

# SYNTHESIS OF ALLYLISOCYANURATES

A. K. AYRAPETIAN, G. T. YESSAYAN and A. A. BABAYAN

The interaction between the sodium salt of 1,3-diallylisocyanurate and 1,4-dichloro-2-butene, 1,2,4-trichloro-2-butene and 1,4-dibromo-2-chloro-2-butene has been investigated.

It has been shown that the two terminal halogen atoms are readily substituted in the first and last compounds while the monosubstituted compound was possible to isolate in the case of the second compound.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. К. Айрапетян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 27, 163 (1974); 29, 731 (1976); А. К. Айрапетян, Г. Т. Есаян, Г. А. Исаян, В. Н. Антонян, Арм. хим. ж., 32, 901 (1978); А. К. Айрапетян, Г. Т. Есаян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 29, 731 (1976).
2. В. О. Бабалян, ДАН Арм. ССР, 19, № 2, 41 (1954).
3. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 102 (1943).
4. Н. Д. Черноис, Т. С. Ма, Микро- и полумикрометоды органического анализа, перевод с англ. под ред. В. А. Климовой, Изд. «Химия», М., 1973, стр. 339.

УДК 541.64 : 547.339

## РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИАЛЛИЛ- -5-(2'-ОКСИ-3'-ФЕНОКСИПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

М. Л. ЕРИЦЯН и А. В. АГАСАРЯН

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

Поступило 15 XII 1975

Исследована сополимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата с винилацетатом в растворе дихлорэтана в присутствии перекиси бензонла. Определены константы сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$ ) мономеров, а также интегральный и дифференциальный составы полученных полимеров.

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылки 6.

Исследования в области сополимеризации аллильных производных s-триазинов с виниловыми мономерами в основном относятся к триаллильным соединениям [1, 2].

В настоящее время отсутствуют данные по оценке констант сополимеризации диаллильных производных изоциануровой и циануровой кислот с виниловыми мономерами в среде органических растворителей.

Цель данной работы—исследовать радикальную сополимеризацию 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата (ДАОФПИЦ) с винилацетатом (ВА) с определением констант сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$ ), а также дифференциального и интегрального составов полученных полимеров.

## Экспериментальная часть

ДАОФПИЦ синтезировали взаимодействием эквимольных количеств диаллилизотиоцианурата с фенилглицидиловым эфиром в присутствии третичного амина ( $N(Et)_3$ ) при  $85 \div 95^\circ$  в течение 3,5—4 ч. Полученный продукт (ДАОФПИЦ) перегоняли в вакууме  $1,5 \div 0,2$  мм рт ст при  $218\text{—}220^\circ$ , после чего очищали многократной перекристаллизацией из этанола (т. пл.  $67,5\text{—}68^\circ$ ). Найдено %: С 60,00; Н 5,85; N 11,77. Вычислено %: С 59,35; Н 5,46; N 12,1.

Винилацетат очищали согласно методике [3] (т. кип.  $73^\circ$ ;  $n_D^{20}$  1,9958), перекись бензоила — по методике [4], дихлорэтан (ДХЭ) — по [4] (т. кип.  $83,7^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4444).

Сополимеризацию проводили в реакторе с обогревательным кожухом, снабженным обратным холодильником и мешалкой в атмосфере воздуха при  $75 \pm 0,5^\circ$  в присутствии инициатора — перекиси бензоила. Введение инициатора в реактор осуществляли после предварительного нагревания раствора мономеров до постоянной температуры ( $75 \pm 0,5^\circ$ ). Сополимер осаждали из ДХЭ диэтиловым эфиром, фильтровали и сушили в вакуум-термошкафу при давлении  $10 \pm 5$  мм рт ст и температуре  $40 \div 45^\circ$  до постоянного веса.

Структуру полученного сополимера исследовали методом ИК спектроскопии на приборе UR-20. Для снятия спектров применялись сухие пленки сополимеров, полученные на пластинках NaCl из ДХЭ.

### Обсуждение результатов

Сополимеризация би- и монофункциональных мономеров описывается механизмом, представленным в табл. 1 [1].

