

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФЕНИЛЕН-симм- ТРИАЗИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 2-ДИФЕНИЛАМИНО-4,6-ДИХЛОР-1,3,5-ТРИАЗИНА И 3,3-бис-(4-ОКСИФЕНИЛ)ФТАЛИДА

Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутепов

Продолжая ранее начатые работы [1, 2] по исследованию полифенилен-симм-триазиниловых эфиров, мы синтезировали полимеры, содержащие в боковых цепях макромолекул фталидные группы. В качестве исходных компонентов для синтеза полимеров был использован 2-дифениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталид (фенолфталеин). Введение фталидных групп в макромолекулы полифенилен-симм-триазиниловых эфиров осуществляли с целью улучшения растворимости, теплостойкости и других свойств полимеров, так как известно, что полимеры, содержащие в полимерной цепи триазиновое кольцо, обычно нерастворимы и неплавки [3, 4].

Синтез полифенилен-симм-триазиниловых эфиров осуществляли как в среде высококипящего растворителя (в дитолилметане), так и методом межфазной поликонденсации.

При проведении синтеза в различных растворителях (дитолилметан, дифенилоксид, солов и т. д.) было замечено, что природа растворителя оказывает незначительное влияние на выход и приведенную вязкость полимеров. При изучении влияния концентрации исходных мономеров в растворителе (дитолилметане) на выход и свойства получаемых полифенилен-симм-триазиниловых эфиров было найдено, что оптимальная концентрация составляет 0,6 моль/л. В среде дитолилметана синтез осуществляли в интервале температур от 180 до 220°. Оказалось, что при проведении поликонденсации при более высокой температуре и при большей продолжительности реакции могут образовываться неплавкие и нерастворимые продукты. При избытке одного из компонентов были получены низкомолекулярные порошки, растворимые во многих органических растворителях. Значительную роль играет и инертность среды. С этой целью все опыты проводили в среде аргона.

Процесс образования полифенилен-симм-триазиниловых эфиров методом межфазной поликонденсации в системе вода — органический растворитель был связан с подбором органического растворителя, с концентрацией исходных веществ, их соотношением, скоростью перемешивания, продолжительностью поликонденсации, с выбором эмульгаторов и катализаторов реакции и др. Было установлено, что природа органического раство-

рителя оказывает влияние на выход и свойства полученных полимеров. Оказалось, что с максимальным выходом полимер с наибольшей приведенной вязкостью получается в органических растворителях, не имеющих дипольного момента (*n*-ксилол, бензол, четыреххлористый углерод). В полярных растворителях (ацетон, хлороформ) были получены полимеры с

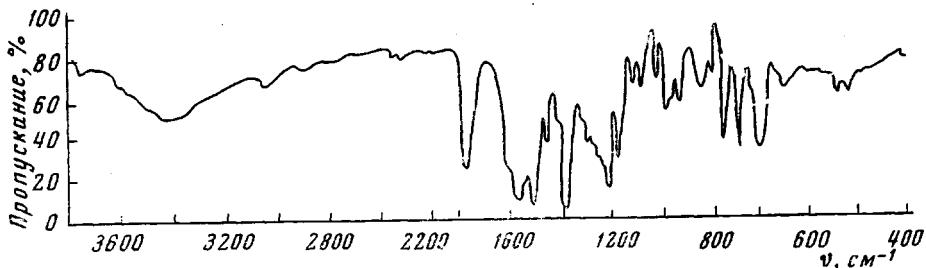


Рис. 1. ИК-спектр полифенилен-симв-триазинилового эфира на основе 2-дифениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазина и фенолфталеина

