

11. Ю. Г. Кряжев, Э. А. Окладникова, А. В. Ржепка, З. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, ВМС, А10, 2366 (1968).
12. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
13. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Мацюян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
14. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1938, 706.

УДК 541.64 : 547.339

РАДИКАЛЬНАЯ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИАЛЛИЛ-5-(2'-ОКСИ-3'-ФЕНОКСИПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТА

М. Л. ЕРИЦЯН, А. В. АГАСАРЯН, А. О. МАРУКЯН
и Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

Государственный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 11 XI 1980

Исследована радикальная полимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата (ДАОФПИЦ) в присутствии перекиси бензоила. На основании кинетических данных установлено наличие индукционного периода в процессе полимеризации ДАОФПИЦ и влияние третьего заместителя 2'-окси-3'-феноксипропилового радикала в *симм*-триазиновом цикле на механизм полимеризации диаллильных производных изоциануровой кислоты. Рассчитаны порядки реакции по мономеру и инициатору *m*, *n*. Получено уравнение скорости на стационарных участках полимеризации. Определены отношения констант, а также численные значения некоторых констант элементарных актов полимеризации.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 13.

Полимеризации аллильных производных изоциануровой кислоты посвящен ряд работ [1—8]. Авторы [8], изучая радикальную полимеризацию диаллильных производных изоциануровой кислоты, показали, что природа третьих заместителей в *симм*-триазиновом цикле не оказывает существенного влияния на реакционную способность аллильных групп. Однако в литературе практически отсутствует рассмотрение начальных нестационарных участков полимеризации аллильных производных изоциануровой кислоты и влияния третьих заместителей в *симм*-триазиновом цикле на механизм полимеризации.

Целью настоящей работы является исследование радикальной полимеризации ДАОФПИЦ с учетом нестационарности режима полимеризации на начальных стадиях процесса и изучение влияния полярных заместителей в *симм*-триазиновом цикле на реакционную способность аллильных групп.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Полимеризацию ДАОФПИЦ проводили в растворе дихлорэтана (ДХЭ) в присутствии перекиси бензоила (ПБ).

ДАОФПИЦ, полученный по [9], очищали многократной перекристаллизацией из этанола, т. пл. 67,5—68°. Диоксан очищали по [10], ПБ—по [10], т. пл. 106,5—107°.

ДХЭ первоначально очищали по методике [10]. Дальнейшую очистку и сушку проводили в вакуумной установке. ДХЭ заливали в ампулу

с предварительно дегазированной и прокаленной окисью бария. Ампулу с ДХЭ дегазировали путем многократного замораживания и размораживания, после чего ДХЭ перемораживали в другую ампулу, предварительно вакуумированную и содержащую прокаленную окись бария, т. кип. $83,7^{\circ}$, n_D^{20} 1,4444.

Гомополимеризацию изучали dilatометрическим методом. В dilatометр помещали шарик с инициатором и боек. Мономер помещали в специальную ампулу, которую тщательно дегазировали вместе с dilatометром. В ампулу с мономером намораживали ДХЭ через мерную ампулу и раствор заливали в dilatометр, который затем замораживали и отплавляли в вакууме. Dilatометр термостатировали с точностью $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Гомополимеризацию проводили при $75 \pm 0,05^{\circ}$, $[\text{ДАОФПИЦ}] = 0,3-0,9$ моль/л, $[\text{ПБ}] = 2,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. За начало опыта считали момент разбивания шарика с инициатором. Гомополимер осаждали из ДХЭ в диэтиловый эфир. Отфильтрованный и промытый чистым диэтиловым эфиром полимер сушили в вакууме при $45-50^{\circ}$ и давлении 10 ± 5 тор до постоянного веса. Молекулярную массу полученного гомополимера определяли криоскопически, где в качестве растворителя применяли диоксан.

ИК спектры гомополимера снимали на приборе UR-20. Применяли сухие пленки гомополимера, полученные на пластинках NaCl из ДХЭ.

