

## ЛИТЕРАТУРА

1. Archibald W. J. — J. Appl. Phys., 1917, v. 18, № 1, p. 362.
2. Gosling J. J. — J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 74, № 12, p. 1548.
3. Flory P. J. — Chem. Rev., 1946, v. 29, № 1, p. 137.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 236—242 (1988 г.)*

УДК 647.872.3/874/875

## МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

### II. СИНТЕЗ 5-ЗАМЕЩЕННЫХ 1,3-ДИОКСИМЕТИЛИЗОЦИАНУРАТОВ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Г. М. ПОГОСЯН, Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. Т. МКРТЧЯН и А. Ж. ТЕР-ОГАНЕСЯН

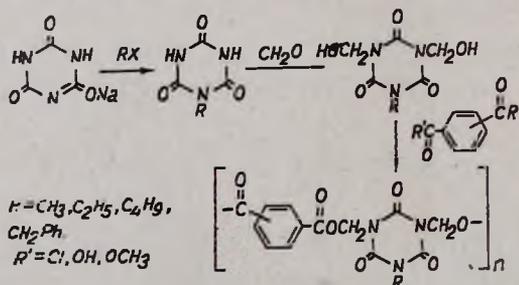
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VI 1986

Синтезирован и охарактеризован ряд 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов. На основе указанных соединений и терефталевой (изофталевой) кислот, а также их хлорангидридов и эфиров методом высокотемпературной поликонденсации в растворе получены полиэфиры, содержащие изоциануровые циклы в главной полимерной цепи. Изучены некоторые свойства полученных полимеров.

Рис. 1, табл. 3, библи. ссылок 8.

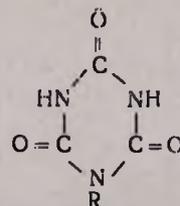
Ранее [1] нами было сообщено о возможности применения 1,3-диоксиметилизоцианурата в качестве поликонденсационного мономера при синтезе полиэфиров, содержащих изоциануровые циклы в главной полимерной цепи. С целью повышения растворимости исходных мономеров, а также полученных полимеров в органических растворителях представлял интерес синтез 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов и полиэфиров на их основе. Синтез указанных мономеров и полимеров осуществляли по схеме:



Строение синтезированных монозамещенных изоциануратов и 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов (табл. 1,2) установлено данными ИК спектроскопии, индивидуальность — методом ТСХ, а состав — элементным анализом. Ограниченная растворимость указанных соединений (кроме бензилизотианурата) в дейтерированных растворителях исключает возможность подтверждения структур методом ПМР спектроскопии.

Таблица 1

Монозамещенные изоцианураты

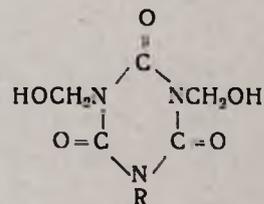


R	Выход, %	Т. пл., °С	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено %			ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>		
				С	Н	Ν	С	Н	Ν	С=O	NH	CH <sub>аром</sub>
CH <sub>3</sub>	47	281—282 (бензол)	0,59	33,60	3,50	29,81	33,57	3,52	29,35	3100—3900 1695	3230	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52	273—274 (бензол)	0,58	38,41	4,45	26,41	38,22	4,49	26,73	1690	3230	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	61	266—267 (метанол)	0,66	45,36	5,96	22,71	45,41	5,99	22,68	1695	3230	
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> *	68	257—258 (метанол + ДМФА + вода)	0,55	54,83	4,21	19,30	54,79	4,13	19,16	1695	3230	3090—3060

\* Спектр ПМР, δ, м. д.: 6,61 с (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4,32 с (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1,28 с (2NH).