незначительным выходом (20—30%) и с низкой приведенной вязкостью (0,08 дл/г). Скорость перемешивания влияет на выход и приведенную вязкость полимера. Так, например, в статических условиях, т. е. без перемешивания, полимер получить не удалось. С увеличением скорости оборотов мешалки от 1000 до 3000 об/мин молекулярный вес (приведенная вязкость) и выход полимера увеличивались. Оптимальной была концентрация исходных веществ 0,20 моль/л при эквимолярном соотношении с незначительным избытком (0,002 моля) щелочи. Большое значение имеет

Зависимость свойств полифенилен-симв-триазиниловых эфиров от метода поликонденсации

Свойства полифенилен-симв-триазиниловых эфиров	Метод синтеза	
	межфазная поликонденсация 2-дифениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазина и фенолфталеина при 20°	высокотемпературная поликонденсация в дитолилметане в интервале температур 180—220°
Внешний вид	Порошки светло-серого цвета	Порошки белого цвета
Выход, % от теоретич.	75—88	82—90
Приведенная вязкость в трикрезоле, дл/г	0,12—0,21	0,08—0,13
T. размягч., °C	187—210	145—160
T. пл., °C	195—220	172—180
Молекулярный вес	1700—2200	800—1600

чистота исходных продуктов. Незначительное количество примесей резко понижает приведенную вязкость и выход полимера. Применение эмульгаторов «Некаль» и «Новость» и хлористого триэтилбензиламмония (0,1%) в качестве катализатора не оказывается на выходе и вязкости полимеров. Межфазная поликонденсация помимо системы вода — органический рас-

творитель была проведена и на границе двух органических растворителей (*n*-ксилол — диэтиленгликоль). При этом был получен полимер с хорошим выходом (62%), но с низкой приведенной вязкостью (0,03 дл/г). Это, очевидно, зависит от высокой вязкости этиленгликоля, недостаточно полного отвода хлористого водорода и невысокой скорости основной реакции. Полученные полимеры были растворимы в ацетоне, хлороформе, хлорбензоле, нитробензоле, дихлорэтане, трикрезоле и других полярных растворителях.

При межфазной поликонденсации, протекающей при комнатной температуре, в отличие от поликонденсации в высококипящем растворителе, отсутствуют побочные реакции (гомоконденсация монозамещенного цианурхлорида и др.), приводящие к образованию полимеров с разветвленной структурой. В таблице приведены свойства триазиновых полимеров, полученных методом межфазной и высокотемпературной поликонденсации в растворе.

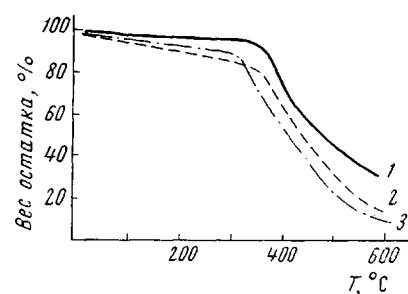


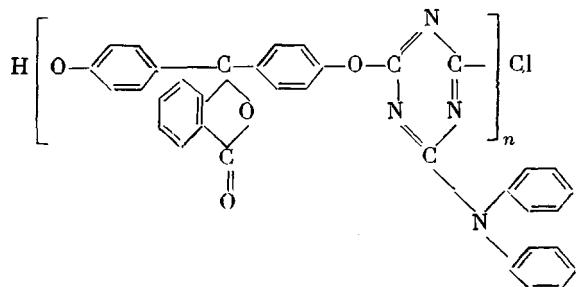
Рис. 2. Термогравиметрические кривые полимеров на основе 2-дифениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазина и фенолфталеина:

1 — термообработанный при 240° в течение 2 час.; 2 — нетермообработанный; 3 — нетермообработанный, испытание в атмосфере воздуха

сокой температуре. Это, очевидно, связано с отсутствием побочных реакций (гомоконденсации монозамещенного цианурхлорида) и регулярностью полимерной цепи.

