

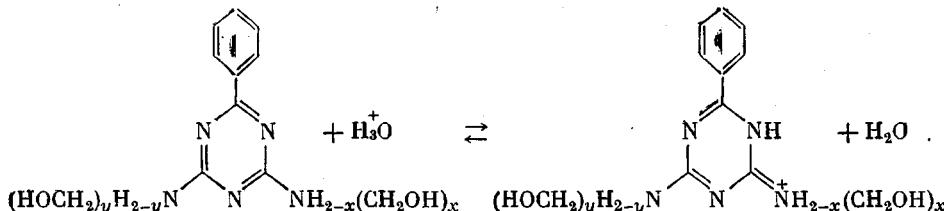
КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ Н-МЕТИЛОЛЬНЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ 2,4-ДИАМИНО-6-ФЕНИЛ-1,3,5-симм-ТРИАЗИНА

Г. С. Матвеевишили, Н. М. Романов

Одной из основных реакций синтеза аминоформальдегидных полимеров является взаимодействие метилольных производных и аминогрупп соотвествующих аминов, при котором рост макромолекул происходит благодаря образованию между реагирующими соединениями метиленовых мостиков:



Механизм этой реакции включает ряд стадий, в том числе и образование сопряженной кислоты метилольных производных, которые являются слабыми основаниями. Константа равновесия реакции образования сопряженной кислоты служит важнейшей характеристикой, необходимой для изучения механизма реакций синтеза аминоформальдегидных полимеров [1]



Константа равновесия может быть вычислена с помощью экспериментально определяемой величины константы диссоциации метилольных производных pK_b .

В настоящем сообщении приведены результаты по изучению констант диссоциации метилольных производных 2,4-диамино-6-фенил-1,3,5-триазина (бензогуанамина). Кроме того, на основании полученных нами экспериментальных данных описан характер взаимосвязи между константами диссоциации метилольных производных бензогуанамина и количеством формальдегида, присоединившегося к бензогуанамину в виде метилольных групп.

Как известно, бензогуанамин — ценное исходное соединение для синтеза аминоформальдегидных полимеров. В связи с этим в последнее время уделяется большое внимание исследованиям в области синтеза полимеров на основе бензогуанамина. Данное сообщение является частью этих исследований.

Для расчета pK_b нами была использована формула

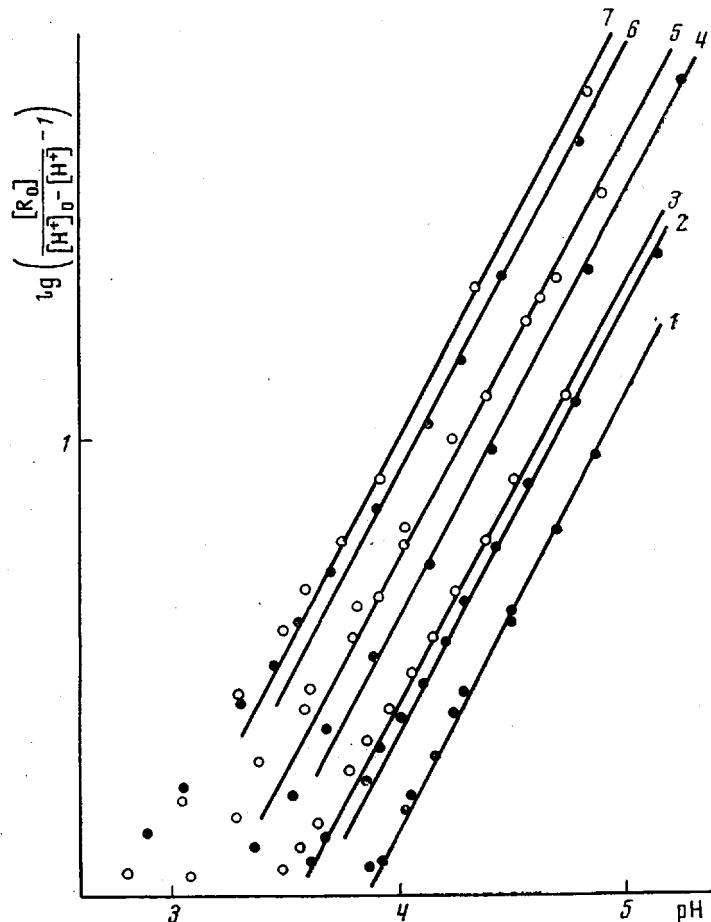
$$pK_b = pK_w - pH + \lg \left(\frac{[R_o]}{[H^+]_o - [H^+]} - 1 \right),$$

предложенная Диксоном и др. [2], где pK_b и pK_w — отрицательный логарифм констант диссоциации исследуемого соединения и воды соответственно; $[H^+]_o$ — мольная концентрация водородных ионов после введения соляной кислоты; $[H^+]$ — определяемая мольная концентрация водородных ионов; $[R_o]$ — мольная концентрация исследуемого соединения перед измерением pH .

