

УДК 547.678:6.01

## ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ХЛОРАНГИДРИДОВ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,6-бис-(*n*-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-*s*-ТРИАЗИНОВ И НЕКОТОРЫХ бис-ФЕНОЛОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Л. М. АКОПЯН, Д. Н. ОГАНЕСЯН и Э. С. АВАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

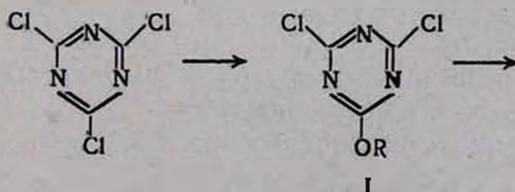
Поступило 5 I 1977

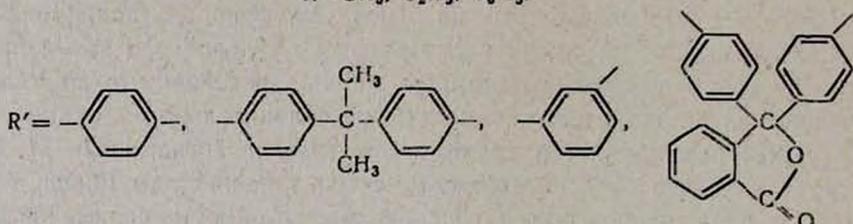
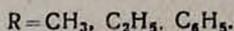
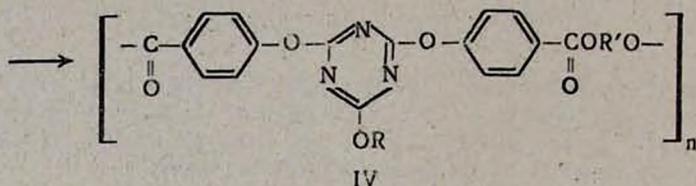
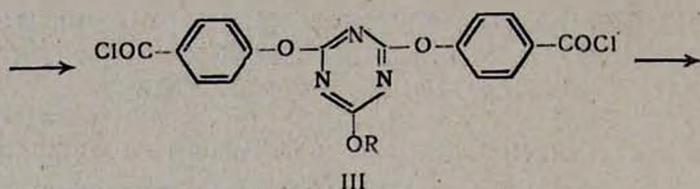
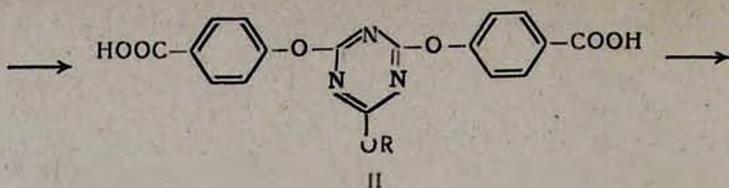
Осуществлен синтез 2-метокси-, 2-этокси- и 2-фенокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов и их хлорангидридов. Изучены межфазная поликонденсация указанных хлорангидридов с гидрохиноном, 2,2-ди(4-оксифенил)пропаном, фенолфталеином и резорцином, а также некоторые свойства полученных полимеров.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 9.

Известно, что полиэфиры на основе бис-фенолов (полиарилаты) с фенильными заместителями у центрального углеродного атома представляют собой аморфные полимеры, хорошо растворимые во многих органических растворителях, обладающие сравнительно высокими температурами размягчения и другими ценными свойствами [1—3]. Известно также, что введение симметричного триазинового цикла в полимерные цепи приводит к повышению термостойкости полимеров [4]. В работе [5] показана возможность получения полиарилата на основе 2-метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазина и гидрохинона. Исходя из вышесказанного определенный интерес может представить синтез полиарилатов на основе бис-фенолов и производных циануровой кислоты.

В настоящей работе осуществлен синтез 2-замещенных 4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазинов, их хлорангидридов и изучены поликонденсации указанных хлорангидридов с 2,2-ди(4-оксифенил)пропаном (диан), гидрохиноном, резорцином и фенолфталеином на границе раздела фаз. Синтез упомянутых замещенных триазинов, их хлорангидридов и полимеров на их основе осуществлен по схеме





II получали конденсацией I с 4-оксибензойной кислотой в присутствии едкого натра. Синтез хлорангидридов III осуществляли взаимодействием II с хлористым тиониллом.

Межфазную поликонденсацию проводили контактом растворов хлорангидридов III в хлороформе с водно-щелочными растворами бис-фенолов. Изучено влияние температуры, концентрации исходных компонентов и продолжительности реакции на выход и характеристическую вязкость ( $[\eta]$ ) полиарилатов. В табл. 1 приведены результаты межфазной поликонденсации синтезированных хлорангидридов с гидрохиноном в зависимости от температуры реакции. Как видим, в изученных условиях оптимальной температурой, обеспечивающей наибольший выход полимера, является  $40^\circ$ ; при этом  $[\eta]$  и  $T_{\text{разл}}$  мало зависят от температуры.