Таблица 1

Основные стадии сополимеризации ДАОФПИЦ—ВА и скорости соответствующих актов

Уравнение	А к т ы	Скорость актов
1	$\dot{M}_1 + M_1 \xrightarrow{K_{11}} \dot{M}_1$	$K_{11} [\dot{M}_1] [2M_1]$
2	$\dot{M}_1 + M_2 \xrightarrow{K_{12}} \dot{M}_1 M_2^*$	$K_{12} [\dot{M}_1] [M_2]$
3	$\dot{M}_2 + M_2 \xrightarrow{K_{22}} \dot{M}_2$	$K_{22} [\dot{M}_2] [M_2]$
4	$\dot{M}_2 + M_1 \xrightarrow{K_{21}} \dot{M}_1$	$K_{21} [\dot{M}_2] [2M_1]$
5	$\dot{M}_2 + M_1 \dot{M}_2 \xrightarrow{K_{23}} \dot{M}_1 \begin{cases} M_2 \\ M_2 \end{cases}$	$K_{23} [\dot{M}_2] [M_1 \dot{M}_2]$

где  $M_1$  и  $M_2$  — ДАОФПИЦ и ВА, соответственно.

$M_1 M_2^*$  — ДАОФПИЦ с одной оставшейся аллильной группой.

При сополимеризации с малыми глубинами превращения мономеров (до 10%) рост сополимерной цепи в основном описывается по актам 1—4. Это приводит к образованию линейных полимеров. С увеличением

степени конверсии мономеров возрастает вероятность акта 5, что и является причиной получения сополимеров разветвленной структуры. Дальнейшие расчеты по сополимеризации мономеров ДАОФПИЦ с ВА проводились только по актам 1—4.

С целью определения отношения мономерных звеньев, входящих в сополимерную цепочку, использовали градуировочные данные ИК спектров, полученных для гомополимеров по отношению к оптическим плотностям полос поглощения 763 и 1370  $\text{см}^{-1}$  (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость  $\frac{D_1}{D_2}$  от  $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]_{\text{пол}}}{[\text{ВА}]_{\text{пол}}}$

$\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]_{\text{пол}}}{[\text{ВА}]_{\text{пол}}}$	0,1033	0,282	0,4163	0,8327	1,249	1,668	2,498
$\frac{D_1}{D_2}$	0,3022	0,6216	1,0927	2,315	3,3055	3,795	5,50

где  $D_1$  — оптическая плотность полосы поглощения 763  $\text{см}^{-1}$ , характеризующая изопирануратное кольцо;  $D_2$  — оптическая плотность полосы поглощения 1370  $\text{см}^{-1}$ , характеризующая метильную группу в винилацетате,  $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]_{\text{пол}}}{[\text{ВА}]_{\text{пол}}}$  — молярное соотношение полимерных звеньев.

С помощью градуировочных данных нам удалось определить соотношение мономерных звеньев, входящих в полимерную цепочку. Для получения воспроизводимых результатов по выходу и составу сополимера сополимеризацию проводили неоднократно при каждом соотношении мономеров.

Данные сополимеризации при разных соотношениях мономеров  $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]}{[\text{ВА}]}$  приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость соотношений мономерных звеньев в сополимере от соотношений мономеров в исходной смеси

Молярное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в исходной смеси	Время проведения сополимеризации, мин	Выход сополимера, г	$\frac{D_1}{D_2}$	Молярное соотношение мономерных звеньев в сополимере
0,1	50	0,1500	0,75	0,28
0,2	70	0,2712	1,472	0,54
0,4	90	0,4700	2,465	0,97
0,6	110	0,485	3,242	1,31
0,8	120	0,5717	4,31	1,78
1,0	130	0,7463	5,3	2,26

Полученные данные позволяют оценить константы сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$ ) указанных мономеров, применяя уравнение Файнемана-Росса для сополимеризации бифункциональных ненасыщенных соединений с монофункциональными соединениями [1]:

$$\frac{F}{f}(f-1) = \frac{r_1}{2} \cdot \frac{F^2}{f} - 2r_2$$

где  $F$  — молярное отношение мономеров в исходной смеси,  $f$  — молярное отношение мономерных звеньев в сополимере,  $r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}$ ;

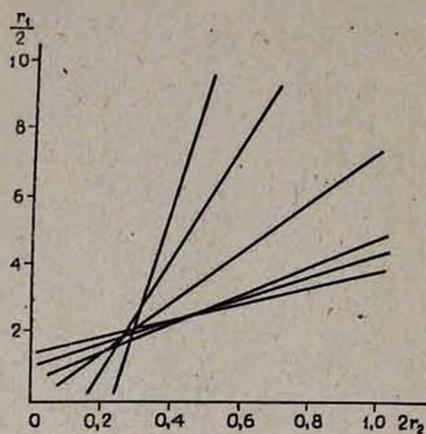


Рис. 1. Зависимость  $r_1$  от  $r_2$ .