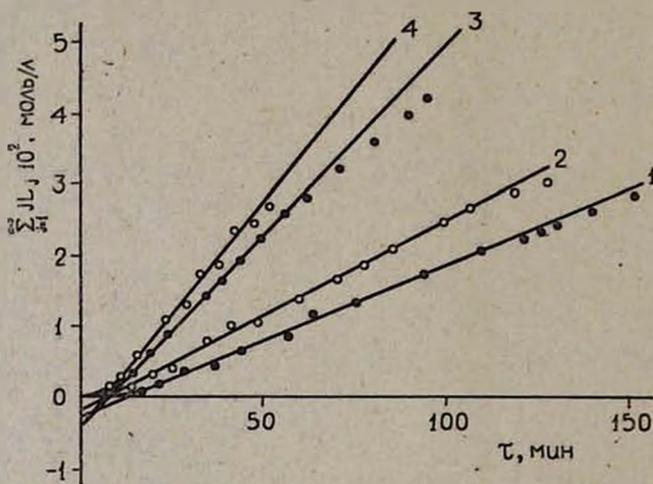
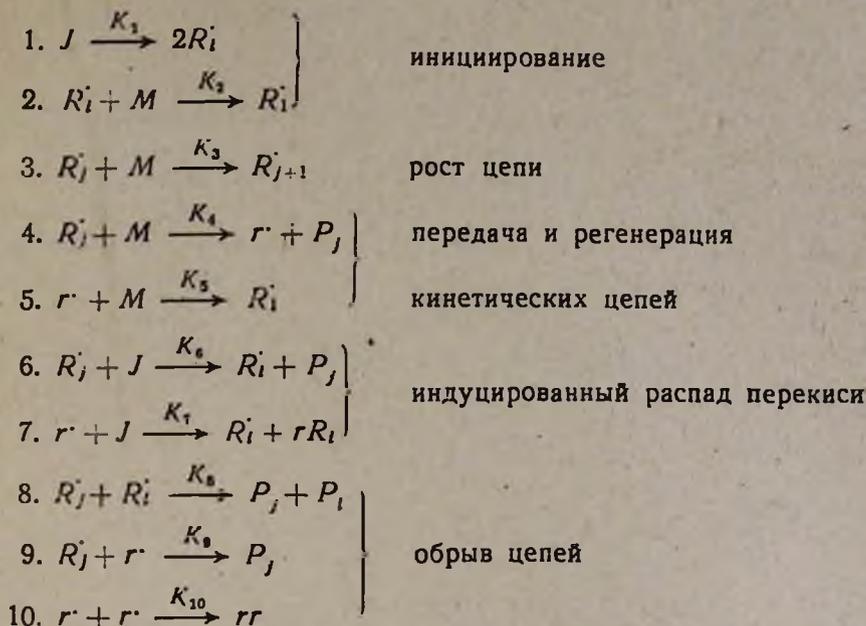


Рис. 1. Выход полимера $\left(\sum_{j=1}^{\infty} j[L_j]\right)$ во времени (τ) при 75° . 1 — $[M] = 0,6$ и $[J] = 0,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 2 — $[M] = 0,3$ и $[J] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 3 — $[M] = 0,7$ и $[J] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 4 — $[M] = 0,9$ и $[J] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Из рис. 1 видно, что процесс полимеризации ДАОФПИЦ в присутствии ПБ имеет четко выраженный стационарный участок, который совместно с другими ниже приведенными кинетическими данными позволяет описать механизм и оценить некоторые элементарные константы полимеризации данного мономера.

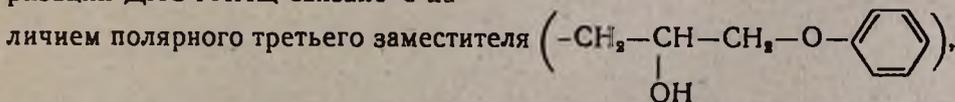
На основании рис. 2 определены порядки реакции по мономеру (m) и инициатору (n).

Согласно [6, 7], механизм полимеризации ди- и триаллильных производных изоциануровой кислоты в присутствии ПБ представляется в следующем виде:



где J и M — молекулы инициатора и мономера, R_i и R_j — радикал инициатора и растущий радикал с длиной j соответственно, r — аллильный радикал, образующийся в результате отрыва радикалом R_i α -водорода от молекулы мономера, K_n ($n = 1, 2, \dots, 10$) — константы скоростей соответствующих элементарных актов реакции.