Метилольные производные плохо растворимы в воде. В связи с этим потребовалось подобрать растворитель, наиболее соответствующий требованиям проводимых измерений. В качестве растворителя была выбрана си-

стема вода — диоксан с содержанием диоксана 10 и 20 вес.% для различных значений $[R_0]$.

В таких водно-диоксановых средах метилольные производные бензогуанамина хорошо растворяются при комнатной температуре. Вместе с этим использование в качестве растворителя водно-диоксановых смесей вместо воды при определении pK_b метилолбензогуанаминов потребовало



Зависимость $\lg \left(\frac{[R_0]}{[H^+]_0 - [H^+]} - 1 \right)$ от pH для бензогуанамина и метилолбензогуанаминов при $\alpha = 0$ (1), 0,42 (2), 0,50 (3), 1,20 (4), 1,50 (5), 1,90 (6) и 1,92 (7)

введения поправки для константы диссоциации воды pK_w , входящей в уравнение.

Имеющиеся в литературе данные по константам диссоциации водно-диоксановых смесей [3] позволили с помощью экстраполяции рассчитать константы диссоциации используемых нами водно-диоксановых смесей при 25° .

Кроме того, с целью получения идентичных значений pK_b , определяемых в растворах с 10 и 20 вес.% диоксана, при измерении pH водно-диоксановых растворов метилолбензогуанаминов, содержащих 20 вес.% диоксана, была введена поправка на показания pH -метра, равная в данном случае 0,7 единицы pH . Для определения этой поправки были использованы данные по зависимости pH водно-диоксановых растворов от содержания диоксана в смесях [4].

Результаты всех проведенных нами измерений приведены в таблице. Как видно, значения pK_b , определенные в растворах, содержащих

10 вес.% диоксана, больше значений pK_b , определенных в растворах с 20 вес.% диоксана в среднем на одну и ту же величину — 0,22 единицы pK_b . Это, по нашему мнению, обусловлено следующим: во-первых, не вводили поправку на показания рН-метра при определении pH в растворах, содержащих 10 вес.% диоксана (0,15 единицы pH), и, во-вторых, введенная поправка 0,7 единицы pH, возможно, несколько завышена.

На рисунке показана зависимость $\lg([R_o]/([H^+]_o - [H^+]) - 1)$ от pH для бензогуанамина и его метилольных производных. Из представленной

**Константы диссоциации бензогуанамина и
метилолбензогуанаминов с различным содержанием
метилольных групп**

Содержание связанных формальдегида, % (число молей n)	Константы основности pK_b^*		
	pK_b'	pK_b''	$pK_b'' + 0,22$
0,00 (0,00)	10,45	—	—
1,17 (0,07)	—	10,30	10,52
1,23 (0,08)	—	10,29	10,51
1,38 (0,10)	—	10,28	10,50
3,00 (0,20)	—	10,34	10,56
6,14 (0,42) **	10,65	—	—
7,31 (0,50) **	10,72	—	—
15,95 (1,20)	10,87	10,70	10,92
16,77 (1,28)	10,91	10,70	10,92
19,20 (1,50)	—	10,74	10,96
21,60 (1,74)	11,05	10,87	11,09
22,26 (1,80)	—	10,85	11,07
23,32 (1,90)	—	10,94	11,16
23,60 (1,92)	11,18	10,85	11,17
23,67 (1,92)	11,28	10,98	11,20

* pK_b' и pK_b'' — константы основности, определенные в растворе, содержащем 10 и 20 вес.% диоксана соответственно.

** Образцы получены смешением бензогуанамина с образцом, содержащим 15,95% связанного CH_2O .

зависимости видно, что для бензогуанамина линейность соблюдается во всем интервале значений pH, вплоть до точки нейтрализации. Для метилолбензогуанаминов также справедливо вышеприведенное уравнение. Однако для последних с понижением pH с определенных его значений наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости, причем это отклонение тем больше, чем большее число молей формальдегида n связано в виде метилольных групп.

