм. хим. ж., 30, 74 (1977).
2. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Г. А. Сломинский, Основы химии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», М., 1966, стр. 168.
3. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 149.
4. В. Н. Заплишный, И. А. Асатурян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
5. У. Серексон, Т. Кемпбел, Препарат. методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 151.
6. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнкова, Изд. АН СССР, ОХН. 650 (1948).