Попытка описать полученные кинетические данные полимеризации ДАОФПИЦ представленным механизмом не дала удовлетворительных результатов из-за отклонения в описании кинетики полимеризации данного мономера классическим уравнением для аллильных систем [7]. Отклонение кинетических закономерностей полимеризации ДАОФПИЦ связано с наличием полярного третьего заместителя



влияние которого можно объяснить либо участием его в передаче цепи, константа скорости которой, по-видимому, выше, чем соответствующая константа отрыва растущим радикалом α -водорода от аллильной

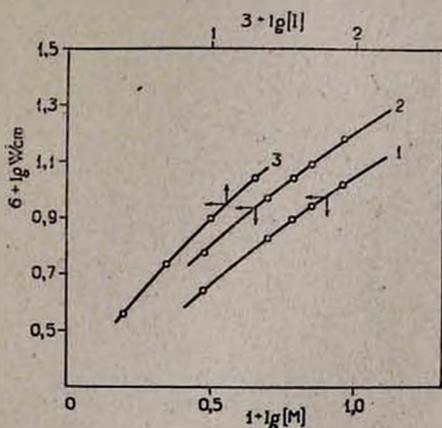


Рис. 2. Зависимость $\lg W_{\text{т}}$ от $\lg [M]$ и $\lg [J]$ при 75°: 1 — $[J] = 1 \cdot 10^{-2}$, 2 — $[J] = 2 \cdot 10^{-2}$, 3 — $[M] = 0,6$ моль/л

Из условия стационарности

$$\sum_{j=1}^{\infty} [R_j] = \frac{K_4}{K_8} [M] \left(1 + \frac{K_6 [J]}{2K_4 [M]} \right) \left\{ -1 + \left[1 + \frac{K_8 \cdot V_{\text{ин}}}{K_4^2 [M]^2 \left(1 + \frac{K_6 [J]}{2K_4 [M]} \right)^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (12)$$

Скорость полимеризации определяется

$$W_{\text{ст}} = - \frac{d[M]}{dt} = (K_3 + K_4) [M] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j] \approx K_3 [M] \sum_{j=1}^{\infty} [R_j]$$

$$W_{\text{ст}} = \alpha [M]^2 \left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right) \left\{ -1 + \left[1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (13)$$

где

$$\alpha = \frac{K_3 K_4}{K_8}; \quad \beta = \frac{K_6}{2K_4}; \quad \gamma = \frac{K_1 K_8}{K_4^2} \quad (14)$$

Обозначая

$$A = [M]^2 \left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right) \left\{ -1 + \left[1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (15)$$

получим

$$W_{\text{ст}} = \alpha A \quad (16)$$

После простых преобразований уравнение (13) можно привести к виду

$$2 [M]^3 W_{\text{ст}} \cdot \alpha + 2 [J] [M] W_{\text{ст}} \cdot \alpha \beta - [J] [M]^2 \alpha^2 \gamma + W_{\text{ст}}^2 = 0 \quad (17)$$

Подставляя три различных экспериментальных значения скорости полимеризации при заданных концентрациях мономера и инициатора в уравнение (17), получим систему трех линейных уравнений с тремя неизвестными:

$$\alpha, \quad x = \alpha \beta, \quad y = \alpha^2 \gamma$$

Решая эту систему, легко получить значения параметров

$$\alpha = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad \beta = 0,48 \cdot 10^2, \quad \gamma = 5,69 \cdot 10^3 \text{ моль/л} \quad (18)$$

Используя численное значение $K_1 (1,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1})$ [7], получили следующие соотношения констант

$$\frac{K_8}{K_4} = 96 \pm 4, \quad \frac{K_2}{K_4} = 32,24 \pm 2, \quad \frac{K_6}{K_3} = 2,98 \pm 0,1 \quad (19)$$

Логарифмируя известное уравнение

$$- \frac{d[M]}{dt} = K [J]^n [M]^m \quad (20)$$

а затем дифференцируя по M и J и подставляя выражение скорости из (13), получим выражение для порядков реакции по мономеру и инициатору:

$$m = \frac{2 + \beta \frac{[J]}{[M]}}{1 + \beta \frac{[J]}{[M]}} - \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^3 \left\{1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^2} - \left[1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^2}\right]^{1/2}\right\}} \quad (21)$$

$$n = \frac{\beta \frac{[J]}{[M]}}{1 + \beta \frac{[J]}{[M]}} + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2} \left(1 - \beta \frac{[J]}{[M]}\right)}{2 \left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^3 \left\{1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^2} - \left[1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]}\right)^2}\right]^{1/2}\right\}} \quad (22)$$

В таблице приведены расчетные и экспериментальные значения порядков реакции полимеризации по мономеру и инициатору при заданных концентрациях мономера и инициатора.