Подобные отклонения, имеющие место в случае производных меламина [5] и некоторых его аналогов [6], не находят удовлетворительного объяснения в литературе. Указываемые авторами причины этих отклонений — наличие примесей в исследуемых соединениях, возможность образования водородных связей между атомом водорода OH-группы и атомом азота триазинового кольца — могут быть рассмотрены как ориентировочные и требуют серьезного экспериментального подтверждения. В равной мере это относится и к объяснениям причин наблюдаемых нами отклонений в случае производных бензогуанамина.

Из рисунка видно также, что с увеличением n основность метилолбензогуанаминов понижается. Зависимость pK_b от n в интервале значений $0 < n \leq 2$ является прямолинейной ($pK_b = 10,482 + 0,335n$) с коэффициентом корреляции 0,971.

Следует отметить, что соотношение между pK_b и n показывает аддитивное влияние количества метилольных групп на величину константы диссоциации метилолбензогуанаминов.

Можно предположить, что понижение основности метилольных соединений (повышение pK_b) с возрастанием n обусловлено как отрицательным индуктивным эффектом оксиметильных групп, так и возможностью образования водородных связей между атомами водорода OH-группы и атомами азота триазинового кольца.

С использованием полученных закономерностей нами были синтезированы термоБактивные полимеры на основе бензогуанамина, которые по теплостойкости, водостойкости и некоторым другим свойствам превосходят полимеры аналогичного типа на основе меламина.

Метилольные производные бензогуанамина получали по методике, описанной в [7], с некоторыми изменениями. К водному раствору формалина, содержащему от 0,0625 до 0,1875 моля формальдегида, добавляли расчетное количество дистиллированной воды с целью получения 5–15% растворов в пересчете на бензогуанамин, и с помощью 0,1 н. раствора NaOH доводили pH до 8,80–8,90. При перемешивании раствор нагревали до 80° и загружали 0,0625 моля бензогуанамина, при этом мольное соотношение формальдегида:бензогуанамин изменяли от 1 до 3. Через 30–40 мин. выдержки при указанной температуре реакционную массу отфильтровывали в горячем состоянии. Выпавшие осадки метилолбензогуанаминов отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при 40–45°. Диоксан очищали обработкой NaOH и перегоняли над металлическим натрием, т. кип. 101°.

pK_b определяли по методике, описанной в работах [2, 6]. Для титрования использовали 0,1 н. раствор HCl; измерение pH производили с помощью pH-метра «pH-340».

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
28 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tasiro, Makromolek. Chem., 167, 249, 1973.
2. J. K. Dixon, N. T. Woodberry, G. W. Costa, J. Amer. Chem. Soc., 69, 599, 1947.
3. H. H. Harned, L. D. Fallon, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2374, 1939.
4. Le Grand G. Van Uitert, W. C. Fernelius, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5887, 1954.
5. T. Tasiro, Makromolek. Chem., 175, 67, 1974.
6. T. Tasiro, Makromolek. Chem. 167, 345, 1973.
7. X. Ono, Kobunsi Kagaku, 20, 219, 443, 1963.

УДК 541.64:539(3+199)

ПРЕДРАЗРЫВНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

**В. И. Веттернен, В. М. Воробьев, И. В. Разумовская,
К. Ю. Фридлянд**

Для построения молекулярного механизма деформации и разрушения полимеров необходимо знать величину деформации цепи перед ее разрывом за счет искажения валентных углов и длин связей. В данной работе для ряда полимеров сделана попытка оценить эту величину при помощи метода ИК-спектроскопии по смещению частот межатомных колебаний под действием механических напряжений.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие полимеры: ПП, ПЭТФ, полиамид-6 (ПКА-6), ПАН и полиимид ПМ. Образцы в виде пленок толщиной 50–100 μm предварительно ориентировали методом локального разогрева до предела при разных температурах. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре DS-403G в поляризованном свете со степенью поляризации ~97%. Точность измерения коэффициента пропускания 0,3%. Условия записи: скорость и спектральную ширину цепи выбирали так, чтобы обеспечить отсутствие искажений контура полос; спектры записывали под нагрузкой при помощи специального устройства, описанного в [1]. Для определения напряжений на цепи были отобраны полосы (таблица), соответствующие колебаниям атомов в определенных участках скелета полимерной молекулы. Методика расчета напряжений достаточно подробно описана в работе [2].