

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՓԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՎԱԴԵՍԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 53, №3-4, 2000 Химический журнал Армении

УДК 54+541.678.643.42

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ И МЕТИЛОЛПОЛИАМИДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ГЕКСАГИДРО-СИММ-ТРИАЗИНОВЫЕ
И ИЗОЦИАНУРОВЫЕ ЦИКЛЫ

Г. М. ПОГОСЯН, Р. Дж. ДАНИЕЛЯН и Д. Н. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 XI 1998

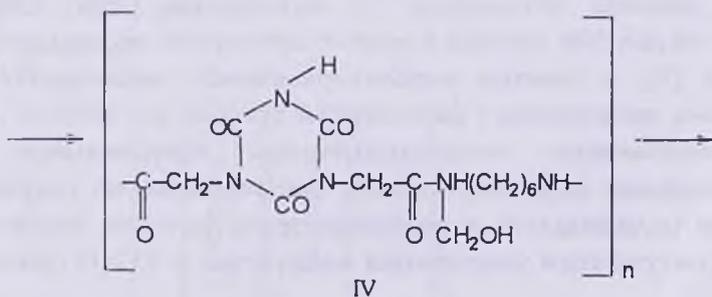
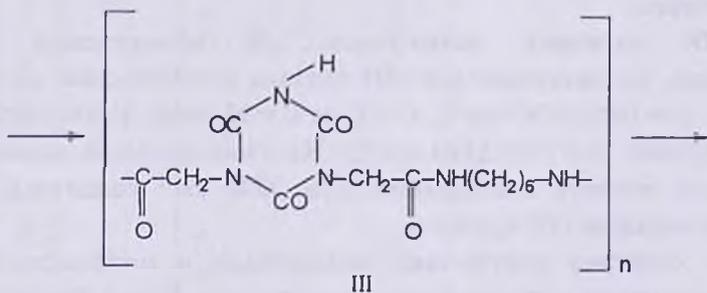
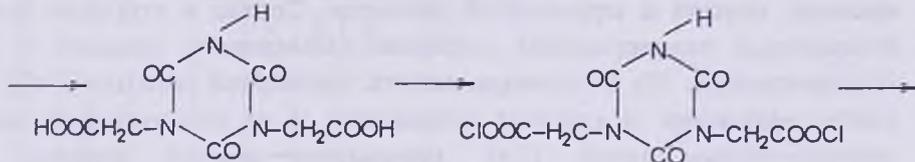
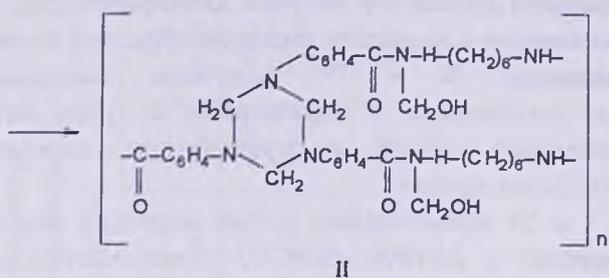
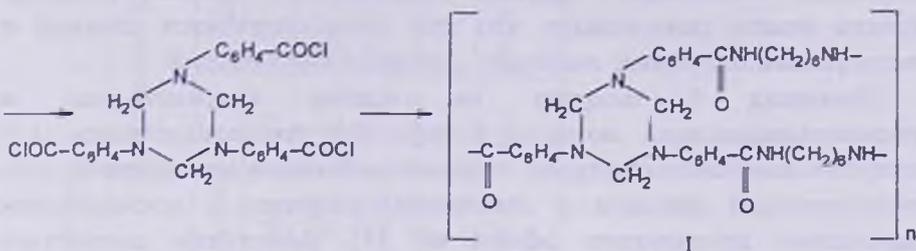
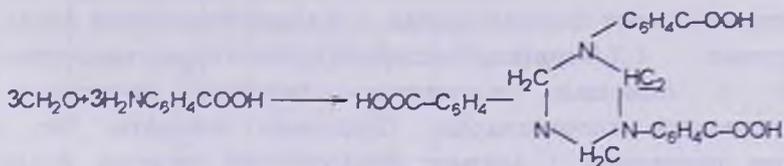
Осуществлен синтез полиамидов и метилолполиамидов, содержащих гексагидро-симм-триазиновые и изоциануровые циклы и изучены их некоторые свойства.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

С целью улучшения свойств полимерных клеев ранее [1] нами были синтезированы симм-триазинсодержащие метилолполиамиды. Показано, что они являются эффективными модификаторами эпоксиолигомеров. Исследована возможность получения и изучены свойства метилолполиамидных клеев. Установлено, что они обеспечивают повышенную прочность склеивания, тепло- и термостойкость клеевого соединения [2]. Изучена также возможность использования указанных метилолполиамидов в качестве модификаторов клея-расплава ГИПК 22-42. Показано, что введение в состав клея до 10 масс.% метилолполиамида значительно повышает его термостойкость [3].