Таблица

Зависимость m и n от $[M]$ и $[J]$

$[M]$, моль/л	$[J] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л		$[J] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л		$[J] \cdot 10^3$, моль/л	$[M] = 0,6$ моль/л	
	$m_{\text{экс}}$	$m_{\text{расч}}$	$m_{\text{экс}}$	$m_{\text{расч}}$		$n_{\text{экс}}$	$n_{\text{расч}}$
0,3	0,88	0,881	0,92	0,917	0,25	0,67	0,673
0,5	0,8	0,806	0,858	0,864	0,5	0,6	0,592
0,6	0,772	0,77	0,841	0,837	1,0	0,52	0,523
0,7	0,73	0,737	0,81	0,815	2,0	0,5	0,48
0,9	0,674	0,67	0,76	0,766	—	—	—

Исходя из кинетической схемы (11) выражение для среднечислового и среднемассового молекулярных масс можно представить в следующем виде:

$$\bar{P}_N = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j[L_j]}{\sum_{j=1}^{\infty} [L_j]} = \frac{a}{1-a} \quad (23)$$

$$\bar{P}_w = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} j^2 [L_j]}{\sum_{j=1}^{\infty} j [L_j]} = -\frac{2(1-a)^2}{a(\ln a)^2} \quad (24)$$

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_N} = -\frac{2(1-a)^2}{a^2(\ln a)^2} \quad (25)$$

где $[L_j] = [R_j] + [P_j]$ (P_j — концентрация „мертвых“ цепей); $\sum_{j=1}^{\infty} [L_j]$,

$\sum_{j=1}^{\infty} j[L_j]$, $\sum_{j=1}^{\infty} j^2[L_j]$ — нулевой, первый и второй моменты ММР

$$a = \frac{K_3[M]}{K_3[M] + 2K_4[M] + K_5[J] + K_6 \sum_{j=1}^{\infty} [R_j]} \quad (26)$$

очевидно, что всегда $a < 1$,

Используя значения α , β и γ , легко определить \bar{P}_N и \bar{P}_w . При изменении концентрации мономера в интервале 0,3—0,9 моль/л и при $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л \bar{P}_N меняется от 4 до 8.

Молекулярную массу полученного полимера определяли методом криоскопии.

Ниже приводятся данные по молекулярной массе продукта полимеризации ДАОФПИЦ во времени при $[ДАОФПИЦ] = 0,6$ моль/л, $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 75°.

Время, мин	30	60	90	180	240	360
$\bar{M}_N \cdot 10^{-3}$	1,82	1,75	1,9	1,85	2,1	1,8

Постоянство значений \bar{M}_N во времени, по-видимому, свидетельствует об акте передачи цепи на мономер. Согласованность экспериментальных и расчетных значений среднечисловых молекулярных масс, порядков реакции по мономеру и инициатору, а также попадание неиспользованных при определении параметров α , β , γ экспериментальных точек на прямую зависимости $W_{ст}$ от A (рис. 3) подтверждают приемлемость представленной схемы в описании полимеризации ДАОФПИЦ.

