

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ СИММЕТРИЧНЫЙ ТРИАЗИНОВЫЙ ЦИКЛ**

Д. Ф. Кутепов, Н. Н. Коган

Из литературных данных [1] известно, что введение в полимерную цепь симметричного триазинового цикла повышает термостойкость полимера.

Наиболее подробно исследованы полимеры, получаемые как поликонденсацией диамино- и дифенокси-симм-триазинов [2—5], так и конденсацией 2,4-дихлор-6-замещенных-1,3,5-триазинов с бисфенолами [6—8]. В первом случае были получены линейные и спиртовые неплавкие труднорастворимые полимеры с высокой термостойкостью (до 500°). Во втором случае синтезированы термостойкие полимеры, обладающие растворимостью в ряде органических растворителей.

Настоящая работа посвящена выяснению возможности синтеза полiamинов, содержащих *симм*-триазиновый цикл, поликонденсацией производных цианурхлорида с диаминами и изучению зависимости свойств полимеров от условий проведения реакции. В работе были использованы 2-ариламино-4,6-дихлор-1,3,5-триазин (МАЦ), 2-дифениламино-4,6-ди-

Таблица 1

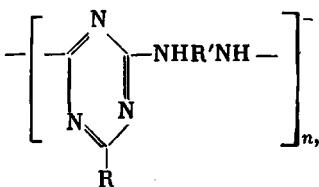
Свойства полимеров на основе производных цианурхлорида и диаминов, полученных при 200°

Элементарное звено	Выход, %		Т. размягч., °C при 0,5%-ного раствора в три- кresole, 3/4/8	Т. разл. полика- рбоната (погре- вка 10%)	Элементарный состав, %						
	растворимой части	нераствори- мой части			C	H	N				
	вычисле- но	найдено			вычисле- но	найдено	вычисле- но	найдено			
	23,4	45,4	0,068	230	320	63,39	62,43	7,04	7,23	29,57	28,83
	16,8	55,2	0,079	255	340	70,0	71,23	6,67	5,98	23,33	24,01
	9,2	75,1	0,128	265	450	65,21	65,13	4,35	4,83	30,44	30,01
	6,4	83,9	0,108	320	480	71,63	72,01	4,55	4,16	23,82	22,63
	—	89,8	0,193	335	515	71,63	70,42	4,55	4,96	23,82	23,01
	—	91,4	0,216	410	520	77,14	75,64	2,86	2,73	20,0	19,54

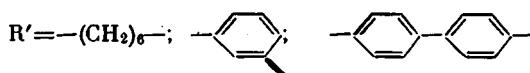
Приложение. Молекулярный вес полимеров, определенный методом эбулиоскопии, равен 2500—3500.

хлор-1,3,5-триазин (ДФАЦ), гексаметилендиамин (ГМДА), *m*-фенилендиамин (*m*-ФДА), бензидин (БЗД).

В условиях высокотемпературной поликонденсации в дитолилметане были получены полимеры, основным звеном которых является:



где $\text{R} = -\text{NHC}_6\text{H}_5$ и $-\text{N} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$;



Свойства этих полимеров приведены в табл. 1.

Нами изучалось влияние температуры реакции, концентрации растворов исходных веществ и их соотношения, природы растворителя на свойства получающихся полимеров.

Оказалось, что основные закономерности и изменения свойств полимеров от условий проведения реакции сохранялись независимо от исходных компонентов, поэтому мы остановились подробнее на изучении реакции МАЦ и *m*-ФДА. Полученные зависимости представлены на рис. 1—4.

Было установлено, что с повышением температуры от 180 до 240° возрастает степень завершенности реакции (рис. 1); одновременно увеличивается выход и приведенная вязкость полимера. При температурах выше

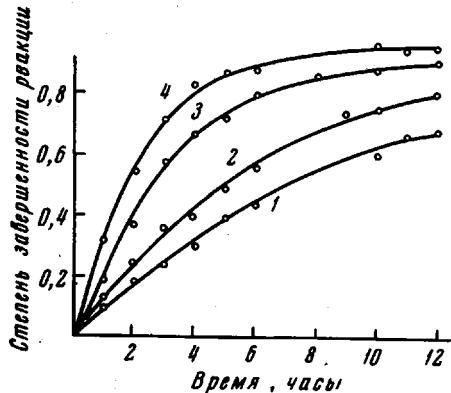


Рис. 1. Зависимость степени завершенности поликонденсации МАЦ и *m*-ФДА от температуры:
1 — 180, 2 — 200, 3 — 220, 4 — 220°

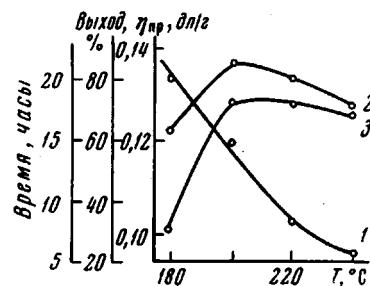


Рис. 2. Зависимость продолжительности поликонденсации (1), выхода (2) и приведенной вязкости (3) полимера от температуры

220° начинают преобладать деструктивные процессы, что приводит к снижению приведенной вязкости (рис. 2).

Большое влияние на молекулярный вес полимера оказывает общая концентрация реагирующих веществ в дитолилметане. Экспериментально установлено, что оптимальная концентрация реагентов составляет 0,6 гмоль/л (рис. 3). Проведение процесса в более концентрированных растворах иногда приводит к получению полимеров с большими значениями приведенной вязкости, однако протекание реакции при этом затруднено вследствие очень высокой вязкости реакционной массы.