Для синтезированных полимеров были сняты ИК-спектры в таблетках КВг (рис. 1) (призма из NaCl). В спектрах имеются полосы поглощения, характерные для простой эфирной связи в области 1220 см⁻¹, аминопроизводного цианурхлорида (840 см⁻¹), триазинового цикла (1410—1556 см⁻¹), ароматического ядра (1510, 1600, 1580, 1450 см⁻¹), а также полосы поглощения, характерные для C—Cl-связи в области 750—780 см⁻¹ и лактонного цикла 1780 см⁻¹ [5—7]. Полосы поглощения, характерные для полимерных гидроксильных групп, имеются в области 3200—3550 см⁻¹.

Исходя из ИК-спектров и результатов анализа на содержание азота, был сделан вывод о том, что синтезированные описанными выше способами полимеры имеют структуру, которая может быть представлена следующей формулой:



Термостойкость полифенилен-симв-триазиниловых эфиров определяли по термогравиметрическим кривым, снятым на дериватографе. Опыты проводили в токе азота до температуры 600° со скоростью подъема температуры 6°/мин. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Из термогравиметрических кривых можно заключить, что полимеры, содержащие триазиновый цикл, обладают высокой термостойкостью. Так, например, потеря веса полимерами начинается при 360—400°; при 600° остаток составлял 35 % от начального веса при предварительной термообработке образцов в среде азота при 240° в течение 6 час.

Низкая термостойкость нетермообработанных образцов полимеров в среде воздуха указывает на окислительные процессы, протекающие в полимере при высоких температурах.

Экспериментальная часть

2-Дифениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин был получен поликонденсацией цианурхлорида с дифениламином. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и мешалкой, помещали 1 моль цианурхлорида (т. пл. 147°) в 400 мл ацетона. Затем при интенсивном перемешивании добавляли 600 мл воды до образования суспензии. При 0° прибавляли 1 г-экв Na_2CO_3 и 1 моль дифениламина (т. пл. 54°). Через 2 часа массу выливали в пятикратный избыток воды, выпавший осадок отфильтровывали и промывали до нейтральной реакции. После перекристаллизации из изопропилового спирта т. пл. 172—174°, выход 76% от теоретич.

Найдено, %: С 55,93; Н 3,86; N 18,29; Cl 22,01
 $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2$. Вычислено, %: С 56,10; Н 3,44; N 18,38; Cl 22,08

Фенолфталеин марки х.ч. многократно перекристаллизовывали из 50%-ной уксусной кислоты, т. пл. 260—261°.

Дитолилметан был перегнан в вакууме. Отбиралась фракция, кипящая при 135°/5 мм.

Синтез полифенилен-симв-триазиниловых эфиров. а. Поликонденсация в растворе. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и капилляром для пропускания аргона, помещали 100 мл дитолилметана, 5,73 г фенолфталеина и 5,71 г 2-дифениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазина. Поликонденсацию проводили при 220° в течение 2 час. Полимер растворяли в 10 мл хлороформа, осаждали петролейным эфиром и сушили при 60°. Межфазная поликонденсация. В колбу помещали 50 мл воды, 3,19 г фенолфталеина и 0,88 г КОН. При скорости мешалки 3000 об/мин в течение 10 мин. добавляли раствор 3,17 г 2-дифениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазина 50 мл *n*-кисилола. Через 1 час после окончания реакции выпавший осадок промывали до нейтральной реакции и сушили.

Найдено, %: N 10,45; 10,33. $\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: N 10,25.

Выводы

1. Осуществлен синтез полифенилен-симв-триазиниловых эфиров на основе 2-дифениламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазина и 3,3-бис-(4-оксифенил)фталида (фенолфталеина) в растворителе при высоких температурах и на границе двух несмешивающихся органических растворителей (межфазная поликонденсация).

2. Исследованы основные закономерности процесса поликонденсации и факторы, влияющие на выход и приведенную вязкость полимеров.

3. Установлена структура синтезированных полифенилен-симв-триазиниловых эфиров элементарным анализом и ИК-спектроскопией.