На примере поликонденсации хлорангидрида III ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) и гидрохинона исследовано влияние продолжительности реакции (рис. 1). Оказалось, что реакция завершается в течение 30 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности не приводит к повышению выхода и  $[\eta]$  полимера. При изучении влияния концентрации исходных компо-

ментов (табл. 2) оказалось, что наивысшие значения выхода,  $[\eta]$  и  $T_{разм}$  полиарилатов получают при концентрации исходных компонентов, равной 0,1 моль/л.

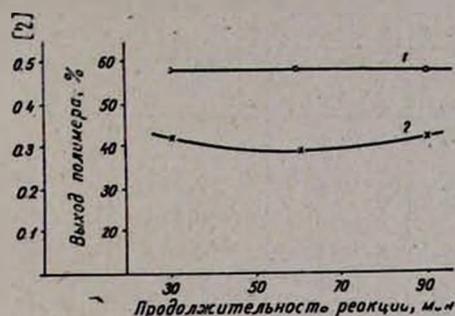


Рис. 1. Зависимость выхода и  $[\eta]$  полиарилата на основе хлорангидрида 2-метокси-4,6-бис-(*л*-карбоксифенокси)-*s*-триазина и гидрохинона от продолжительности реакции. Концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л, температура 40°. 1 — выход полимера; 2 — характеристическая вязкость.

На основе найденных оптимальных условий был синтезирован ряд полиарилатов, некоторые свойства которых приведены в табл. 3. Широкий интервал  $T_{разм}$  полимеров (табл. 1—3), по-видимому, свидетельствует об их аморфности.

Таблица 1

Влияние температуры реакции хлорангидридов III с гидрохиноном на выход,  $[\eta]$  и  $T_{разм}$  полимера. Продолжительность реакции 30 мин, концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л, скорость перемешивания 1500 об/мин

III, R	Температура реакции, °C	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, д.л./г	$T_{разм}$ полимера, °C
CH <sub>3</sub>	20	36,0	0,30	155—165
	40	69,8	0,33	170—180
	60	21,2	0,31	145—155
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20	—	—	—
	40	40,0	0,33	150—165
	60	28,8	0,33	150—165
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20	—	—	—
	40	50,5	0,36	220—240
	60	45,4	0,36	220—250

Термостойкость некоторых образцов полиарилатов изучали методом динамического термогравиметрического анализа (ДТГА). Оказалось, что они обладают хорошей термоокислительной устойчивостью (табл. 3 и рис. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации исходных компонентов на выход,  $[\eta]$  и Трзм полиаридата на основе III ( $R=CH_3$ ) и гидрохинона. Температура реакции  $40^\circ$ , продолжительность реакции 30 мин, скорость перемешивания 1500 об/мин

Концентрация исходных компонентов, моль/л	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г	Трзм полимера, °С
0,05	65,7	0,28	115—130
0,075	69,4	0,31	130—150
0,1	69,8	0,33	170—180
0,15	56,8	0,29	170—180
0,2	58,8	0,30	130—150
0,3	54,9	0,24	110—120

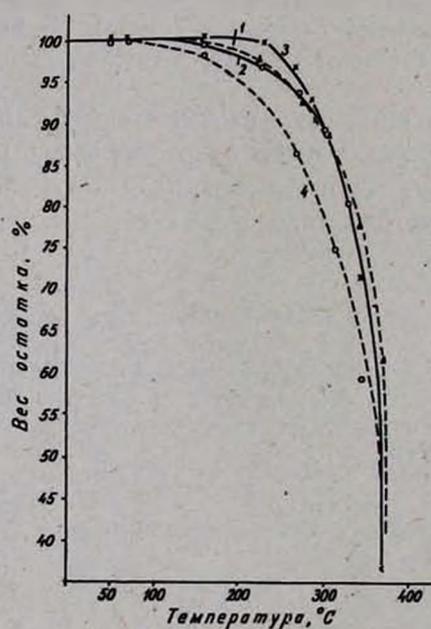
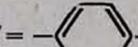
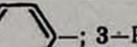


Рис. 2. Динамические термогравиметрические кривые полиаридатов IV:

1 —  $R=CH_3$ ;  $R' =$  ; 2 —  $R=C_6H_5$ ,  $R' =$  ; 3 —  $R=CH_3$ ,

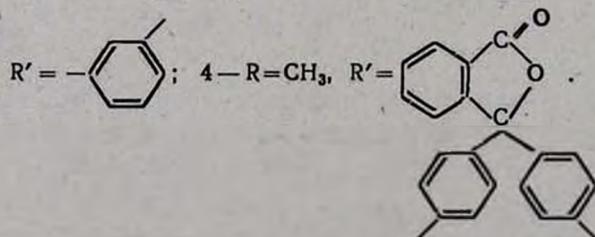


Таблица 3

Свойства полиарилатов на основе хлорангидридов 2-R-4,6-бис-(л-карбоксафенокси)-s-триазинов и некоторых бис-фенолов.  
 Температура 40°, продолжительность реакции 30 мин, концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л,  
 концентрация NaOH 0,22 моль/л

III, R	бис-Фенол	Выход полимера, %	[η] полимера, дл/з	Трвзм полимера, °С	Потеря веса полимера при 310°, %	Найдено, %			Вычислено, %			И К С	
						С	Н	N	С	Н	N	группа	ν, см <sup>-1</sup>
СН <sub>3</sub>	Гидрохинон	59,8	0,33	170—180	12,0	62,33	3,98	9,64	63,03	3,20	9,18	C=C, C=N, C=O	1530, 1600, 1730
СН <sub>3</sub>	Диан	57,0	0,28	190—200	10,1	66,95	4,60	7,27	68,88	4,30	7,30	C=C, C=N, C=O	1550, 1600, 1730
СН <sub>3</sub>	Фенолфталеин	58,2	0,37	200—210	26,3	65,90	3,10	6,00	68,60	3,41	6,30	C=C, C=N, C=O	1528, 1600, 1730
СН <sub>3</sub>	Резорцин	59,2	0,22	150—160	12,7	63,50	3,71	9,52	63,03	3,20	9,18	C=C, C=N, C=O	1530, 1600, 1730
С <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Гидрохинон	47,0	0,33	150—165	—	63,10	4,35	9,29	63,71	3,60	8,96	C=C, C=N, C=O	1528, 1600, 1730
С <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Диан	57,0	0,21	180—190	—	68,91	4,53	7,42	69,23	4,93	7,15	C=C, C=N, C=O	1530, 1730
С <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Гидрохинон	50,0	0,36	200—210	12,6	67,95	3,20	7,90	67,07	3,20	8,08	C=C, C=N, C=O	1575, 1600, 1730
С <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Диан	50,0	0,39	200—205	11,0	72,12	4,10	6,51	71,57	4,20	6,50	C=C, C=N, C=O	1530, 1600, 1730

Полученные полиарилаты представляют собой порошки белого и серого цвета, растворимые в диметилформамиде (ДМФА), *m*-крезоле, серной кислоте и не растворимые в обычных органических растворителях.

### Экспериментальная часть

**Исходные соединения.** Цианурхлорид очищали 2-кратной перекристаллизацией из бензола (т. пл. 146—147°). 2-Замещенные 4,6-дихлор-*s*-триазины получали по [6, 7]. 4-Оксибензойную кислоту очищали перекристаллизацией из воды с активированным углем [8]. Гидрохинон и диан, технические продукты, очищали по [9]. Резорцин, т. пл. 108° (из бензола). Фенолфталеин использовали марки «ч.д.а.», едкий натр—«х.ч.». 2-Метокси-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазин и его хлорангидрид получали по [5]. 2-Этоксид- и 2-феноксид-4,6-бис(*n*-карбоксифенокси)-*s*-триазины и их хлорангидриды синтезировали в условиях, описанных в [5].

**2-Этоксид-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазин (II, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).** Из 14,5 г (0,04 моля) 2,4-дихлор-6-этоксид-*s*-триазина в 295 мл ацетона и 21,6 г (0,16 моля) 4-оксибензойной кислоты в 295 мл 2,7 *n* раствора едкого натра при 20° получено 20,7 г (70%) 2-этоксид-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазина с т. пл. 242—243° (ацетон—вода, 1:5). Найдено %: С 57,60; Н 3,95; N 11,13. C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено %: С 57,43; Н 3,80; N 10,93. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: С=С, С=N 1590, 1600; ArCOOH 1690, OH<sub>кисл</sub> 3060.

**2-Феноксид-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазин (II, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).** Из 12,1 г (0,05 моля) 2,4-дихлор-6-феноксид-*s*-триазина в 245 мл ацетона и 13,8 г (0,102 моля) 4-оксибензойной кислоты в 188 мл 2,7 *n* раствора едкого натра при 20° получено 19 г (83,3%) 2-феноксид-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазина с т. пл. 232—233°. Найдено %: С 60,0; Н 3,42; N 9,13. C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено %: С 60,31; Н 3,72; N 9,20. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: С=С, С=N 1590, 1600, OH<sub>кисл</sub> 3041.

