

3-ացետիլ, 4,6,6-տրիմեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոն, որը փոխազդեցութիւն մեջ է մտնում ցիանաքացախաթթվի էթիլէսթերի, պարաֆորմալդեհիդի և դիէթիլ-ամինի հիդրոքլորիդի հետ, ինչպես նաև ենթարկվում է միջմոլեկուլայր կրոտոնային կոնդենսացիայի:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

### LXXXI. THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 3-ACETYL-4,6,6-TRIMETHYL-5,6-DIHYDRO-2-PYRONE

A. A. AVETISSIAN, B. G. KASPARIAN, A. N. JANJAPANIAN  
and M. T. DANGIAN

It has been shown that ethyl acetoacetic ester reacts with diacetone alcohol in the presence triethyl amine yielding 3-acetyl-4,6,6-trimethyl-5,6-dihydro-2-pyrone, which reacts with ethyl cyanoacetic ester, paraformaldehyde and diethyl amine hydrochloride, it undergoes intermolecular croton condensation too.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Б. К. Каспарян, А. Н. Джанджапанян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 35, 168 (1982).
2. R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1954, 816.

*Армянский химический журнал, т. 35, № 5, стр. 329—333 (1982 г.).*

УДК 541.64 : 547(491+361)

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

А. В. АГАСАРЯН, А. О. МАРУКЯН и М. Л. ЕРИЦЯН

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

Поступило 19 II 1979

Исследована радикальная сополимеризация 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата с винилацетатом в диметилсульфоксиде и показано влияние природы растворителя и комплекссообразователя на активность мономеров. Рассчитаны константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  указанных мономеров как в присутствии комплекссообразователя, так и без него.

Табл. 3, библиограф. ссылок 7.

В работе [1] рассмотрено влияние природы растворителя на активность некоторых виниловых мономеров при радикальной гомо- или сополимеризации. Активация мономеров в «хороших» растворителях, по-видимому, в основном происходит путем образования ассоциатов между молекулами мономера (образование димера) или растущего радикала с мономером или мономера с растворителем.

Особенно склонны к ассоциации такие молекулы, которые в своем составе содержат полярные функциональные группы, способные образовывать водородные или другие донорно-акцепторные связи. Активность в реакции полимеризации таких ассоциатов (в основном димеров) выше их активности в мономерной форме [2].

Целью данного исследования является изучение радикальной сополимеризации 1,3-диаллил-5-(2'-окси-3'-феноксипропил)изоцианурата (ДАОФПИЦ) с винилацетатом (ВА) в присутствии персульфата аммония (ПСА) и в некоторых случаях в присутствии комплексообразователя (КО) в растворе диметилсульфоксида (ДМСО).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

ВА очищен по методу [3],  $n_D^{20}$  1,3958, т. кип. 73,0°. Персульфат аммония использован после очистки и перекристаллизации по методу [4].  $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$  использованы марки «х. ч.».

Сополимер осаждали из ДМСО в смеси растворителей (этиловый спирт—вода, 1 : 1). После фильтрации сополимер неоднократно промывали смесью ДХЭ-диэтиловый эфир при соотношении 1 : 0,5 с целью удаления непрореагировавшего ДАОФПИЦ и образовавшегося гомополимера, затем неоднократно обрабатывали этиловым спиртом для удаления гомополимера ВА. После чего сополимер сушили в вакуумном термощкафе при  $10 \pm 5$  тор и 40—45° до постоянного веса. Сополимеризацию проводили в реакторе с обогревательным кожухом, снабженным обратным холодильником и механической мешалкой в атмосфере воздуха при  $75 \pm 0,5^\circ$  в присутствии инициатора—ПСА, а в серии опытов также в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$ , соответственно.

Инициаторы вводили в реактор после предварительного нагревания раствора мономеров до постоянной температуры ( $75 \pm 0,5^\circ$ ).

Сополимеризация проводилась в стационарных условиях—превращение мономеров в полимер не превышало 10%.

