

by an analogous method. The hydrogenation of *p*-isobutoxybenzoic acid amides yielded the corresponding amines. The interaction *p*-methoxy-chloroacetophenone with heterocyclic amines formed the corresponding aminoketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. С. Арутюнян, Л. А. Акопян, А. О. Тосунян, С. А. Вартамян, Ж. С. Застухова, Арм. хим. ж., 37, 749 (1984).
2. Г. И. Манучарян, М. Р. Багдасарян, А. О. Тосунян, С. А. Вартамян, О. С. Нораян, О. М. Авакян, Арм. хим. ж., 36, 717 (1983).
3. Л. Н. Воловельский, В. Г. Хухрянский, Медицинская промышлен. СССР, 1965, т. 4, стр. 14.

Армянский химический журнал, т. 38, № 4, стр. 259—264 (1985 г.)

УДК 541.64 : 678.7+674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ СИММ-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В. К. ПЫЖОВ, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ, В. А. ХАРАТЯН,
И. С. ЦАТУРЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 II 1984

На основе хлорангидридов 2-*R*-4,6-*бис*(*n*-карбоксифенокси)-симм-триамина и некоторых *бис*-фенолов синтезирован ряд хорошо растворимых высокомолекулярных полиарилатов. Исследована зависимость их тепло- и термостойкости от строения заместителя в положении 2 триазинового цикла и остатка *бис*-фенола.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Полимеры, содержащие симм-триазиновый цикл в главной полимерной цепи (политриазины), привлекают пристальное внимание исследователей [1, 2].

Ранее [3] нами была показана принципиальная возможность синтеза симм-триазинсодержащих полиарилатов (ТП) на основе хлорангидрида 2-фенокси-4,6-*бис*(*n*-карбоксифенокси)-симм-триамина и некоторых *бис*-фенолов. Конкретные значения мол. масс таких ТП в литературе не приводятся, а, судя по значениям характеристических вязкостей ($[\eta]$), их мол. массы невысокие. Вместе с тем общеизвестно, что успешность практического использования новых полимеров в значительной степени зависит от возможности получения высокомолекулярных продуктов, расширения их ассортимента и подробного изучения свойств.

В связи с этим представлялось целесообразным исследовать поликонденсацию хлорангидридов 2-*R*-4,6-*бис*(*n*-карбоксифенокси)-симм-триамина (ХКФТ) с *бис*-фенолами с целью получения высокомолекулярных ТП и изучения некоторых их свойств.

На примере хлорангидрида с $R=N(C_2H_5)_2$ и диана нами исследовано влияние различных факторов (температуры и продолжительности реакции, типа органического растворителя, избытка щелочи и суммарной концентрации реагентов) на выход и $[\eta]$ полимера. Оказалось, что лучшим растворителем является четыреххлористый углерод (табл. 1), оптимальной температурой и суммарной концентрацией исходных реагентов 20° и $0,1$ моль/л, соответственно при продолжительности реакции 10—20 мин (рис.). Из рисунка видно также, что лучшие выходы и $[\eta]$ полиарилатов обеспечиваются 30% избытком щелочи. В найденных таким образом оптимальных условиях получен полиарилат с выходом 98%, т. разм. 300—315°, значением $[\eta]$ $0,61$ дл/г и среднемассовой мол. массой около 100000; это значительно превосходит соответствующие показатели ранее описанных [3] полиарилатов.

Таблица 1

Влияние органического растворителя на свойства полимера
($R=N(C_2H_5)_2$, R' —остаток диана)

Растворитель	Выход, %	Т. разм., °C	$[\eta]$, дл/г, $20^\circ C$
Четыреххлористый углерод	89	250—260	0,39
Дихлорэтан	81	110—145	0,22
Бензол	69	140—147	0,12
Хлорбензол	55	135—145	0,09
Хлороформ	55	420—140	0,07

