

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ ПРОИЗВОДНЫМИ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНОМ

М. Л. ЕРИЦЯН, Р. А. КАРАМЯН, Н. П. ЕРИЦЯН,
Ш. А. САГАТЕЛЯН и К. А. КАРАПЕТЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 16 VI 1982

Исследовано взаимодействие производных изоциануровой кислоты с диметилдихлорсиланом. В результате получены кремнийорганические олигомеры, содержащие *симм*-триазиновые циклы в цепи.

Табл. 1, библиографических ссылок 10.

Кремнийорганические соединения и полимеры на их основе довольно широко используются при создании термостойких композиционных материалов [1—3]. Получение кремнийорганических полимеров в основном осуществляется методом поликонденсации. В качестве мономера зачастую используют диметилдихлорсилан [4, 5]. В литературе практически отсутствуют данные по получению кремнийорганических полимеров и смол, содержащих *симм*-триазиновые циклы в цепи. Между тем, эти олигомерные материалы могут быть использованы в качестве фунгицидов, антипиренов, эффективных добавок при создании композиционных материалов различного назначения.

Целью данной работы является синтез ряда олигомерных продуктов на основе производных изоциануровой кислоты и диметилдихлорсилана. Использованы: трис-1,3,5-метилолизоцианурат, трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-феноксипропил)изоцианурат, трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-хлорпропилоксиметил)изоцианурат, трис-1,3,5-(1,6-дихлорпрокси-3-хлор-3-циклогексенил)метилизотиоцианурат.

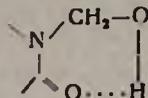
В результате реакции между вышепредставленными соединениями и диметилдихлорсиланом независимо от температуры и продолжительности реакции образуются нешитые продукты, растворимые во многих органических растворителях.

Как известно [6], при реакции трифункциональных соединений с бифункциональными при степени конверсии мономеров (α), равной 0,4 и выше, начинается гелеобразование. Однако в исследуемых системах даже при довольно высоких температурах (90—95°) не наблюдается выделения сшитого продукта.

Полученные продукты являются олигомерами. Отсутствие хлора в продуктах реакции говорит о полном расходовании диметилдихлорсилана в процессе поликонденсации. Отсутствие же трехмерных сеток в продуктах реакции и их олигомерность, по всей вероятности, говорят в пользу циклообразования в процессе поликонденсации, приводящего к снижению вероятности трехмерной поликонденсации между реагирующими соединениями.

Синтезированные олигомеры исследовали методом ИК спектроскопии. Олигомерность полученных продуктов подтверждена численными значениями молекулярных масс.

Необходимо отметить, что реакционная способность трис-1,3,5-оксиметильного производного изоциануровой кислоты по отношению к диметилдихлорсилану значительно ниже, чем других производных изоциануровой кислоты. Низкая реакционная способность, по-видимому, объясняется наличием водородной связи:



Действительно, в ИК спектрах трис-1,3,5-оксиметиллоизоцианурата четко обнаруживаются поглощения в области 2990—3450 см⁻¹, соответствующие «свободным» и «связанным» гидроксильным группам. Характеристики олигомеров приводятся в таблице.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Трис-1,3,5-метиллоизоцианурат получен согласно [7]. Трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-хлорпропил)оксиметилизоцианурат, трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-феноксипропил)изоцианурат получены согласно [8, 9]. Мол. массы продуктов определяли методом эбулиоскопии [10]. В качестве растворителя использовали диоксан.

Олигомеры на основе производных изоциануровой кислоты и диметилдихлорсилана

Таблица

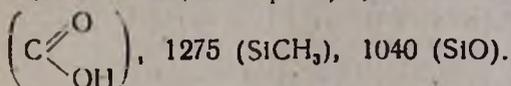
| Продукты | Цвет | Мол. масса | Найдено, % | | | | | Температура размягчения, °С |
|----------|-------------------|------------|------------|-------|------|------|-------|-----------------------------|
| | | | N | C | H | Si | Cl | |
| I | Бесцветный | 800 ± 80 | 15,05 | 34,5 | 4,4 | 9,95 | — | 70—80 |
| II | Светло-коричневый | 1800 ± 85 | 6,23 | 60,54 | 5,31 | 4,0 | — | 89—92 |
| III | Коричневый | 1600 ± 80 | 7,21 | 36,21 | 4,9 | 4,85 | 12,9 | — |
| IV | Коричневый | 2600 ± 80 | 4,55 | 43,3 | 3,25 | 2,0 | 11,85 | 96—98 |

Взаимодействие трис-1,3,5-метиллоизоцианурата с диметилдихлорсиланом (ДМДХС). В реактор при 40—45° загружали 0,1 моля ДМДХС, постепенно добавляли 0,1 моля трис-1,3,5-метиллоизоцианурата и при постоянном перемешивании температуру доводили до 95—100°. Перемешивание продолжали 1,5—2 ч. В процессе реакции наблюдается выделение HCl. После окончания реакции продукт неоднократно промывали этиловым спиртом и затем сушили при 45—50° в вакууме 10—15 тор 8—10 ч. ИК спектр I, ν, см⁻¹: 763 (изоциануратное кольцо), 1040 (SiO), 1275 (SiCH₃) 3200—3400 (OH).