Таблица 2

5-Замещенные 1,3-диоксиметилизоцианураты



R	Выход, %	Т. пл., °C	$R_f$	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	
				C	H	N	C	H	N	C=O	-CH <sub>2</sub> OH
CH <sub>3</sub>	72	165—166	0,62	35,21	4,47	20,81	35,47	4,46	20,67	3100—3900, 1690	1035, 3470
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71	151—152	0,68	38,53	5,10	19,27	38,71	5,1	19,34	1690	1060, 3400, 3470
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	76	132—133	0,64	44,29	6,09	17,23	44,08	6,16	17,12	1695	1075, 3480
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	121—125	0,60	51,81	4,52	14,95	51,65	4,69	15,04	3100—3900, 1695	1035, 3480

Синтез полиэфиров осуществляли методом высокотемпературной поликонденсации в растворе и расплаве. Высокотемпературную поликонденсацию в растворе проводили взаимодействием 5-*R*-1,3-диоксиметилизоциануратов [ $R = \text{CH}_3$  (МДМЦ),  $\text{C}_2\text{H}_5$  (ЭДМЦ),  $\text{C}_4\text{H}_9$  (БУДМЦ)],  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (БЕДМЦ)] с изофталевой (ИК), терефталевой (ТК) кислотами и их хлорангидами (ХИК и ХТК, соответственно).

Высокотемпературную поликонденсацию в расплаве осуществляли взаимодействием 5-бензил-1,3-диоксиметилизоцианурата с диметилтерефталатом.

Выходы и некоторые свойства полученных полиэфиров приведены в табл. 3. Синтезированные полиэфиры представляют собой порошки серого и коричневого цвета, растворимые в *m*-крезоле, ДМФА и диоксане.

В ИК спектрах полиэфиров обнаружены поглощения в областях, характерных для изоцианурового кольца ( $763 \text{ см}^{-1}$ ), сложноэфирной группы ( $1730, 1060, 1690 \text{ см}^{-1}$ ).

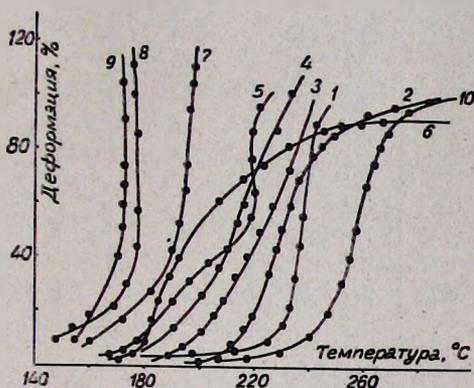


Рис. Термомеханические кривые полиэфиров на основе: 1 — БЕДМЦ + ХИК, 2 — БЕДМЦ + ИК, 3 — МДМЦ + ХИК, 4 — ЭДМЦ + ХИК, 5 — БЕДМЦ + ХТК, 6 — БЕДМЦ + ТК, 7 — МДМЦ + ХТК, 8 — БУДМЦ + ХИК, 9 — БУДМЦ + ХТК, 10 — БЕДМЦ + диметилтерефталат.

Полученные полиэфиры имеют близкие значения  $t$ . размягчения и  $t$ . стеклования (табл. 3), что, по-видимому, связано с тем, что на них одинаково влияют молекулярная симметрия, структурная жесткость и межмолекулярное взаимодействие [2].

Термомеханические кривые полиэфиров (рис.) не имеют выраженной области высокоэластичности, что, очевидно, связано с жесткостью макромолекул.

### Экспериментальная часть

Температуры плавления мономеров и полимеров определяли на микронагревателе «Voitius» с наблюдательным устройством РНМК-05. Температуру стеклования полимеров определяли на приборе Цетлина [3] при нагрузке  $3,45 \text{ кг/см}^2$ , характеристическую вязкость — в капиллярном вискозиметре Уббелоде при  $20^\circ$  для растворов полимеров в ДМФА. ИК спектры мономеров и полимеров снимали на спектромет-

ре UR-10 в вазелиновом масле. Спектр ПМР снят в ацетоне на приборе «Perkin-Elmer» (60 МГц), внешний стандарт-ТМС при 30°. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода, подвижная фаза для 5-замещенных изоциануратов диоксан-гексан (1:2,5), а для 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов—диоксан—гексан (2:3).