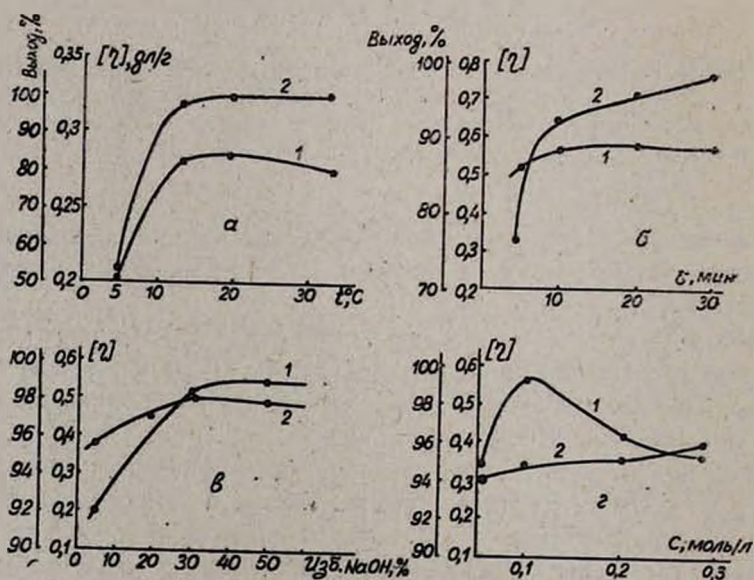
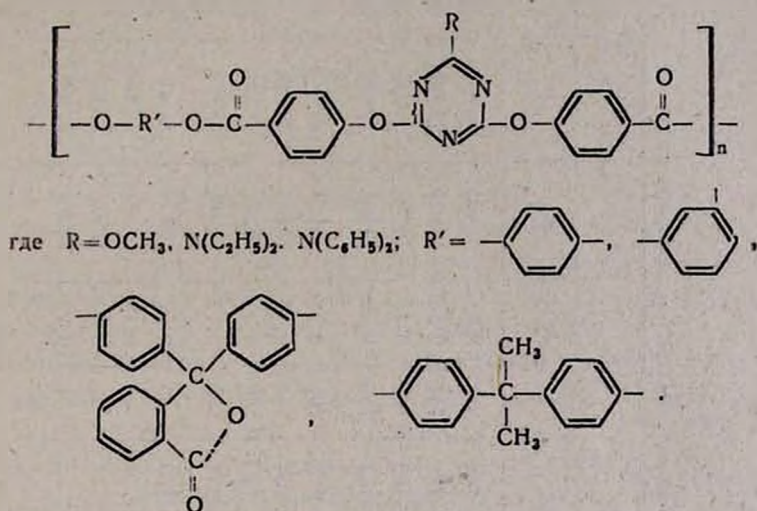


Рис. Зависимость выхода (кр. 2) и характеристической вязкости (кр. 1) полиарилата от температуры (а), продолжительности реакции (б), избытка щелочи (в) и концентрации хлорангидрида (г).

Необходимо отметить, что увеличение времени полиреакции свыше 60 мин при указанном избытке щелочи приводит к образованию частич-

но нерастворимого полимера. Кроме того, найденные таким образом оптимальные условия полиреакции оказались приемлемыми лишь в случае полиарилатов на основе диана. В случае фенолфталейна, гидрохинона и резорцина в таких условиях были получены полиарилаты с выходами, не превышающими 50—60%, и $[\eta]$ до 0,08 дл/г. По-видимому, это связано с возможностью перехода в случае фенолфталейна и гидрохинона в условиях реакции в хиноидную форму согласно [4] с последующим обрывом цепи. Устранение этого путем избавления от следов кислорода значительно усложняет аппаратное оформление опытов. Поэтому синтез сравнительно высокомолекулярных ТП на основе указанных бис-фенолов с хорошим выходом удалось осуществить при замене едкого натра на менее активное органическое основание—триэтиламин.

Состав и строение синтезированных таким образом ТП подтверждены данными ИКС и элементного анализа.



В ИК спектрах ТП обнаружены поглощения (ν , см^{-1}), характерные для: СН в бензольном кольце (3110—3080), С=С и С=N сопр. (1600—1500),  (1740, 1260—1050). В полимерах на основе фенолфталейна обнаружена еще одна полоса поглощения при 1780 см^{-1} , которая, по-видимому, соответствует С=О фталидной группе.