Структуру полученного сополимера исследовали методом ИК спектроскопии на приборе UR-20. Для снятия спектров применялись сухие пленки сополимеров, полученные на пластинках NaCl из ДМСО. Диапазон измерений 700—4000  $cm^{-1}$ . [ПСА] во всех опытах оставалась постоянной— $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

Так как ДАОФПИЦ является бифункциональным соединением (по аллильным группам), сополимеризацию с ВА следует вести до такой глубины (до 10% превращения мономеров), чтобы возможно было пренебречь актом, приводящим к разветвлению полимера за счет оставшихся аллильных групп в растущей цепи, т. е. требуется получить преимущественно линейный полимер.

В ИК спектре ДАОФПИЦ с ВА обнаружены полосы поглощения в областях 763, 935, 1370  $cm^{-1}$ , соответствующих изоциануровому кольцу, аллильным и метильным группам в ВА [5].

Используя данные, представленные в табл. 1, и уравнение Файнемана-Росса для бифункциональных и монофункциональных ненасыщен-

ных соединений [6, 7], возможно рассчитать константы сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$ ) данных мономеров.

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

где  $F$  — мольное отношение мономеров в исходной смеси,  $f$  — мольное отношение мономерных звеньев в сополимере,  $r_1 = \frac{K_{1,1}}{K_{1,2}}$ ;  $r_2 = \frac{K_{2,2}}{K_{2,1}}$ ;  $K_{1,1}$ ;  $K_{2,2}$ ;  $K_{1,2}$ ;  $K_{2,1}$  — элементарные константы присоединения «своего» радикала к «своему» мономеру и «своего» радикала к «чужому» мономеру (перекрестный рост цепи).

$$r_1 = 5,5 \pm 0,1 \quad \text{и} \quad r_2 = 0,15 \pm 0,05$$

Значения  $r_1$  и  $r_2$  нами ранее определялись для данных мономеров в дихлорэтано в присутствии перекиси бензоила, они равнялись  $3,65 \pm 0,1$  и  $0,15 \pm 0,05$ , соответственно. Если сопоставить численные значения  $r_1$  и  $r_2$ , полученные в ДМСО и дихлорэтано при сополимеризации указанных мономеров, то наглядно виден рост активности ДАОФПИЦ в ДМСО, в то время как активность ВА практически не меняется.

Таблица 1

Зависимость соотношения ДАОФПИЦ/ВА в сополимере от их соотношения в исходной смеси

Мольное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в исходной смеси	Время проведения сополимеризации, мин	Выход сополимера, вес. %	Мольное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в сополимере
0,2	22	10,0	0,63
0,4	24	9,6	1,21
0,8	20	8,3	2,64
1,5	20	9,7	4,15
2,0	21	8,4	5,57

Рост активности мономера ДАОФПИЦ и его радикала в ДМСО, по-видимому, связан с образованием димеров за счет водородных связей между ДАОФПИЦ и ДМСО. В результате система с энергетической и стерической точек зрения переходит в более благоприятное состояние при встрече «своего» радикала со «своим» мономером.

Сумма указанных двух эффектов приводит к увеличению  $K_{1,1}$  (удельная скорость реакции радикала ДАОФПИЦ со своим мономером), что подтверждается экспериментом.

Представляло определенный интерес провести радикальную сополимеризацию данных мономеров в ДМСО в присутствии неорганических солей  $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$ .

Следовало оценить влияние комплексообразователей на процесс радикальной сополимеризации ДАОФПИЦ с ВА и показать возможность регулирования состава сополимера в присутствии указанных солей.

Сополимеризацию ДАОФПИЦ с ВА при их различных исходных соотношениях в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $CoCl_2$  и  $NiCl_2$  возможно вести длительное время без гелеобразования. Образующиеся сополимеры хорошо растворимы в органических растворителях.

Таблица 2

Условия проведения сополимеризации ДАОФПИЦ с ВА и выходы образующихся сополимеров  
 $[ZnCl_2] = [CoCl_2] = [NiCl_2] = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $[ПСА] = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  
 $[ДАОФПИЦ] = 0,1$ ,  $[ВА] = 1$  моль/л,  $T = 75^\circ$ ,  $\tau = 40$  мин

Наименование солей	Наличие свободных групп в сополимере, %	Выход сополимера, вес. %
—	отсутствует	82
$ZnCl_2$	21	54
$CoCl_2$	20,5	33
$NiCl_2$	23	65
—*	26	13

\* Сополимеризация в ДХЭ в присутствии ПБ ( $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л).