Взаимодействие трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-феноксипропил)изоцианурата с ДМДХС. Реакцию проводили аналогично предыдущей при 60—65° в течение 1,5—2 ч. ИК спектр II, ν , см^{-1} : 763 (изоциануратное кольцо), 1040 (SiO), 1275 (SiCH₃) 3200—3400 (OH), 1220 (OC₆H₅).

Взаимодействие трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-хлорпропилоксиметил)изоцианурата с ДМДХС. При 50—60° и перемешивании к 0,1 моля ДМДХС добавляли 0,1 моля трис-1,3,5-(2-гидрокси-3-хлорпропилоксиметил)изоцианурата. Температуру доводили до 80—90° и продолжали перемешивание до прекращения выделения HCl (1,5—2 ч). После завершения реакции продукт обрабатывали хлороформом, затем этилацетатом. ИК спектр III, ν , см^{-1} : 763 (изоциануратное кольцо), 1040 (SiO), 1275 (SiCH₃), 675 (CCl), 3150—3400 (OH), 1120 (CH₂OCH₂).

Взаимодействие трис-1,3,5-(1,6-дикарбокси-3-хлорциклогексенил-3)-метилизоцианурата с ДМДХС. Реакцию проводили при 75—80° в течение 1,5—2 ч. После завершения продукт неоднократно промывали этилацетатом. ИК спектр IV, ν , см^{-1} : 763 (изоциануратное кольцо), 1720



ՅԻԱՆՈՒՐԱԹՔՎԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼԴԻԺԼՈՐՍԻԼԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ, Ռ. Ա. ԲԱՐԱՄՅԱՆ, Ն. Պ. ԵՐԻՏՅԱՆ, Շ. Ա. ՍԱՂԱԹԵԼԻԱՆ և Կ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ցիանուրաթթվի ածանցյալների փոխազդեցությունը դիմեթիլդիքլորսիլանի հետ: Արդյունքում ստացված են շղթայում սիվ-տրիագինային օղակներ պարունակող սիլիցիոն-օրգանական միացություններ, որոնք կարելի է օգտագործել որպես ֆունգիցիդներ և անտիպիրեններ:

ON THE REACTION BETWEEN ISOCYANURIC ACID DERIVATIVES AND DIMETHYLDICHLOROSILANE

M. L. ERITSIAN, R. A. KARAMIAN, N. P. ERITSIAN, Sh. A. SAOATELIAN and K. A. KARAPETIAN

The interaction of isocyanuric acid derivatives with dimethyldichlorosilane has been studied. It has been found that as a result silicium organic oligomers with *sym*-triazine rings in the chain have been produced, which may be used as fungicides and antipyrenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Dietrich, Пат. ФРГ № 2855192, РЖХим. 16Т305П (1981).
2. Schrocter, Stegfrled H. Olson Daniel R., пат. США № 4239798, РЖХим. 14Т260П (1981).
3. Hagen Pater, Jones Reinhard, Monika Wleneke, Заявка ФРГ № 2909462, РЖХим. 14Т260П (1981).
4. К. А. Андрианов, Ионел, Хайдук, Л. М. Хананашвили, ЖОХ, 34, 912 (1965).
5. К. А. Андрианов, В. И. Сидоров, Л. М. Хананашвили, Н. В. Кузнецова, ЖОХ, 35, 524 (1965).

6. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 101.
7. М. Kucharsku, E. Sokaszewski, Chem Stosow, 18, 451 (1974), РЖХим. 1975, 5Н177.
8. R. Wedler, *Adv. Chem.*, 67, 58 (1965).
9. Авт. свид. НРБ № 12520, РЖХим. 24Н 187П, 1973.
10. С. Р. Рафиков, П. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 210.

Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 196—199 (1984 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.763.2.031—13:478.029.34

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

С. А. АСТВАЦАТРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 XII 1982

Карбоксилсодержащие диеновые полимеры все больше привлекают внимание исследователей [1, 2], т. к. они находят широкое применение в различных областях народного хозяйства.

В работе [3] показано получение новой марки полихлоропренового латекса (наирит Л-М), обладающего высокими физико-механическими свойствами и агрегативной устойчивостью. В этой связи определенный научный и практический интерес представляют исследования кинетических особенностей сополимеризации хлоропрена с метакриловой кислотой.

Во всех опытах использован свежеперегретый хлоропрен (ХП) — ректификат. Сомономер — метакриловая кислота (МАК) перегонялась в присутствии стабилизатора (гидрохинон, n_D^{20} 1,4312). Инициатор — персульфат калия (ПК) был 2-кратно перекристаллизован из бидистиллята. Йодометрически определенная чистота персульфата не менее 99,6%. Триэтаноламин перегонялся в вакууме (при 1—2 тор, $T_{кип}^{\circ} = 174—176^{\circ}$, n_D^{20} 1,4848).

Опыты проводились при $40 \pm 0,5^{\circ}$ в колбах емкостью 0,3—0,5 л на воздухе. Скорость, выраженная в % превращения/время, определялась по изменению плотности латекса во времени с использованием предварительно составленной калибровочной кривой плотность—конверсия.

На рис. 1 приведены кинетические кривые сополимеризации ХП-МАК, из которых следует, что при варьировании [МАК] в интервале 0÷1 вес.% стационарная скорость почти не меняется. [МАК]₀ влияет только на скорость в достационарной области.

Изучение влияния концентраций компонентов иницирующей системы ПК и ТЭА показало, что