При изучении влияния соотношения компонентов было установлено, что небольшой избыток *m*-ФДА (0,5—1%) приводит к увеличению приведенной вязкости полимера. Это, видимо, можно объяснить тем, что выделяющийся HCl трудно удаляется из растворителя и частично блокирует аминогруппу, что нарушает эквимолекулярное соотношение компонентов. Поэтому небольшой избыток диамина приводит к увеличению молекулярного веса.

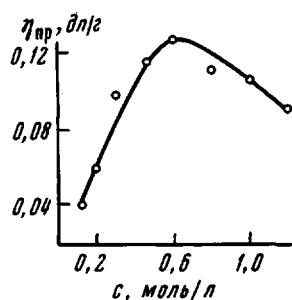


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полимера от концентрации исходных компонентов при 200°

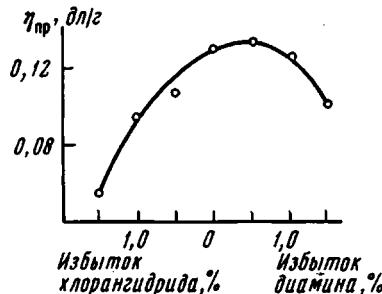


Рис. 4. Влияние мольного соотношения реагентов на приведенную вязкость полимера при 200°

Для оценки влияния природы растворителя на приведенную вязкость и выход полимеров были использованы как инертные растворители (дитолилметан, дифенилоксид, совол, α -хлорнафталин), так и растворители, вступающие в какое-либо взаимодействие с исходными веществами (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон). Было установлено, что в растворителях амидного типа образуются лишь низкомолекулярные полимеры, в то время как в инертных растворителях получены полимеры с более высокой приведенной вязкостью (см. табл. 2). В то же время выход полимеров во всех растворителях составляет 82—86%.

Таблица 2

Синтез полиаминов в различных растворителях

Растворитель	$\eta_{\text{пр}} 0,5\%-ного$ раствора в трикрезоле, дл/г	Выход по- лимера, %	Растворитель	$\eta_{\text{пр}} 0,5\%-ного$ раствора в трикрезоле, дл/г	Выход по- лимера, %
Дитолил- метан	0,13	84,3	Диметилформамид	0,035	86,5
Дифенил- оксид	0,13	86,4	Диметилацетамид	0,042	84,6
Совол	0,12	79,6	Диметилсульфоксид	0,026	82,8
α -Хлор- нафталин	0,12	81,6	N-Метилпирролидон	0,094	87,1

В ходе реакции наблюдалось частичное выпадение полимера из растворителя, причем количество нерастворимой в дитолилметане фракции возрастало при переходе от ГМДА к БЭД, что, видимо, объясняется образованием более жестких полимерных цепей при большом содержании в них ароматических ядер.

Полученные полимеры представляли собой порошки от белого до темно-желтого цвета, растворимые в диметилацетамиде, диметилформамиде, трикрезоле, серной и муравьиной кислотах.

Строение полимеров подтверждено данными элементарного анализа и ИК-спектрами (наличие полос поглощения 1250, 1440, 1510 cm^{-1} , характерных для колебания триазинового кольца).

Экспериментальная часть

МАЦ получали взаимодействием цианурхлорида с анилином в присутствии акцепторов HCl при 0—5°. Температура плавления перекристаллизованного из гептана продукта 136°, выход 95% от теоретич. [9].

ДФАЦ получали взаимодействием цианурхлорида с дифениламином в аналогичных условиях. Выход перекристаллизованного из этанола продукта 76% от теоретич., т. пл. 173° [10].

Диамины очищали двукратной перегонкой в вакууме в токе инертного газа.

Поликонденсацию МАЦ с диаминами в дитолилметане проводили в термостатированной колбе, снабженной капилляром для подачи аргона и отводной трубкой для удаления из сферы реакции образующегося HCl, по выделению которого судили о степени завершенности реакции. Полимеры очищали от растворителя и исходных мономеров осаждением петролейным эфиром, тщательной промывкой хлороформом, ацетоном и горячей водой.

Выходы

1. Высокотемпературной поликонденсацией производных цианурхлорида с диаминами синтезированы термостойкие полиамины, содержащие триазиновый цикл.

2. Определены оптимальные условия проведения реакции поликонденсации в среде высококипящего растворителя.

3. Изучены некоторые свойства синтезированных триазиновых полимеров.

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

Поступила в редакцию
31 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Шихан, А. Бенц, Д. Петропулос, Химия и технология полимеров, 1962, № 8, 13.
2. H. Reimschuessel, A. Lovelace, E. Hagerman, J. Polymer Sci., 40, 270, 1959.
3. G. Ehlers, J. Ray, J. Polymer Sci., A2, 4989, 1964.
4. L. Picklesimer, T. Saunders, J. Polymer Sci., A3, 2673, 1965.
5. R. Audebert, J. Neel, Compt. rend., 258, 4749, 1964.
6. K. Seta, Y. Nakamura, Kögyo Kagaku Zasshi, 71, 472, 1968.
7. Ю. А. Муравьев, Т. В. Девдарини, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, Сообщ. АН Груз. ССР, 10, 353, 1967.
8. K. Seta, K. Tamura, Y. Saito, Y. Nakamura, Kögyo Kagaku Zasshi, 70, 2066, 1967.
9. Д. Ф. Кутепов, Н. В. Козлова, Д. Н. Козлов, А. И. Крымова, Ж. общ. химии, 33, 3304, 1963.
10. J. Dudley, J. Thurston, F. Shaefeg, D. Holm-Hansen, C. Hull, P. Adams, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2982, 1951.