Как видно из табл. 2, наиболее эффективным регулятором сополимеризации ДАОФПИЦ с ВА является  $NiCl_2$ .

Регулирование процесса сополимеризации мономеров в присутствии солей, по-видимому, связано с увеличением скорости акта передачи цепи за счет комплексообразования центрального иона с двойной связью в аллильной группе, обусловленным облегчением обрыва  $\alpha$ -водорода из  $CH_2$  аллильной группы.

В табл. 3 приведены результаты сополимеризации ДАОФПИЦ с ВА в присутствии  $NiCl_2$ .

Таблица 3

Зависимость соотношения звеньев ДАОФПИЦ/ВА в сополимере от их соотношения в исходной мономерной смеси

Мольное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в исходной смеси	Время проведения сополимеризации, мин	Выход сополимера, вес. %	Мольное соотношение ДАОФПИЦ/ВА в сополимере
0,2	24	8,4	0,534
0,4	21	7,2	1,24
0,6	18	8,3	1,6
0,8	20	9,6	2,33

На основании результатов табл. 3 и вышеприведенного уравнения Файнмана-Росса были определены константы сополимеризации указанных мономеров в присутствии  $NiCl_2$ , равные  $6,3 \pm 0,1$  и  $2,09 \pm 0,01$ , соответственно. Из численных значений констант  $r_1$  и  $r_2$  видно, что в про-

цессе сополимеризации указанных мономеров в присутствии КО в основном активируется ВА, хотя и в меньшей мере влияет и на активность ДАОФПИЦ.

1,3-ԴԻԱԼԻԼ-5-(2'-ՕՔՍԻ-3'-ՖԵՆՕՔՍԻՊՐՈՊԻԼ)ԻՉՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ  
ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒՖՕՔՍԻԴՈՒՄ

Ա. Վ. ԱՂԱՍԱՐՅԱՆ, Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ և Հ. Մ. ՄԱՐՈՒԿՅԱՆ

Հետազոտված է 1-3-դիալիլ-5-(2'-օքսի-3'-ֆենօքսիպրոպիլ)իզոցիանուրատի և վինիլացետատի ռադիկալային համապոլիմերումը դիմեթիլսուլֆօքսիդում: Ցույց է տրված լուծիչի բնույթի և կոմպլեքսագոյացուցիչի ( $\text{NiCl}_2$ ) ազդեցությունը մոնոմերների ակտիվության վրա:

Հաշվված են նշված մոնոմերների համապոլիմերման հաստատունները՝  $r_1$  և  $r_2$ -ը՝ ինչպես կոմպլեքսագոյացուցիչի առկայությամբ, այնպես էլ առանց նրան:

COPOLYMERIZATION OF 1,3-DIALLYL-5-(2'-OXY-3'-PHENOXY-  
PROPYL)ISOCYANURATE WITH VINYL ACETATE  
IN DIMETHYLSULPHOXIDE

A. V. AGASSARIAN, M. L. ERITSIAN and A. D. MAROUKIAN

The copolymerization of 1,3-diallyl-5-(2'-oxy-3'-phenoxypropyl)isocyanurate with vinyl acetate in dimethylsulphoxide was investigated. The effect of the solvent nature and of the complex forming agent ( $\text{NiCl}_2$ ) on the activity of the monomers has been shown.

The copolymerization constants  $R_1$  and  $R_2$  of the mentioned monomers have been calculated both in the presence of the complex forming agent and without it.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бондаренко, А. Ф. Николаев, Н. И. Дубкова, В. П. Качаненков, ВМС, 20А, 2433 (1978).
2. В. А. Даниелян, А. Е. Сардарян, С. Г. Мацоян, Межд. симп. по макромолекулярной химии, Тезисы кратких сообщений, 71 (1978).
3. А. Н. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дервакина, ВМС, 11Б, 844 (1962).
4. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 21, 365 (1968).
5. Применение спектроскопии в химии, Под ред. Я. М. Варшавского, ИЛ, М., 1959.
6. P. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
7. М. Л. Ерицян, В. В. Золотухин, Г. И. Золотухина, Арм. хим. ж., 29, 784 (1976).