4. Установлено, что полифенилен-симв-триазиниловые эфиры являются термостойкими полимерами.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
3 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Муравьев, Т. В. Девдариани, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Сообщения АН ГрузССР, 10, 6, 353, 1967.
2. Ю. А. Муравьев, Д. Ф. Кутепов, А. Л. Юрьев, Т. В. Девдариани, Авт. свид. 204 566; Бюлл. изобретений, 1967, № 22, 89.
3. L. G. Picklesimer, T. F. Saunders, J. Polymer Sci., A3, 2673, 1965.
4. Е. Сато, А. Сато, Е. Сайто, Когэ Кагаку Даисси, 68, 1284, 1965.
5. Р. Н. Джонс, К. Сандорфи, Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.
6. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 23.
7. Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероароматических соединений, изд-во «Химия», 1967, стр. 7.

УДК 66.095.26:678.7

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРАЦЕТОНИТРИЛА

Э. Г. Померанцева, А. Е. Кулакова, Е. Н. Зильберман

Среди хлорпроизводных ацетонитрила лишь монохлорацетонитрил не склонен к полимеризации в триазины под действием каталитических количеств хлоридов координационно-ненасыщенных металлов [1]. Вместе с тем Каргиным и Кабановым [2] была показана возможность полимеризации незамещенных алифатических нитрилов с образованием линейно-построенных полимеров с сопряженными связями $-\text{C}=\text{N}-$ нагреванием их комплексов с кислотами Льюиса состава $2\text{RCN}\cdot\text{MeX}_n$.

Мы изучали поведение комплекса хлорацетонитрила с хлористым алюминием $2\text{CIC}_2\text{H}_5\text{CN}\cdot\text{MeX}_n$ при нагревании и нашли, что до 200° этот комплекс не претерпевает никаких превращений. Выше 200° образуется полимер, выход которого растет с температурой реакции. Если комплекс нагревать при $380-400^\circ$, то получается $\sim 72\%$ полимерного продукта состава, близкого к $(\text{C}_2\text{HN})_n$, который представляет собой порошок черного цвета, не плавящийся при 400° , ограниченно растворимый в концентрированной серной кислоте и нерастворимый в органических растворителях; удельная вязкость $0,5\%$ -ного раствора его в серной кислоте равна $0,04-0,08$; при обработке бромид-броматной смесью к полимеру присоединяется бром. В ИК-спектре этого полимера отсутствуют полосы поглощения, соответствующие свободной нитрильной группе, но обнаруживается интенсивное поглощение в области $1590-1620\text{ cm}^{-1}$, указывающее на наличие $-\text{C}=\text{C}$ и $-\text{C}=\text{N}-$ сопряженных связей. Кроме того, в спектре имеются полосы в области $1720-1740$ ($\nu-\text{C}=\text{O}$), 1680 ($\nu-\text{C}=\text{N}-$) и 1640 cm^{-1} ($\nu-\text{C}=\text{C}-$). Появление карбонильных групп в полимере связано с тем, что полимер с полисопряженными связями на воздухе легко окисляется [3], а это, в свою очередь, приводит к нарушению цепи сопряжения и появлению изолированных двойных связей $-\text{C}=\text{C}-$ и $-\text{C}=\text{N}-$. Следует отметить также, что для полученного нами полимера характерен большой фон поглощения, указывающий на частичное образование трехмерной структуры с непрерывной системой сопряженных двойных связей [4].

Таким образом, состав полимера и его ИК-спектр говорят о глубоких превращениях хлорацетонитрила, приведших к возникновению цепи сопряженных двойных связей. Сохранение соотношения углерода и азота $2:1$, отсутствие свободных нитрильных групп и наличие связей $-\text{C}=\text{N}-$ в полимере указывают на то, что прошла полимеризация хлорацетонитрила по нитрильной группе. Отсутствие хлора и недостаток водорода в полимере