Все полученные полиарилаты—порошки белого цвета, растворимые в диоксане, ДМСО и амидных растворителях; полимеры на основе диана и фенолфталейна, кроме того, растворимы в бензоле, дихлорэтане, хлороформе и ТГФ. В ряду R растворимость полиарилатов уменьшается в порядке: $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{OCH}_3$. Выходы и некоторые свойства полученных ТП представлены в табл. 2.

Все полученные полиарилаты—порошки белого цвета, растворимые в диоксане, ДМСО и амидных растворителях; полимеры на основе диана и фенолфталейна, кроме того, растворимы в бензоле, дихлорэтане, хлороформе и ТГФ. В ряду R растворимость полиарилатов уменьшается в порядке: $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{OCH}_3$. Выходы и некоторые свойства полученных ТП представлены в табл. 2.

Проведены также исследования по изучению термомеханических свойств и термостойкости синтезированных полимеров. Оказалось, что значения температуры стеклования (T_g) и температуры текучести ($T_{\text{тек}}$), найденные из данных термомеханических кривых в зависимости

R	R' (остаток бис-фенола)	Выход, %	Т. разм., °C
$N(C_2H_5)_2$	Диан	98	300—315
•	Фенолфталеин	89	240—250
•	Гидрохинон	94	170—185
•	Резорцин	97	260—275
$N(C_2H_5)_2$	Диан	90	350—360
•	Фенолфталеин	98	230—240
•	Гидрохинон	95	270—280
•	Резорцин	98	250—270
ONH_2	Диан	83	270—280
•	Фенолфталеин	76	250—255
•	Гидрохинон	80	270—280
•	Резорцин	80	240—250

Таблица 2

Некоторые свойства полиарилатов

T _c , °C	T _{тек} , °C	[η], дл/г, 20°C	Мол. масса		Термостойкость, °C			N, %	
			$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	G ₅₁	G ₅₁₀	G ₅₅₇	найдено	вычислено
164	207	0,61	51660	95300	320	360	420	8,6	9,1
120	144	0,14	11860	21300	240	330	425	7,1	7,9
126	146	0,18	15250	28100	240	330	410	12,0	11,2
158	186	0,48	40650	75000	300	345	410	10,6	11,2
182	208	0,30	25410	46900	320	380	445	7,2	7,8
154	164	0,17	14400	26600	—	—	—	7,7	7,0
146	168	0,12	10200	18800	—	—	—	10,0	9,4
174	195	0,29	24600	45310	—	—	—	9,9	9,4
120	150	0,22	18630	34370	280	365	425	6,8	7,3
—	—	0,18	13240	28200	—	—	—	7,1	6,3
—	—	0,23	19500	35940	—	—	—	8,5	9,2
—	—	0,22	18600	34400	—	—	—	8,9	9,2

от строения R и R', находятся в пределах 120—182° и 150—208°, соответственно. Отсутствие на термомеханических кривых плато высокоэластичности, вероятно, связано с сильным межмакромолекулярным взаимодействием и жесткостью молекул. T_с и T_{тек} в ряду R возрастают в порядке: OCH₃ N(C₂H₅)₂, N(C₆H₅)₂, а в ряду R'—в порядке: остаток гидрохинона, фенолфталеина, резорцина, диана.

Аналогичный ряд R найден для термостойкости (табл. 2), порядок же возрастания термостойкости в ряду R' следующий: остаток фенолфталеина, гидрохинона, резорцина, диана. Полученные данные говорят о том, что тепло- и термостойкость ТП зависят от строения остатков бис-фенола и заместителя в положении 2 триазинного цикла.

Результатами рентгеноструктурного анализа установлена полностью аморфная структура синтезированных полиарилатов.

Установлено, что ТП склонны к пленкообразованию, однако эластичные и прочные пленки образуются только из растворов полимеров, мол. масса которых превышает 20000.

Экспериментальная часть

ХКФТ синтезировали по [5], бис-фенолы очищены по [6]. Все использованные растворители очищали по [7], триэтиламин—аналогично [8], едкий натр употребляли марки «х. ч.».

