

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СМЕШАННЫХ  
ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИАМИДОАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ  
ХЛОРАНГИДРИДА 2-ДИЭТИЛАМИНО-4,6-  
*бис*(*n*-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-*s*-ТРИАЗИНА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IV 1977

Осуществлен синтез смешанных полиамидов и полиамидоарилатов на основе хлорангидрида 2-диэтиламино-4,6-*бис*(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазина и гексаметилендиамин, *n*-фенилендиамина, фенолфталеина. Показано, что сополимеры обладают хорошей термостойкостью и улучшенной растворимостью.

Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 7.

Ранее [1, 2] нами были описаны полиамиды на основе хлорангидридов 2-замещенных 4,6-*бис*(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазин и некоторых алифатических и ароматических диаминов. Полученные гомополимеры обладали хорошей тепло- и термостойкостью, но их недостатком была плохая растворимость в органических растворителях. Интересно было, сохранив тепло- и термостойкость, улучшить растворимость полимеров.

Известно, что при сополимеризации или сополиконденсации свойства полученных сополимеров можно варьировать в широких пределах, изменяя соотношение и химическую природу исходных веществ [3].

Исходя из вышесказанного представлялось интересным получить смешанные полиамиды и полиамидоарилаты и изучить физико-химические свойства синтезированных сополимеров.

В качестве исходных веществ использовали хлорангидриды 2-диэтиламино-4,6-*бис*(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазина (ХАТ), терефталевой кислоты (ХТФ), гексаметилендиамин (ГМДА), *n*-фенилендиамин (*n*-ФДА) и фенолфталеин (Ф).

Выбор исходных веществ обусловлен большим различием в растворимости гомополимеров на их основе в диметилформамиде (ДМФА). Так, полиамид на основе ХАТ и ГМДА хорошо растворим в ДМФА, в то время как полимер на основе ХАТ и *n*-ФДА не растворим. Синтез сополимеров осуществляли межфазным методом в системе хлороформ—вода.

Оказалось, что сополимеры, содержащие до 50% *n*-ФДА, полностью растворимы в ДМФА, а увеличение содержания *n*-ФДА приводит к понижению растворимости (табл. 1). Учитывая значения растворимости и температуру размягчения полимеров, оптимальным соотношением ХАТ:ГМДА:*n*-ФДА является 1:0,8:0,2 (табл. 1). При сопоставлении кривых динамического термогравиметрического анализа (ТГА) гомополимеров, их механической смеси и соответствующего сополимера видно, что кривая сополимера не совпадает с остальными (рис. 1). Из рис. 2 видно, что кривая осаждения сополимера плавная, а на кривой осаждения механической смеси гомополимеров заметен переход, приблизительно соответствующий содержанию исходных гомополимеров.

Таблица 1

Некоторые свойства смешанных полиамидов на основе  
ХАТ, ГМДА, *n*-ФДА

Мольное содержание исходных веществ, ХАТ:ГМДА: <i>n</i> -ФДА	Выход, %	$\eta$ пр. дЛ/г	$T_{\text{разм.}}$ , °С	$T_{\text{начала разлож.}}$ , °С*	Растворимость в ДМФА, %
1:1:0	74,6	0,96	245—250	285	100
1:0,8:0,2	49,0	0,20	255—265	270	100
1:0,6:0,4	86,5	0,29	200—210	260	100
1:0,5:0,5	78,8	0,21	100—105	150	100
1:0,4:0,6	82,0	0,34	280—290	300	84
1:0,2:0,8	83,0	0,20	300—305	300	54
1:0:1	82,1	—	310—320	325	0

\*  $T_{\text{начала разлож.}}$  — по данным ДТГА (во всех таблицах).

Таблица 2

Некоторые свойства смешанных полиамидов на основе  
ХАТ, ХТФ, ГМДА

Мольное содержание исходных веществ, ХАТ:ХТФ:ГМДА	Выход, %	$\eta$ пр. дЛ/г	$T_{\text{разм.}}$ , °С	$T_{\text{начала разлож.}}$ , °С	Растворимость в ДМФА, %
1:0:1	50,0	0,96	245—250	285	100
0,8:0,2:1	55,8	0,64	265—270	300	77,0
0,6:0,4:1	50,9	0,50	270—275	305	62,4
0,5:0,5:1	65,8	0,36	280—290	310	43,5
0,4:0,6:1	70,7	0,50	285—295	320	21,0
0,2:0,8:1	88,9	0,42	300—305	325	15,0
0:1:1	97,1	—	330—335	350	0

Использование в качестве второго компонента хлорангидрида терефталевой кислоты привело (даже при соотношении ХАТ:ХТФ:

:ГМДА=0,8:0,2:1) к некоторому повышению тепло- и термостойкости сополимера (табл. 1,2). Если гомополимер на основе ХТФ и ГМДА не растворим в ДМФА, то сополимеры растворимы на 15—77%.