$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$ ;  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  и  $K_{21}$  — элементарные константы присоединения „своего“ радикала к „своему“ мономеру и „своего“ радикала к „чужому“ мономеру (перекрестный рост цепи).

Используя данные в табл. 3 и указанное уравнение, легко определить  $r_1$  и  $r_2$ , равные  $3,65 \pm 0,1$  и  $0,157 \pm 0,005$ , соответственно. Значения  $r_1$  и  $r_2$  определялись также по методу Майо-Льюиса с учетом бифункциональности мономера [1].

В этом случае  $r_1$  и  $r_2$  оказались равными  $3,7 \pm 0,05$  и  $0,145 \pm 0,017$ , соответственно (рис. 1).

С целью проверки правильности определяемых констант  $r_1$  и  $r_2$  были получены интегральный (расчетный и экспериментальный) и дифференциальный (расчетный) составы сополимеров. Для этого была проведена сополимеризация при заданном соотношении мономеров и при различных степенях конверсии мономеров ДАОФПИЦ и ВА (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость соотношения  $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]}{[\text{ВА}]}$  в сополимере от времени полимеризации

Молярное соотношение $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]}{[\text{ВА}]}$ в исходной смеси	Время проведения сополимеризации, мин	Выход сополимера, г	Молярное соотношение $\frac{[\text{ДАОФПИЦ}]}{[\text{ВА}]}$ в сополимере
0,1	50	0,15	0,28
0,1	100	0,3778	0,28
0,1	200	0,6512	0,2
0,1	300	0,7013	0,184
0,1	380	0,73	0,153
0,1	480	0,8663	0,145

Для получения расчетного интегрального и дифференциального составов полимеров использовали уравнения [6].

$$M_1 \cdot M_2^{\frac{-m_2 - m_1 - 1}{m_1}} = \gamma$$

$$A^{\frac{1}{m_1}} \cdot (M_1 - K_1 M_2)^{\frac{-m_1}{m_1}} = \gamma$$

$$M_1 = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad M_2 = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_2)(r_1 - 1)};$$

$$A = \frac{Z_0^{m_1}}{M_2^0} \cdot (Z_0 - K_1)^{m_1}; \quad Z_0 = \frac{M_1^0}{M_2^0}; \quad K_1 = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

$\gamma$  — произвольный параметр.

Исходя из вышеприведенных уравнений (для гиперболы и прямой) и принимая для  $\gamma$  различные значения, а для  $r_1$  и  $r_2$  — определенные значения, был построен ряд гипербол и прямых, точки пересечения которых дают искомую кривую зависимости  $M_1 \sim f(M_2)$ .

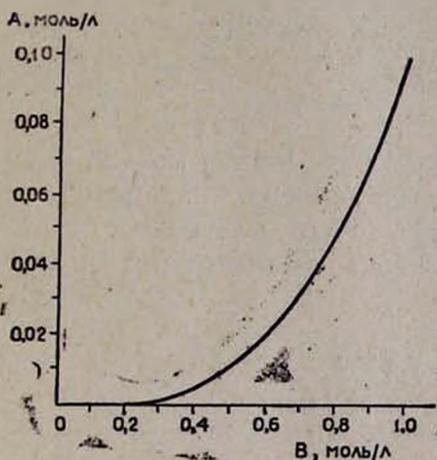


Рис. 2. Зависимость  $A=f(B)$  для системы ДАОФПИЦ—ВА.