**Хлорангидрид 2-этоксид-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазина (III, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).** Из 15 г (0,04 моля) II (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 62,3 г (0,52 моля) хлористого тионила и 6 мл сухого пиридина получено 15,4 г (94%) соответствующего хлорангидрида с т. пл. 78—79°. Найдено %: С 52,50; Н 3,49; Cl 16,70; N 10,0. C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: С 52,65; Н 3,40; Cl 16,30;

O  
||

N 9,71. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: С=С, С=N 1590, 1620; С—Cl 1760.

**Хлорангидрид 2-феноксид-4,6-бис(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазина (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).** Из 10 г (0,022 моля) II (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 37,4 г (0,31 моля) хлористого тионила и 5 мл пиридина получено 10 г (92%) хлорангидрида с т. пл. 80—81°. Найдено %: С 52,91; Н 2,72; Cl 13,90; N 8,63.

$C_{23}H_{13}Cl_2N_3O_5$ . Вычислено %: С 52,45; Н 2,86; Cl 13,48; N 8,42. ИК

О  
||  
спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : C=C; C=N 1590, 1610, C—Cl 1710.

*Межфазная поликонденсация.* К 0,1 М водно-щелочному раствору бис-фенола при перемешивании (1500 об/мин) и температуре 40° прикапывали соответствующее количество 0,1М раствора хлорангидрида в хлороформе. Смесь перемешивали при этой температуре еще 30 мин., образовавшийся полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой, затем ацетоном. Полученные полиарилаты растворяли в ДМФА, осаждали водой и сушили в вакууме (10—20 мм) при 60° до постоянного веса (табл. 3).

Температуры размягчения IV определяли в капиллярах обычным способом, характеристические вязкости—с помощью вискозиметра Уб-белюде для растворов полимеров в ДМФА при 20°C. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле и в брикетах с КВг. ДТГА проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полимера на воздухе (5°/мин) от 20 до 500°. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса полимеров от температуры.

2-ՏԵՂԱԿԱԿԱՄ 4,6-բիս(պ-ԿԱՐՔՕՔՍԻՅԵՆՕՔՍԻ)-s-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ  
ՔԼՈՐԱՆԶԻԴԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ԲԻՍ-ՖԵՆՈԼՆԵՐԻ  
ՊՈԼԻԷՆՈԼԻՆՍՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Լ. Մ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Դ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Է. Ս. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ

Իրականացված է 2-մեթօքսի-, 2-էթօքսի- և 2-ֆենօքսի-4,6-բիս-(պ-կարքօքսիֆենօքսի)-սիմ-տրիազինների և նրանց քլորանհիդրիդների սինթեզը: Ուսումնասիրված են նշված քլորանհիդրիդների միջֆազ պոլիկոնդենսացիայի ճիգրոֆինոնի, 2,2-դի-(4-օքսիֆենիլ)պրոպանի, ֆենոլֆտալինի, ռեզորցինի հետ և ստացված պոլիմերների որոշ հատկությունները:

INVESTIGATION OF THE POLYCONDENSATION  
OF 2-SUBSTITUTED 4,6-bis-(p-CARBOXYPHENOXY)-s-TRIAZINE  
ACID CHLORIDES WITH SOME bis-PHENOLS

G. M. POGHOSSIAN, L. M. HAKOPIAN, D. N. HOVHANESSIAN  
and E. S. AVANESSIAN

The synthesis of 2-methoxy, 2-ethoxy and 2-phenoxy-4,6-bis-(p-carboxyphenoxy)-s-triazines (II) and their acid chlorids (III) has been realized. II was obtained by the condensation of 2,4-dichloro-6-substituted s-triazine with 4-hydroxybenzoic acid in the presence of sodium hydroxide. III was synthesized by the interaction of II with thionyl chloride.

Interphase polycondensation of 2-substituted 4,6-*bis*-(*p*-carboxyphenoxy)-*s*-triazines with hydroquinone, 2,2-di(4-oxуphenyl)propane, phenolphthalein and resorcinol has been realized and several properties of the synthesized polymers have been investigated.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Conix, Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959).
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, А. Н. Баскаков, Изв. АН СССР, сер. хим; 141, 1964.
3. В. А. Панкратов, Канд. диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965 г.
4. Д. Шихан, А. Бенц, Н. Петрополус, Химия и технология полимеров, 10, № 8, 13 (1962).
5. Г. М. Погосян, И. А. Асатурян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 20, 597 (1976).
6. Г. И. Браз, ЖОХ, 25, 1413 (1955).
7. R. Hirt, H. Nidecker, R. Berchtold, Helv Chim. Acta, 33, 1367 (1955).
8. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 1949, сб. 2, стр. 391.
9. У. Сёренсон, Т. Камбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 151, 152.