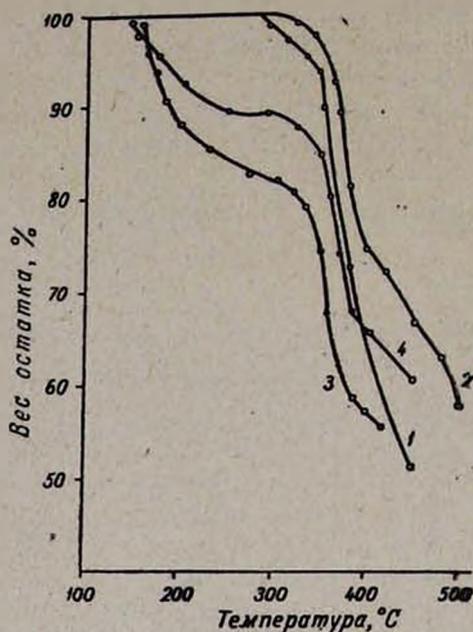


Рис. 1. Динамические термогравиметрические кривые полимеров: 1 — гомополиамид на основе ХТФ и ГМДА; 2 — гомополиамид на основе ХТФ и л-ФДА; 3 — сополиамид на основе ХТФ:ГМДА:л-ФДА (соотношение исходных компонентов 1:0,2:0,8 молей, соответственно); 4 — механическая смесь гомополимеров.

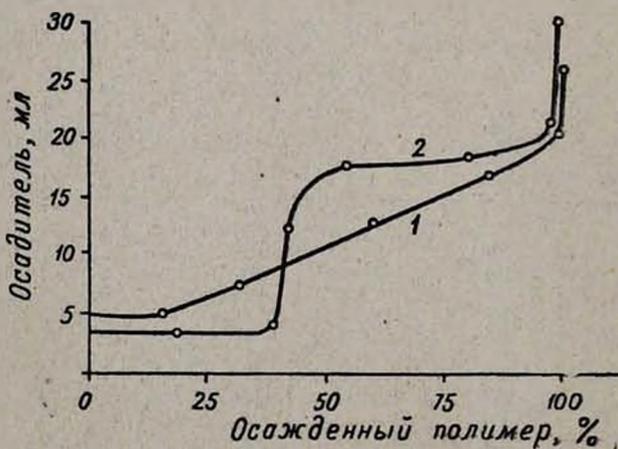


Рис. 2. Кривые осаждения турбодиметрического титрования полимеров: 1 — сополиамид на основе ХТФ:ГМДА:л-ФДА (соотношение исходных компонентов 1:0,6:0,4 молей); 2 — механическая смесь гомополимеров.

Использованием в качестве одного из компонентов фенолфталеина были синтезированы полиамидоарилаты. При синтезе полимеров на основе ХАТ:п-ФДА:Ф растворимость сополимеров в ДМФА повышалась с увеличением содержания фенолфталеина. При соотношении ХАТ:п-ФДА:Ф=1:0,2:0,8 получались полностью растворимые сополимеры, не разлагающиеся на воздухе до 280° (табл. 3).

Таблица 3

Выход и некоторые свойства полиамидоарилатов на основе ХАТ, п-ФДА, Ф

Мольное содержание исходных веществ, ХАТ:п-ФДА:Ф	Выход, %	$\eta$ пр., дл/г	$T_{\text{разм.}}$ , °С	$T$ . начала разлож., °С	Растворимость в ДМФА, %
1:1:0	82,1	—	310—320	325	0
1:0,8:0,2	81,5	—	330—340	355	50,3
1:0,6:0,4	60,5	—	280—290	330	60,6
1:0,5:0,5	64,6	0,57	255—260	285	76,4
1:0,4:0,6	51,0	0,27	240—250	280	87,7
1:0,2:0,8	55,9	0,22	230—235	280	100
1:0:1	69,5	0,52	220—230	260	100

Таблица 4

Некоторые свойства полиамидоарилатов на основе ХАТ, ГМДА, Ф

Мольное содержание исходных веществ, ХАТ:ГМДА:Ф	Выход, %	$\eta$ пр., дл/г	$T_{\text{разм.}}$ , °С	$T$ . начала разлож., °С	Потери веса, %	
					300°	500°
1:1:0	69,8	0,96	245—250	285	1,6	48,4
1:0,8:0,2	32,6	1,2)	250—260	305	—	50,8
1:0,6:0,4	37,5	1,53	230—235	240	1,9	54,4
1:0,5:0,5	71,6	1,02	150—160	175	6,2	53,1
1:0,4:0,6	47,6	0,47	230—240	270	2,0	77,0
1:0,2:0,8	43,2	0,43	235—245	265	2,5	50,6
1:0:1	42,4	0,52	220—230	260	2,2	84,4

Полиамидоарилаты на основе ХАТ:ГМДА:Ф полностью растворяются в ДМФА при любых соотношениях исходных веществ, при этом наиболее термостойким оказался сополимер при соотношении исходных компонентов ХАТ:ГМДА:Ф, равным 1:0,8:0,2 (табл. 4).