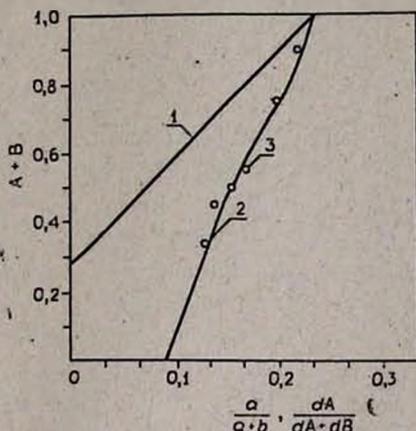


Рис. 3. Диаграммы составов сополимера ДАОФПИЦ—ВА: 1 — расчетный дифференциальный состав, 2 — расчетный интегральный состав, 3 — экспериментальный интегральный состав.

Начальные концентрации для  $M_1^0$  и  $M_2^0$  равнялись 0,1 и 1 моль/л, соответственно.

На рис. 2 представлена кривая зависимости  $M_1 \sim f(M_2)$  для системы ДАОФПИЦ—ВА.

На рис. 3 приведены расчетные и экспериментальные данные по изменению интегрального состава и расчетные данные по изменению дифференциального состава от глубины сополимеризации данных мономеров ДАОФПИЦ и ВА. По оси абсцисс отложены интегральный  $\frac{a}{a+b}$  ( $a$  и  $b$  — звенья ДАОФПИЦ и ВА, входящие в полимерную цепь) и диф-

ференциальный  $\frac{dM_1}{dM_1+dM_2}$  составы, выраженные в молярных долях, а по оси ординат—сумма текущих компонентов  $M_1+M_2$  также в молярных долях. Как видно из рис. 3, расчетные данные по изменению интегрального состава хорошо согласуются с экспериментальными, что подтверждает правильность расчетных констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ .

1,3-ԴԻԱԼԻԼ-5-(2'-ՕՔՍԻ-3'-Ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի եզրնեանոնիւթստի ել վիճակը և ճեղքման ռեակտիվությունը

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ա. Վ. ԱՂԱՍԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է 1,3-դիալիլ-5-(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի և վինիլացետատի սոպոլիմերում դիբլորէթանի միջավայրում բենզոլի պերօքսիդի առկայությամբ  $75 \pm 0,5^\circ$  ջերմաստիճանում:

Որոշված են նշված մոնոմերների սոպոլիմերման հաստատունները ( $r_1$  և  $r_2$ ) Ֆայնման-Ռոսսի և Մալո-Լյուսի եղանակներով, որոնք համապատասխանաբար հավասար են  $3,65 \pm 0,1$  և  $0,157 \pm 0,005$ : Ուսումնասիրված են սոպոլիմերների ինտեգրալային և դիֆերենցիալ բաղադրությունները:

RADICAL COPOLYMERIZATION OF 1,3-DIALLYL-5-(2'-OXY-3'-PHENOXYPROPYL)ISOCYANURATE WITH VINYLACETATE

M. L. YERITZIAN and A. V. AGASARIAN

Copolymerization of 1,3-diallyl-5(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate with vinylacetate in dichloroethane solution in the presence of benzyl peroxide has been studied. Copolymerisation constants ( $r_1$  and  $r_2$ ) of the monomers and integral and differential compositions of the copolymers formed have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
2. Л. И. Човник, К. К. Хомеикова, Э. И. Позенко, К. А. Корнев, Пласт. массы, № 10, 10 (1966).
3. А. И. Николаев, Ю. В. Белгородская, Н. И. Дувкина, БИ, 844 (1962).
4. Общий практикум по органической химии, под. ред. А. И. Коста, Изд. «Мир», М., 1965.
5. Применение спектроскопии в химии, ИЛ, М., 1959.
6. В. С. Дюрнбаум, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Хим. волокна, № 2, 10 (1962).

УДК 547.320+233

НЕОБЫЧНЫЙ СЛУЧАЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ МАЙЕРА-ШУСТЕРА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 2-МЕТИЛ-5,6-ГЕПТАДИЕН-3-ИН-2-ОЛА С АМИНАМИ. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АМИНОДИВИНИЛКЕТОНОВ

Перегруппировка третичных ацетиленовых спиртов в  $\alpha, \beta$ -непредельные кетоны, известная под названием перегруппировка Майера-Шустера, обычно протекает в условиях кислотного катализа [1]. В настоящем