В продолжение исследований в области полимерных клеев с улучшенными свойствами представляло интерес осуществить синтез полиамидов и метилолполиамидов, содержащих гексагидро-симм-триазиновые и изоциануровые циклы в главной полимерной цепи.

Синтез указанных соединений осуществляли по схеме:



Взаимодействием формальдегида с п-аминобензойной кислотой синтезирован 1,3,5-три(карбоксифенил)гексагидро-симм-триазин, который с помощью хлористого тионила превращен в соответствующий хлорангидрид. Следовало ожидать, что при получении полиамида I должен образоваться сшитый полимер. Однако опыты показывают, что при этом получается плавкий и растворимый полиамид, очевидно, сильно разветвленный.

Полиамид I получен на основе хлорангидрида и гексаметилендиамина методом межфазной поликонденсации, 1,3-дихлоркарбоксиметилизоцианурат — взаимодействием динатриевой соли изоциануровой кислоты и этилмонохлорацетата с последующим гидролизом полученного эфира по [4]. Действием хлористого тионила на указанную дикислоту получен дихлорангидрид, который с гексаметилендиамином с хорошим выходом образует полиамид III.

Метиллолполиамиды II и IV получены взаимодействием синтезированных полиамидов с параформом в среде муравьиная кислота-изопропиловый спирт в присутствии каталитических количеств минеральных кислот.

Полиамиды I и III представляют собой порошки белого цвета, хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, N-метилпирролидоне, м-крезоле, серной и муравьиной кислотах. Состав и строение таких полиамидов подтверждены данными элементного анализа и ИК спектроскопии. Их индивидуальность проверена методом ТСХ на окиси алюминия II степени активности и на пластинах "Silufol", элюент — бензол:ацетон (1:4), проявитель — водный раствор 2% азотнокислого серебра с добавкой 0,4% бромфенольного синего при УФ облучении.

В ИК спектрах полиамидов I, III обнаружены области поглощения, характерные для NH группы ($\nu = 3200-3400 \text{ см}^{-1}$), C=O амидного ($\nu = 1640-1670 \text{ см}^{-1}$), C=C и C=N сопр. ($1600-1495 \text{ см}^{-1}$) и C-O-C группы ($\nu = 1260-1110 \text{ см}^{-1}$). На спектральной кривой этих полиамидов область поглощения при 3320 см^{-1} свидетельствует о наличии концевых NH групп.

В ИК спектрах полученных полиамидов и метиллолполиамидов имеются различия в областях поглощения при $3500-3100 \text{ см}^{-1}$, вместо широкой полосы поглощения с максимумом при 3300 см^{-1} , характерной для NH группы и межмолекулярной водородной связи полиамида [5], в спектре метиллолполиамидов наблюдается более узкая полоса поглощения с максимумом при той же частоте.

Синтезированные метиллолполиамиды представляют собой белые, аморфные порошки, хорошо растворимые, по сравнению с исходными полиамидами, в полярных растворителях, что является, вероятно, результатом уменьшения количества — C-NH групп.

Выходы и некоторые свойства полиамидов и метиллолполиамидов

Полимер	Выход, %	Вязк. дЛ/г ДМФА 20°	Т.разм. Содержание метилольных групп, %	Температура стеклования (ТГ), °С			Содержание, %					
							Найдено			Вычислено		
				C ₅	C ₁₀	C ₅₀	C	H	N	C	H	N
Полиамид I	63,5	0,28	290-300	200	280	460	62,5	6,01	13,12	63,1	6,3	14,1
Полиамид III	65,2	0,29	265-270	220	330	480	45,2	5,8	16,5	45,9	5,3	17,4
Метиллол- полиамид II	59,8	0,31	130-135	180	220	250	63,75	5,9	12,69	64,2	6,2	13,1
Метиллол- полиамид IV	55,4	0,33	124-128	175	200	230	45,8	5,2	16,9	45,2	4,8	17,3

Представляло интерес получить полимерные плёнки на основе синтезированных полиамидов. Оказалось, что полиамиды I и III легко образуют прозрачные, но очень хрупкие полиамидные пленки.