Наличие сополиконденсации в случае смешанных полиамидов и полиамидоарилатов доказано данными элементного анализа, ТГА, ИКС и методом дробного осаждения (рис. 1, 2 и табл. 1—4).

Все полученные сополимеры представляют собой порошки белого, желтого и красноватого цвета с приведенной вязкостью ( $\eta_{\text{пр}}$ ) 0,2—

1,53 дл/г, т. разм. 100—340° и температурой начала разложения (т. начала разлож.) 15%—355°. Кроме ДМФА, они растворимы также в N-метилпирролидоне, м-крезоле, серной кислоте и диметилсульфоксиде (ДМСО). Рентгеноструктурный анализ сополимеров показал отсутствие областей кристалличности. Подавляющее большинство сополимеров способны к пленкообразованию.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Хлорангидриды 2-диэтиламино-4,6-бис(п-карбоксифенокси)-s-триазина и терефталевой кислоты получали по [1, 4]. Гексаметилендиамин очищали перегонкой с эффективным дефлегматором, п-фенилендиамин—2-кратной перекристаллизацией из воды с активированным углем в токе азота, фенолфталеин очищали по [5]. Все использованные растворители были тщательно очищены общепринятыми методами [6].

### Синтез сополимеров

К 0,1 М водно-щелочному раствору смеси диаминов при перемешивании и 20° быстро прикапали 0,1 М хлороформный раствор хлорангидрида. Перемешивали при этой температуре еще 30 мин., полимер фильтровали, тщательно промывали последовательно ацетоном, теплой водой, ацетоном и сушили в вакуум-эксикаторе при 60° до постоянного веса. Синтез полиамидоарилатов осуществляли в аналогичных условиях.

Температуру размягчения полимеров определяли обычными способами. Приведенную вязкость определяли в капиллярных вискозиметрах Уббелодде для 1% растворов полимеров в м-крезоле при 20°. ТГА полимеров проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе от 20 до 500° (5°/мин). Из данных ТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры. Дифрактограммы всех образцов полимеров сняты на дифрактометре ДРОН-1,5 с режимом трубки 30 кв, 20 та, Cu к α с Ni-фильтром от 10 до 70°. Дробное осаждение осуществляли в системе ДМСО (растворитель)—вода (осадитель) при начальной концентрации полимеров 2%. Растворимость полимеров определяли по [7].

2-դիէթիլամին-4,6-բիս-(պ-կարբօքսիֆենօքսի)-s-տրիազինի  
քլորանհիդրիդի շիման վրա ԽԱՌԸ ՊՈԼԻԱՄԻԴԻՆԵՐԻ  
ԵՎ ՊՈԼԻԱՄԻԴՈԱՐԻԼԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ  
ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Գ. Մ. ՊՈԳՅԱՆ, Ի. Ա. ԱՍԱՏՐՅԱՆ Ե Վ. Ն. ԶԱՅԿՈՎՍԿԻ

Իրականացված է 2-դիէթիլամին-4,6-բիս-(պ-կարբօքսիֆենօքսի)-s-տրիազինի քլորանհիդրիդի և հերամեթիլենդիամինի, պ-ֆենիլենդիամինի, ֆենոլ-

Ֆտալիինի հիման վրա խառը պոլիամիդների և պոլիամիդոարիլատների սինթեզ: Ցույց է տրված, որ ստացված համապոլիամիդները և պոլիամիդոարիլատները համապատասխան համոպոլիմերների նկատմամբ օժտված են բարձր շերմակայունությամբ և լուծելիությամբ:

SYNTHESIS OF SOME MIXED POLYAMIDES AND  
POLYAMIDOARYLATES ON THE BASIS OF 2-DIETHYLAMINO-  
4,6-*bis*-(*p*-CARBOXYPHENOXY)-*s*-TRIAZINE ACID CHLORIDE  
AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

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

The synthesis of some mixed polyamides and polyamidoarylates has been carried out on the basis of 2-diethylamino-4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenoxy)-*s*-triazine acid chloride and hexamethylene diamine, *p*-phenylenediamine, phenolphthalein. The synthesized copolymers were shown to possess higher thermostability and solubility as compared with the corresponding homopolymers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 597 (1976).
2. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 963 (1976).
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 108, 113.
4. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 107.
5. Мономеры для поликонденсации, Изд. «Мир», М., 1976, стр. 476.
6. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Органические растворители, ИЛ, М., 1958, стр. 332, 390, 436.
7. А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 105.