

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.322

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПОКСИДИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА С НЕКОТОРЫМИ АМИНАМИ

А. А. ДУРГАРЯН, Н. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 2004

Взаимодействием 95% эпоксицированного полихлоропрена с 1,3-, 1,4-бензолдиаминами, 3-метоксибензоламино, 4-гидроксибензоламино, N-этилэтанамин и N-этилбензоламино получены полимеры, содержащие 1,2-ди(3- и 4-аминофениламино-1-бутен-1,4-диильные), 1,2-ди(3-метоксифениламино-1-бутен-1,4-диильные), 1,2-ди(4-гидроксифениламино-1-бутен-1,4-диильные), 2-этилфениламино- и 2-диэтиламино-2-бутанон-1,4-диильные единицы.

Рис. 3, библи. ссылок 11

На основе эпоксида полихлоропрена (ПХП) нами были получены полимеры, содержащие тиазоловые [1], хиноксалиновые [2], α -роданкетоновые [3], ацетилацетоновые [4], п-диметиламинобензоламино(имино) [5] группы с полиэлектролитными, ионообменными, комплексообразующими и электропроводящими свойствами.

Полимеры, содержащие ароматические аминогруппы, широко исследуются, а некоторые из них уже нашли применение в разных областях [6,7]. Они интересны также тем, что проявляют фотопроводность, а после допирования приобретают и электропроводность [8].

С целью получения новых электроактивных полимеров, содержащих аминогруппы, в настоящей работе исследована реакция поли(2-хлороксиран-2,3-диилэтилена) (ЭПХ) с 3-метоксибензол-, 4-гидроксибензол-, 1,3-, 1,4-бензолди-, N-этилбензол- и N-этилэтанаминами.

Экспериментальная часть

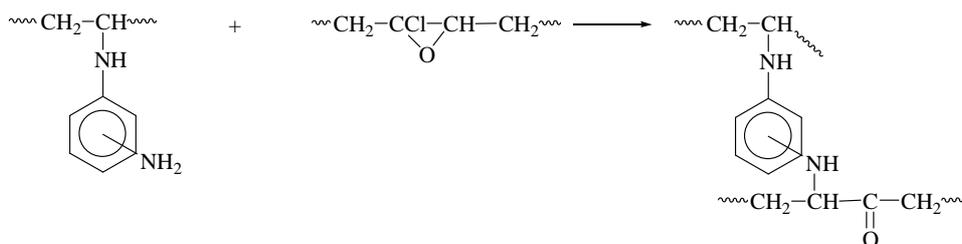
ПХП марки «Наирит» переосаждали спиртом из бензольного или хлороформного раствора ($[\eta]=0,26$ *дл/г*, в бензоле при 25°C), 95% эпоксицированный ЭПХ ($[\eta]=0,12$ *дл/г*, в бензоле при 25°C) получали по методике [9], 1,3- и 1,4-бензолди-, N-этилбензол-, 3-метоксибензол-, 4-гидроксибензол- и N-этилэтанамины марки "ч" использовали после перегонки. ИК спектры регистрировали на спектрометре "IR Specord" (пленка и в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре "Тесла BS-497" с частотой 100 МГц (внутренний стандарт ГМДС) и "Mercury 300 Varian NMR".

Взаимодействие 95% эпоксицированного ПХП с N-этилэтаномином. К смеси, содержащей 1,9 г (20 *ммоль*) N-этилэтанамина, 2 мл бензола и 0,38 г (4 *ммоль*) фенола, при перемешивании медленно добавляли 2,8 мл (1 г, 9 *ммоль*) бензольного раствора ЭПХ. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 2 сут, затем кипятили на водяной бане с обратным холодильником в инертной атмосфере 19 ч. Содержимое реакционной колбы растворяли в спирте, обрабатывали хорошо измельченным гидроксидом калия до щелочной реакции, раствор отфильтровывали, полимер осаждали эфиром, дважды переосаждали из водного раствора диоксаном. Высушивали в вакуум-эксикаторе над КОН и P_2O_5 до постоянного веса. Выход 1,21 г (100%). Найдено, %: С 65,0; Н 8,5; N 7,15

Взаимодействие N-этилбензоламина с ЭПХ. Реакцию проводили аналогично предыдущему. Из 9,5 г (78 *ммоль*) N-этилбензоламина, 6 мл бензола, 1,1 г (11,7 *ммоль*) фенола и 15,8 мл (3 г, 28,3 *ммоль*) бензольного раствора ЭПХ после удаления растворителей, обработки 15% раствором поташа, отфильтрования, промывания водой до нейтральной реакции, высушивания, растворения в хлороформе и двойного переосаждения из хлороформного раствора гексаном получили 3,2 г (53%) полимера.