Экспериментальная часть

Температуры плавления синтезированных мономеров и полимеров определяли на микронагревателе "Boetius", характеристические вязкости полимеров определяли в капиллярном вискозиметре Уббелодде при 20°C в ДМФА. ИК спектры снимали на приборе "UR-20" в вазелиновом масле. Термическую деструкцию полимеров изучали по методике [6].

1,3-Ди(карбоксиметил)изоцианурат синтезировали по [4]. Гексаметилендиамин очищали по методике [7]. Применяемые растворители очищали и высушивали по общеизвестным методикам [8].

1,3,5-Три(4'-карбоксифенил)гексагидро-симм-триазин. К 10 г (0,072 моля) п-аминобензойной кислоты, растворенной в небольшом количестве этилового спирта, при перемешивании приливают по каплям 8 мл 30% формалина, поддерживая температуру водяной бани 40°C. Продолжают перемешивание при этой температуре в течение 5-6 ч. Реакционную смесь выдерживают при 25°C в течение 2-3 ч и фильтруют. Осадок тщательно промывают водой и высушивают на воздухе до постоянного веса. Получено 21 г (75%) 1,3,5-три(4''-карбокси-фенил)гексагидро-симм-триазина с т.пл. 225°C. Найдено, %: С 63,0; Н 4,83; N 9,4. $C_{24}H_{21}N_3O_6$. Вычислено, %: С 64,3; Н 4,69; N 9,3. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3200, 3500 (ОН кисл.), 1680, 1700 (C=O), 1500, 1420 (C=N сопр.)

Хлорангидрид 1,3,5-три(4'-карбоксифенил)гексагидро-симм-триазина. К 2 г (0,0045 моля) 1,3,5-три(4'-карбоксифенил)гексагидро-симм-триазина и при перемешивании приливают по каплям 20 мл (0,27 моля) хлористого тионила. Реакционную смесь кипятят на водяной бане 8-10 ч. После удаления избытка хлористого тионила остаток растворяют в бензоле, высаждают петролейным эфиром и высушивают на воздухе до постоянного веса. Получено 2,1 г (89%) хлорангидрида, с т.пл. 155°C. Найдено, %: С 57,1; Н 1,68; N 8,2; Cl 20,9. $C_{24}H_{18}N_3O_3Cl_3$. Вычислено, %: С 57,3; Н 1,77; N 8,35; Cl 21,2; Н 1,77; N 8,35; Cl 21,2. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700, 1760 (СОСl), 1600, 1680 (C=O), 1500, 1540 (C=C); (C=N сопр.)

Хлорангидрид 1,3-ди(карбоксиметил)изоциануровой кислоты. Аналогично из 4 г (0,016 моля) 1,3-ди(карбоксиметил) изоцианурата, 9,76 г (0,08 моля) хлористого тионила получают 3,2 г (69,5%)

хлорангидрида с т. пл. 155°C. Найдено, %: С 28,3; Н1,68; N 14,3; Cl 22,92. $C_7H_5N_3O_5Cl_2$. Вычислено, %: С 29,7; Н 1,77; N 14,89; Cl 24,17.

Синтез полиамидов I и III методом межфазной поликонденсации. К 0,1 М водно-щелочному раствору гексаметилендиамина при перемешивании (1500 об/мин) и 20-25°C быстро прикапывают 0,1 М раствора соответствующего хлорангидрида в четыреххлористом углероде и продолжают перемешивание еще 20 мин. Полученный полиамид отфильтровывают, промывают последовательно горячей водой, метанолом, ацетоном и эфиром и высушивают при 100°C до постоянной массы.

Синтез метилолполиамидов II и IV. Смесь 10 г триазинсодержащего полиамида, 10 г параформа в 200 мл изопропилового спирта и 5 мл муравьиной кислоты кипятят 1,5 ч до полной гомогенизации. Образовавшийся метилолполиамид высаждают в воде. Выпавший полимер отфильтровывают, тщательно промывают разбавленным раствором (5%) едкого натра, затем дистиллированной водой и сушат в вакууме (10 мм) до постоянной массы.

Выходы, результаты элементного анализа и некоторые свойства синтезированных таким образом полиамидов и метилолполиамидов представлены в таблице. Там же приведены данные термогравиметрического анализа, из которых видно, что потеря масс у полиамидов I и III происходит при более высоких по сравнению с метилолполиамидами II и IV, что подтверждает механизм термодеструкции полимеров [9].