Таблица 3

Выходы и свойства полиэфиров на основе 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов и ТК, ИК, ХТК и ХИК

Полиэфир на основе	Выход полимера, %	Т. размягч. полимера, °С	Т. стеклов. полимера, °С	$[\eta]$ , дЛ/г, (ДМФА, 25°)	N, %	
					найдено	вычислено
БЕДМЦ + ХТК	73	210—220	178	0,29	10,41	10,26
БЕДМЦ + ТК	66	185—195	170	0,28	10,51	10,26
БЕДМЦ + ХИК	74	225—235	220	0,27	10,29	10,26
БЕДМЦ + ИК	72	200—210	204	0,30	10,39	10,26
МДМЦ + ХТК	73	178—185	169	0,20	12,21	12,64
МДМЦ + ХИК	69	186—192	191	0,27	12,46	12,64
ЭДМЦ + ХТК	69	169—177	157	0,26	12,31	12,09
ЭДМЦ + ХИК	75	181—189	174	0,19	11,83	12,09
БУДМЦ + ХТК	68	163—170	150	0,20	11,98	11,56
БУДМЦ + ХИК	70	166—173	159	0,21	12,04	11,56
БЕДМЦ + диметилтетрафталат*	82	241—251	226	0,31	10,39	10,26

\* Полиэфир получен в расплаве.

*Исходные соединения.* Хлорангидриды терефталевой и изофталевой кислот получали по методике [4]. Этерификацией терефталевой кислоты в избытке метанола при нагревании в присутствии серной кислоты синтезировали диметилтерефталат [5]. Взаимодействием оксида цинка с 20% уксусной кислотой получали ацетат цинка [6]. Мононатриевую соль ЦУК получали по [7].

Использованные для поликонденсации растворители очищали общепринятыми методами [8].

*Общий метод получения монозамещенных изоциануратов.* Смесь 0,55 моля тонкоразмельченной мононатриевой соли ЦУК, 0,55 моля алкилгалогенида и 50 мл ДМФА нагревали 16 ч при 110—115°. Затем смесь охлаждали, отфильтровывали осадок и удаляли ДМФА в вакууме 18—20 мм. Остаток растворяли в воде, выпавший осадок отфильтровывали и сушили при 40—60° до постоянной массы.

Выходы и некоторые свойства монозамещенных изоциануратов приведены в табл. 1.

*Общий метод получения 5-замещенных 1,3-диоксиметилизоциануратов.* Смесь 0,04 моля монозамещенного изоцианурата и 0,1 моля 40% формалина нагревали до 100° (температуру поднимали постепен-

но) при перемешивании в течение 5—6 ч. В вакууме отгоняли воду и непрореагировавший формальдегид, остаток перекристаллизовывали из смеси диоксан + метанол (табл. 2).

**Высокотемпературная поликонденсация в растворе.** В поликонденсационную пробирку с газоподводящей трубкой помещали 0,6 М растворы 5-алкил-1,3-диоксиметилизоцианурата и ХТК (ХИК, ТК, ИК) в дитолилметане. Реакционную смесь нагревали в металлической бане 3 ч при 160—180° и 9 ч при 180—240°. В течение этого периода через реакционную массу пропускали медленный ток азота. После охлаждения смесь обрабатывали петролевым эфиром и отфильтровывали. Образовавшийся полимер растворяли в ДМФА и высаждали диэтиловым эфиром, сушили в вакууме при 40° до постоянной массы.

Полученные таким образом полиэферы хорошо растворимы в полярных растворителях (ДМФА *m*-крезол, диоксан и др.) и мало растворимы в обычных органических растворителях.