Взаимодействие 3-метоксибензоламина с ЭПХ. Реакцию проводили аналогично предыдущему. Из 5,7 г (46 *ммоль*) 3-метоксибензоламина, 1,2 г (13 *ммоль*) фенола, 6,3 мл (1,64 г, 15 *ммоль*) бензольного раствора ЭПХ получили 3,9 г (86%) полимера.

Взаимодействие 1,3-бензолдиамины с ЭПХ. Реакцию проводили аналогично предыдущему. Взяли 6,45 г (60 *ммоль*) 1,3-бензолдиамины, 1,2 г (12 *ммоль*) фенола, 3,2 мл бензола, 5 мл спирта, 6,3 мл (1,6 г, 14,4 *ммоль*) бензольного раствора ЭПХ. После завершения реакции удалили растворитель, осадок обработали раствором поташа, отфильтровали, фильтр промыли водой до нейтральной реакции, после сушки осадок экстрагировали диоксаном. Из диоксанового раствора полимер



при молярном соотношении хлороксирановых единиц к диаминам 1:4, соответственно.

Реакция первичных аминов с ЭПХ практически протекает полностью, во всех случаях отсутствуют поглощения как хлороксирановых (при 798, 900, 1125 см^{-1}), так и карбонильных (при 1700-1750 см^{-1}) групп. Известно, что хлороксирановые группы при нагревании превращаются в (-хлоркетонные группы [9]. ИК спектры (в вазелиновом масле), см^{-1} : для П4АФ- (NH) ν 3375, δ 1612, δ 1583, γ 874, 769; (C=N) ν 1658 и, возможно, 1612; для ПЗАФ – (NH) ν 3250-3535, δ 1650, δ 1520, 1110, (C=N) ν 1650; для ПЗМОФ (рис. 1) – (NH) ν 3488, δ 1599, (C=N) ν 1648 и, возможно, δ 1595, (C-O-) ν 1033, 1150, 1204 [11]; для П4ГФ - (-NH) ν 3350-3400, δ 1590-1610, 1520-1530, 1550-1560, (OH) ν 3350-3400, δ 1250, 1175), (C=N) ν 1650-1670, C_6H_4 ν (C=C)1610.

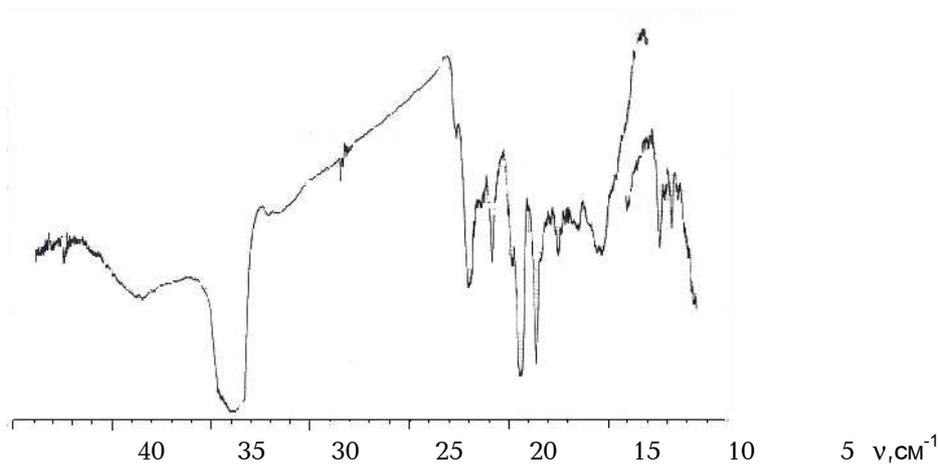


Рис. 1. ИК спектр полимера ПЗМОФ (в вазелиновом масле).

ПМР спектр (ПЗМОФ) (рис. 2) (δ , м.д., $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) 6,10-6,16 (C_6H_4), 3,70 (OCH_3), 1,10-3,20 (CH_2 и CH); 4,90 (NH).H

ПМР спектр (П4ГФ) (δ , м.д., $(\text{CF}_3\text{COO})_2$), 7,0-8,14 (C_6H_4) и 2-4,3 (CH_2 и CH). В растворе П4ГФ дейтерированного ДМФА в ароматической части спектра имеются 4 дублета при 7,10; 6,95; 6,79; 6,66 ($J=9$ Гц), синглет при 6,75 и широкое поглощение алифатических протонов при 2,7-4,6. В ПМР спектре ПЗМОФ на 8 ароматических протонов приходится около 8 алифатических протонов, а в ПМР спектре П4ГФ отношение интенсивностей ароматических и алифатических протонов

составляет около 2:1. Эти данные показывают, что реакции протекают количественно.