Решая систему дифференциальных уравнений (II) для начальных участков полимеризации, в случае, когда изменением концентрации инициатора и мономера во времени можно пренебречь, получим следующее выражение выхода полимера:

$$\sum_{j=1}^n j[L_j] = \frac{2K_3[M]V_{\text{ин}}}{b + \sqrt{\Delta}} \cdot \tau + \frac{K_3[M]}{K_8} \ln \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(1 + \frac{b}{\sqrt{\Delta}} \right) + \left(1 - \frac{b}{\sqrt{\Delta}} \right) \right] \right\} \exp(-\sqrt{\Delta} \cdot \tau) \quad (27)$$

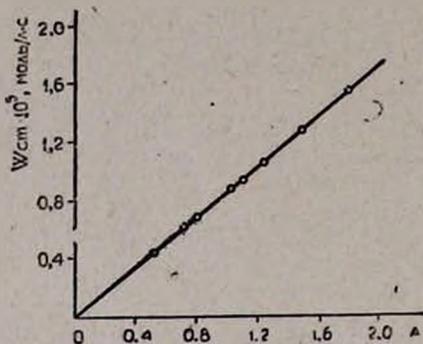


Рис. 3. Зависимость $W_{\text{ст}}$ от параметра A .

где

$$V_{\text{ин}} = K_1[J],$$

$$b = 2K_4[M] + K_8[J], \quad (28)$$

$$\Delta = (2K_4[M] + K_8[J])^2 + 4K_1K_8[J]$$

Уравнение асимптоты для выражения (27) является

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^n j[L_j] = \frac{2K_3[M]V_{\text{ин}}}{b + \sqrt{\Delta}} \tau + \frac{K_3[M]}{K_8} \ln \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{b}{\sqrt{\Delta}} \right) \right] \quad (29)$$

Как видно из рис. 1, асимптоты, представленные в виде прямых, отсекают на оси ординат отрезки

$$l = \frac{K_3[M]}{K_8} \ln \left\{ \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2}}} \right] \right\} \quad (30)$$

и на оси абсцисс отрезки

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{\ln \left\{ \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2}}} \right] \right\}}{K_4[M] \left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right) \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{\gamma \frac{[J]}{[M]^2}}{\left(1 + \beta \frac{[J]}{[M]} \right)^2}} \right]} \quad (31)$$

Из рис. 4, где сплошные линии являются графическими изображениями выражения (31), а точки экспериментальные, видно, что при постоянной концентрации ПБ изменение концентрации мономера практически не влияет на значение индукционного периода, но он меняется при изменении концентрации ПБ при постоянной концентрации ДАОФИЦ.

Подставляя в выражение (31) определенные ранее значения β и γ , а также найденное экспериментальное значение $\tau_{\text{инд}}$, равное при

$[M] = 0,7$ моль/л, $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л 8 мин и учитывая соотношения констант (19), получим:

$$K_3 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad K_4 = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с},$$

$$K_5 = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}, \quad K_6 = 0,8 \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

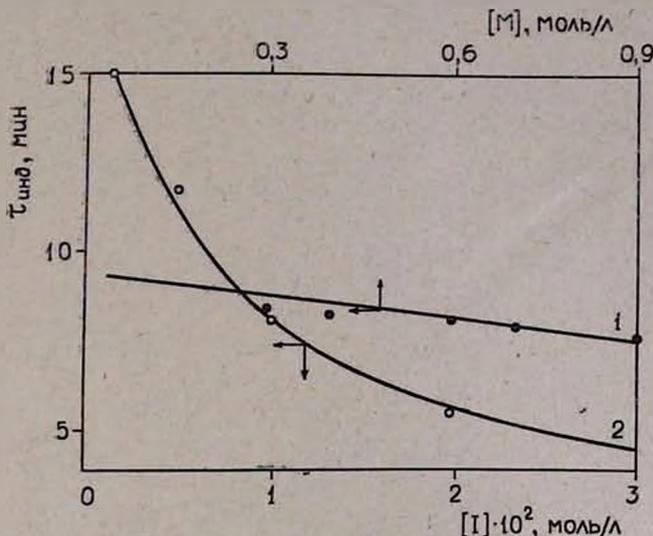


Рис. 4. Кривые изменения индукционного периода от концентрации мономера и инициатора: 1 — $[M] = 0,6$ моль/л, 2 — $[I] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Численные значения констант передачи (K_4) и индуцированный распад (K_6) хорошо согласуются с соответствующими константами для аллиловых систем [12, 13].