**Высокотемпературная поликонденсация в расплаве.** В конденсационную пробирку помещали 0,08 моля диметилтерефталата, 0,19 моля БЕДМЦ и 0,05 г ацетата цинка. Пробирку погружали в баню со сплавом Вуда с температурой 180—190° и выдерживали в течение 3 ч. В течение всего процесса реакции через расплав пропускали медленный ток азота. К концу полиэтерификации поднимали температуру до 220°/10 мин в течение 30 мин, затем 1,5 ч до 240°/1—2 мин. Образовавшийся полимер (темно-серый блок) очищали переосаждением раствора в ДМФА диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 40° до постоянной массы. Полученный полимер растворим в *m*-крезоле, ДМФА, диоксане и муравьиной кислоте.

ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԱՅԻՆ ՑԻԿԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ.

II. 5-ՏԵՂԱԿԱԿԱՎԱԾ. 1,3-ԴԻՈՔՍԻՄԵԹԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆՔԵԶԸ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Դ. Ե. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԿՐՏԶՅԱՆ և Ա. Ժ. ՏՆՐ-ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Սինթեզված և բնութագրված են մի շարք 5-տեղակաված 1,3-դիօքսիմեթիլ-իզոցիանուրատներ: Նշված միացությունների և տերեֆտալատթվի (իզոֆտալատթվի), ինչպես նաև նրանց ջրոտանհիդրիդների հիման վրա բարձր շերմաստիճանային պոլիկոնդենսացման մեթոդով լուծույթում ստացվել են գլխավոր պոլիմերային շղթայում իզոցիանուրատային ցիկլ պարունակող պոլիէսթերներ: Ուսումնասիրված է ստացված պոլիմերների որոշ հատկությունները:

## ISOCYANURIC RING CONTAINING MONOMERS AND POLYMERS

### II. SYNTHESIS OF 5-SUBSTITUTED 1,3-DIHYDROXYMETHYLISOCYANURATES AND POLYMERS ON THEIR BASIS

G. N. POGOSSIAN, D. N. OGANESSIAN, A. T. MKRTCHIAN  
and A. Zh. TER-OGANESSIAN

The scope of 5-substituted 1,3-dihydroxymethylisocyanurates has been synthesised and by the method of high temperature polyconden-

sation with terephthalic (isophthalic) acids of their chlorides the polyesters containing isocyanuric ring have been obtained. Some properties of the synthesised polymers have been studied.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян Д. И., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 3, с. 151.
2. Оудиан Дж.—Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, к. 36.
3. Цетлин Б. Л., Гаврилов В. И., Великовская Н. А., Кочкин В. В.—Зав. лаб., 1956, № 22, с. 352.
4. Серенсон У., Кембел Г.—Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 107, 150.
5. Григорьев А. П., Федотова О. Я.—Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М., Высшая школа, 1977, с. 89.
6. Карякин Н. В., Ангелов И. И.—Чистые химические вещества. М., Химия, 1974, с. 403.
7. Островерхов В. Г., Вакарчук И. С.—Учр. хим. ж., 1962, т. 28, с. 95.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.—Органические растворители. М., ИЛ, 1958, с. 519.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 4, стр. 242—244 (1988 г.)*

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ С КИСЛОТАМИ

Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 I 1987

При исследовании системы сульфоксид—кислота, как правило, в качестве сульфоксида используют самый распространенный среди них—диметилсульфоксид (ДМСО) [1, 2]. Между тем, применение сульфоксидов с длинными углеводородными радикалами представляет новые возможности для изучения комплексообразования в системе сульфоксид—кислота. Например, на основании изменений спектральных параметров ЯМР  $^1\text{H}$  и ИКС диэтилсульфоксида (ДЭСО), при его взаимодействии как с карбоновой, так и серной кислотами можно определить состав комплекса [2, 3].

В продолжение работ по изучению физико-химических свойств диалкилсульфоксидов [4] в данной статье представлены результаты по измерению электропроводности и относительной вязкости смесей ДЭСО как с карбоновой ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), так и с минеральной ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) кислотами. Эти результаты сравнены с аналогичными данными для системы ДМСО—кислота. Полученные ЯМР- $^1\text{H}$  спектры смесей дипропилсульфоксида (ДПСО) и дибутилсульфоксида (ДБСО) с кислотами подтверждают значимость предложенного нами подхода для опреде-