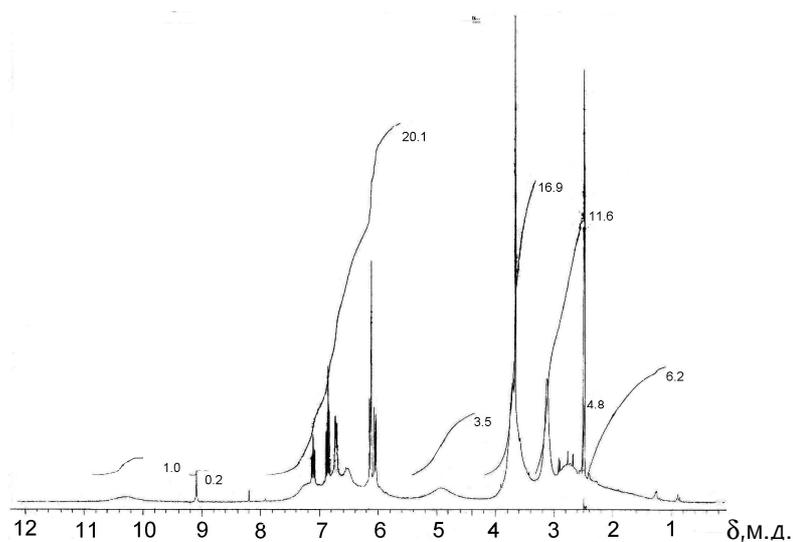
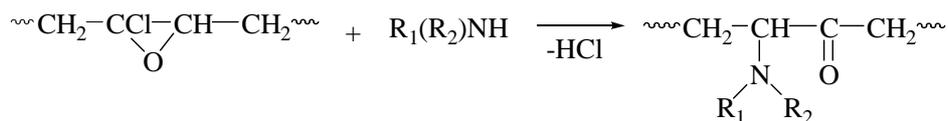


Рис. 2. ПМР спектр полимера ПЗМОФ (δ , м.д., $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$).

В случае вторичных аминов (N-этилэтанамином, N-этилбензоламин) реакция протекает аналогично низкомолекулярным хлороксиранам [10].



где $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5-$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5-$ или C_6H_5-

При взаимодействии ЭПХ с N-этилбензоламином образуется полимер, содержащий 1-N-этилбензоламино-2-бутанон-1,4-диильные единицы.

ИК спектр (пленка), см^{-1} : $(\text{C}=\text{O}) \nu 1710$, $(\text{C}_6\text{H}_5) \nu(\text{CH}) 3050-3100$, $\nu(\text{C}=\text{C}) 1600$, $1490-1510$, $\gamma(\text{CH}) 775$, $(\text{CH}$ алиф.) $\nu 2830$, 2910 , $\delta 1300$, 1400 , $\gamma 720$, поглощения при 3362 и 1552 см^{-1} подтверждают присутствие в полимере енольных форм.

ПМР спектр (рис. 3) (CD_3Cl , δ , м.д.): CH_3 (1,20); N- CH_2 (3,30); C_6H_5 (6,6-6,75; 7,15-7,2); CH (4,20-4,50); CH_2 (2,06-2,64).

На основе интенсивностей протонов фенильной, метильной и N- CH_2 групп аминной части и $(\text{CH}$, $\text{CH}_2)$ групп полимерной цепи рассчитан процент превращения, равный 45. Характеристическая вязкость при 25°C $[\eta] = 0,13 \text{ дл/г}$.

Аналогичным образом ЭПХ реагирует и с N-этилэтанамином, образуя полимер, содержащий 1-N-этилэтанамино-2-бутанон-1,4-дииль-

ные единицы. Согласно элементному анализу полимера, процент превращения равен 68.