ՀԵՔՍԱՀԻԳՐՈ-սիմ-ՏՐԻԱՉԻՆԱՅԻՆ ԵՎ ԻՉՈՑԻՆԱՆՈՒՐԱՅԻՆ ՕՂԱԿՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱՎՈՂ ՊՈԼԻԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼՈԼՊՈԼԻԱՄԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Բ. Ջ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ և Գ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Իրականացվել է ՀեքսաՀիգրո-սիմ-տրիագինային և իզոցիանուրային օղակներով պոլիամիդների և մեթիլոլպոլիամիդների սինթեզը և բնութագրվել է ստացված միացությունների որոշ Հատկություններ:

1, 3, 5-Նո/կարբոքսիֆենիլ/ ՀեքսաՀիգրո-սիմ-տրիագինը սինթեզվել է ֆորմալդեհիդի և պ-ամինոբենզոյական թթվի փոխազդեցությամբ, որը թիոնիլքլորիդի միջոցով փոխարկվել է քլորանՀիգրիդի: Պոլիամիդ 1 ստացվում է քլորանՀիգրիդի և Հեքսամեթիլենդիամինի փոխազդեցությամբ միջֆազպոլիկոնդենսացման մեթոդով:

1,3-Դիկարբոքսիմեթիլիզոցիանուրատը սինթեզվել է իզոցիանուրաթթվի դինատրիումական աղի և մոնոքլորէթիլացետատի փոխազդեցությամբ, Հետագա Հիգրոլիդի միջոցով: Այնուհետև թիոնիլքլորիդի օգնությամբ ստացվում է այդ թթվի քլորանՀիգրիդը: Պոլիամիդ 3 ստացվում է քլորանՀիգրիդի և Հեքսամեթիլենդիամինի օգնությամբ միջֆազպոլիկոնդենսացման մեթոդով:

Մեթիլոլպոլիամիդները 2 և 4 սինթեզվել են Համապատասխան պոլիամիդների և պարաֆորմի փոխազդեցությամբ մրջնաթթու-իզոպրոպիլսպիրտ միջավայրում միներալ թթուների կատալիտի քանակների ներկայությամբ:

SYNTHESIS OF POLYAMIDES AND METHILOLPOLYAMIDS CONTAINING HEXAHYDRO-SIM-TRIAZINE AND ISOCYANURIC CYCLES

G. M. POGOSYAN, R. J. DANIELYAN and D. N. HOVHANNISYAN

The synthesis of polyamides and methylolpolyamides containing hexahydro-sim-triazine and isocyanuric cycles has been realized and some properties of obtained compounds are characterized.

1-3-5(Carboxyphenyl) hexahydro-sim-triazine is synthesized by the interaction between formaldehyde and p-aminobenzoic acid, which is transformed into chloranhydride by thionyl chloride. Polyamide is synthesized by an interaction between chloranhydride and hexamethylenediamin by the method of inter-phase-condensation.

1-3-Dicarboxymethylisocyanurate is synthesized by an interaction between the disodium salt of the isocyanurate acid and monochlorethyl-acetate with subsequent hydrolysis. Then the chloranhydride of this acid is obtained by using thionyl chloride. The polyamide 3 is obtained by using chloranhydride and hexamethylenediamin with the inter-phase-condensation method.

Methylpolyamides 2 and 4 have been synthesized by an interaction between corresponding polyamides and performs in the medium of isopropyl alcohol in the presence of catalytic quantities of mineral acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Даниелян Р.Дж., Заплишный В.Н., Погосян Г.М. // Пластмассы 1986, №10, с. 39.
- [2] Даниелян Р.Дж., Никогосян С.С., Заплишный В.Н., Погосян Г.М. // Пластмассы, 1987, №1, с. 19.
- [3] Даниелян Р.Дж., Заплишный В.Н., Погосян Г.М. // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №4, с. 266
- [4] Хоменков К.К., Френкель С.А., Корнев К.А. // Укр. хим. ж., 1973, т. 39, с. 476.
- [5] Гордон А.Л., Форд Р.С. Спутник химика, М., Мир, 1976, с. 208.
- [6] Орлов В.А., Тараканов О.Г. // Пластмассы, 1965, № 6, с.2.
- [7] Мономеры для поликонденсации. // Под. ред. В.В.Коршака, М., Мир, 1976, с.137.
- [8] Вайсбергер А., Проскауер, Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители, М., ИЛ, 1958, с. 519
- [9] Коршак В.В., Фрунзе Т.М. Синтетические гетероцепные полиамиды. Изд. АН СССР, М., 1962, с.268.