1,3-ԴԻԱԼԻԼ-5-(2-ՕՔՍԻ-3-ՖԵՆՕՔՍԻՊՐՈՊԻԼ)ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՀՈՄՈՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ա. Վ. ԱՂԱՍԱՐՅԱՆ, Հ. Մ. ՄԱՐՈՒՔՅԱՆ Լ Յ. Ս. ԴՅԱԳԵՈՎՍԿԻ

Հետազոտված է 1,3-դիալիլ-5(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի հոմոպոլիմերումը բենզոլի պերօքսիդի առկայությամբ: Կինետիկ տվյալների հիման վրա հաստատված է ինդուկցիոն ժամանակաշրջանի առկայությունը 1,3-դիալիլ-5(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի պոլիմերման ընթացքում, ինչպես նաև սիմ-տրիագլինային ցիկլում երրորդ տեղակալիչի՝ 2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ ռադիկալի ազդեցությունը իզոցիանուրատի դիալիլային ածանցյալների պոլիմերման մեխանիզմի վրա: Դուրս է բերված ստացիոնար համակարգի համար պոլիմերման արագության հավասարումը: Որոշված են հաստատունների հարաբերությունները, ինչպես նաև որոշ հաստատունների թվային արժեքները:

RADICAL HOMOPOLYMERIZATION OF 1,3-DIALLYL-5-(2'-OXY-3'-PHENOXYPROPYL)ISOCYANURATE

M. L. ERITSIAN, A. V. AGASARIAN, A. O. MARUKIAN and F. S. DYACHKOVSKY

The Radical polymerization of 1,3-diallyl-5(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate in the presence of benzoyl peroxide has been studied. The availability of an induction period during the polymerization process of 1,3-diallyl-5(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate, as well as the influence of the third substituent 2'-oxy-3'-phenoxypropyl radical in the symmetrical triazine ring of the polymerization mechanism of isocyanuric acid diallyl derivatives have been established on the basis of kinetic data.

A polymerization rate equation has been derived for stationary areas. The constant ratios and numerical values of certain constants have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яп. пат. 7835, 1960, 57, 428 (1962).
2. Л. И. Човник, К. К. Хоменкова, З. И. Пазенко, К. А. Корнев, *Пласт. массы*, № 10, 10 (1966).
3. Л. Г. Балицкая, С. В. Лаптий, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, *Укр. хим. ж.*, 39, 378 (1973).
4. L. Wuchel, H. Wagner, *Makromol. Chem.*, 66, 212 (1963).
5. M. Litt, F. R. Elrich, *J. Polymer. Sci.*, 1960, 45, 379.
6. Н. Н. Творогов, А. Л. Берлин, Л. Г. Балицкая, *ВМС*, А18, 840 (1974).
7. В. В. Золотухин, Г. Н. Золотухина, М. Л. Ерицян, Ф. С. Дьячковский, *ВМС*, А17, 2194 (1975).
8. К. К. Хоменкова, Л. Г. Балицкая, К. А. Корнев, *Синтез и физико-химия полимеров* Изд. «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 9, 30.
9. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, Г. В. Аветисян, М. Л. Ерицян, Г. В. Мовсисян, *Авт. свид. СССР № 567288* (1976), *Бюлл. изобр.* № 23 (1976).
10. *Общий практикум по органической химии*, под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир», 1965.
11. Х. С. Багдасарян, *Теория радикальной полимеризации*, Изд. «Наука», 1966.
12. Ф. Ф. Щербина, И. П. Феодорова, Ю. И. Горлов, *ВМС*, А12, 2042 (1970).
13. Morton Litt, F. R. Elrich, *J. Polymer. Sci.*, 1960, 146, 379.

УДК 661.322.1+691.51

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГРАНУЛЯЦИИ ШИХТЫ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ «ЕРЕВАНИТ-25»

V. КАУСТИФИКАЦИЯ ОБОРОТНЫХ СОДОВЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ИЗВЕСТКОВОМ МОДУЛЕ, РАВНОМ 0,5

Р. М. КИРАКОСЯН, А. К. КОСТАНИАН и Л. А. ГЮЛАМИРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1981

Изучена каустификация оборотных содовых растворов при молярном соотношении $\text{CaO}_{\text{акт}}$ к $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб}}$, равном 0,5. Определены скорости осветления, фильтрующие свойства полученных суспензий, количество и состав промывных вод и шламов. Осуществлена опытно-промышленная проверка процесса.

Рис. 2, табл. 5, библиографические ссылки 2.