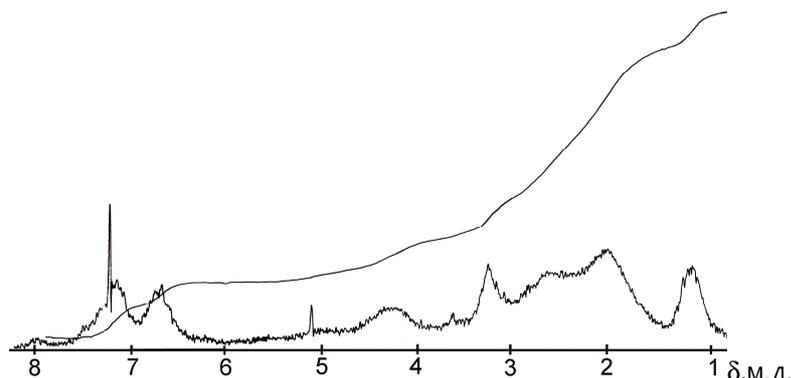


Рис. 3. ПМР спектр полимера, содержащего 1-N-этилбензоламино-2-бутанон-1,4-диильные единицы (CD₃Cl, δ, м.д.).

ИК спектр (пленка), cm^{-1} : (C=O) (1715, (CH связи)1940-1990, 1460, 1390 и 1690 и широкая полоса поглощения при 3200-3500, возможно, это поглощение енольной формы.

Установлено, что при взаимодействии ЭПХ с первичными аминами образуются полимеры, содержащие 1,2-ди(аминобензоламино-1-бутен-1,4-диильные), а с вторичными аминами – 2-амино-1-бутанон-1,4-диильные единицы.

В случае первичных 1,3- и 1,4-бензолдиаминов получены растворимые и нерастворимые фракции. Последние образуются вследствие участия двух аминогрупп бензолдиаминов в реакции сшивания при молярном соотношении хлороксирановых единиц к диаминам 1:4, соответственно.

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՐՈՇ ԱՍԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

95% էպօքսիդացված պոլիքլորոպրենի հետ 1,3-,1,4-բենզոլդիամինների, 3-մեթօքսիբենզոլամինի, 4-հիդրօքսիբենզոլամինի, N-էթիլէթանամինի և N-էթիլբենզոլամինի փոխազդեցության արդյունքում ստացվել են 1,2-դի(3- և 4-ամինաֆենիլամինա-1-բուտեն-1,4-դիիլային), 1,2-դի(3-մեթօքսիֆենիլամինա-1-բուտեն-1,4-դիիլային), 1,2-դի(4-հիդրօքսիֆենիլամինա-1-բուտեն-1,4-դիիլային) 2-էթիլֆենիլամինա- և 2-դիէթիլամինա-2-բուտանոն-1,4-դիիլային միավորներ պարունակող պոլիմերներ:

INTERACTION OF POLYCHLOROPRENE EPOXIDE WITH SOME AMINES

A. A. DURGARYAN, N. A. DURGARYAN, R. A. ARAKELYAN and A. A. AVETISSYAN

It has been found that 1.2-di(3- and 4-aminophenylamino-1-buten-1,4-diyl), 1.2-di(3-methoxyphenylamino-1-buten-1,4-diyl), 1.2-di(4-hydroxyphenylamino-1-buten-

1,4-diyl),2-ethylphenylamino- and 2-diethylamino-butanon-1,4-diyl units containing polymers were obtained by the interaction of 95% epoxidized polychloroprene with 1,3-1,4-benzenediamine, 3-methoxybenzeneamine, 4-hydroxybenzeneamine,3-methoxybenzeneamine,N-ethylbenzeneamine and N-ethylethanamine correspondingly. In the case of reaction of polychloroprene epoxide with primary amines aminoimino- group and with secondary amines-aminoketo-group containing polymers have been obtained. Thus, the reaction of highmolecular chlorooxiranes with secondary amines processed analogs of low molecular chlorooxiranes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е. // Арм. хим. ж., 1988, т.42, №6, с.322.
- [2] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №6, с.301.
- [3] Дургарян А.А., Терлемезян Ж.Н., Аракелян Р.А. // ВМС, сер. Б, 1996, т.38, №2, с.340.
- [4] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Терлемезян Ж.Н., Дургарян Н.А. // ВМС, сер. Б, 1997, т.39, №9, с.1535.
- [5] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С. // ВМС, сер. А, 1990, т.32, №7, с.1425.
- [6] Shuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci., 1982,v. 45, p.113.
- [7] Хидекел М.Л., Тодрес Ж.В. // ЖВХО им. Д.И.Менделеева, 1978, т.23, №5, с.483.
- [8] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Асатуриян Р.А., Бегинян Р.М. // ВМС, сер. А, 2000, т.42, №8, с.1361.
- [9] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е., Дургарян Н.А. // ВМС, сер.Б, 1997, т.40, №7, с.1231.
- [10] Дургарян А.А. // Изв.АН Арм.ССР, сер. хим., 1962, т.15, №6, с.535.
- [11] Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с.386.