Межфазную поликонденсацию ХКФТ с бис-фенолами проводили в соответствии с [3]; в случае диана в качестве акцептора хлористого водорода использовали 30% избыток едкого натра, в случае других бис-фенолов—триэтиламин в аналогичном количестве.

Т. разм. ТП определяли на микронагревателе «Boetius» с наблюдательным устройством РНМК-0,5, [η]—в капиллярном вискозиметре Уббелоде в растворах полимеров в ДМФА. Термомеханические кривые снимали на приборе УИП-70 (прилагаемая нагрузка 0,2 МПа) для образцов ТП цилиндрической формы диаметром 6 мм и высотой 2—3 мм, полученных прессованием (4 МПа) при 18—20°. Термостойкость изучали на дериватографе системы МОМ-102 нагреванием навесок полимеров на воздухе, 5°/мин. Рентгенограммы ТП снимали на дифрактометре УРС-55 в камерах РКД-57.3 с использованием Fe-антикатада (излучения) без фильтров. ИК спектры полимеров снимали на приборе UR-20 в таблетках с КВг.

Среднечисловые мол. массы полимеров ($\overline{M}_n$) определяли осмометрическим методом. Осмотические давления растворов полиарилатов в диоксане определяли в интервале концентраций 0,4—1 г/100 мл при 30±0,05° в четырех осмометрах одновременно статическим методом. Использовали металлический однокамерный осмометр типа Хельфрица объемом ячейки 7,5 мл и диаметром 45 мм с двумя мембранами типа «U» Ultrafilter «MFG»-Gottingen, которые хранили в этаноле.

Среднемассовые мол. массы полиарилатов ($\overline{M}_w$) определяли седиментационным методом на ультрацентрифуге 3170 (фирма МОМ, Венгрия) при 25°. Кажущиеся мол. массы, найденные для 4—5 концентраций, для растворов ТП в ДМФА, экстраполировали на бесконечное разбавление для нахождения истинных значений мол. масс.

սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՆԶԻԴՐԻԴՆԵՐԻ
ՎՐԱ ՀԻՄՆԱԿԱԾ ՊՈԼԻԱՐԻԼԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Կ. ՊԻՉՈՎ, Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ, Վ. Ա. ԽԱՐԱՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐԻԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Մի քանի բիս-ֆենոլների և 2-R-4,6-բիս (պ-կարբոքսիֆենոքսի)-սիմ-տրիազինի հիման վրա սինթեզված է բարձրամոլեկուլային լուծելի պոլիարիլատների շարք: Հետազոտված է նրանց ջերմակայունությունը կախված տրիազինային ցիկլի 2-տեղում գտնվող տեղակալիչի և բիս-ֆենոլի կառուցվածքից:

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYARYLATES OBTAINED
ON THE BASIS OF DICARBOXYLIC ACID CHLORIDES
CONTAINING S-TRIAZINE

V. K. PYZHOV, V. N. ZAPLISHNY, V. A. KHARATIAN, I. S. TSATURIAN
and G. M. POGHOSSIAN

A series of soluble high molecular polyarylates have been synthesized on the basis of 2-R-4,6-bis(*p*-carboxyphenoxy)-*s*-triazine and certain *bis*-phenols. Their thermal stability depending upon the structure of the substituent at position-2 in the triazine ring and that of the *bis*-phenols has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Панкратов, С. В. Виноградова, Усп. хим., 41, 117 (1972).
2. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишний, Арм. хим. ж., 36, 207 (1983).
3. Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Д. Н. Оганесян, Э. С. Аванесян. Арм. хим. ж., 30, 499 (1977).
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Т. А. Сидоров, Изв. АН СССР, ОХН, 1982, 1416.
5. Г. М. Погосян, И. А. Асатуриян, В. Н. Заплишний, Арм. хим. ж., 29, 964 (1976).
6. Мономеры для поликонденсации, под ред. В. В. Коршака. Изд. «Мир», М., 1976, стр. 468.
7. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, Изд. «Мир», М., 1976, стр. 438.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнев, ВМС, 10, 1329 (1968).