

УДК 541.64:547.339

РАДИКАЛЬНАЯ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1,3-ДИАЛЛИЛ-5-БЕНЗИЛИЗОЦИАНУРАТА*В. В. Золотухин, Г. И. Золотухина, М. Л. Ерицян,
Ф. С. Дьячковский*

Дилатометрически исследовали полимеризацию 1,3-диаллил-5-бензилизоцианурата (ДАБИЦ) в присутствии перекиси бензоила (ПБ) в растворе дихлорэтана (ДХЭ). Рассчитаны порядки реакции по мономеру и инициатору m, n . Дано математическое уравнение, выражающее скорость полимеризации w_n . Согласно экспериментальным данным, были определены численные значения некоторых отношений констант. Методом ингибированной полимеризации рассчитана скорость инициирования. Определена молекулярная масса полимера и рассматриваются некоторые особенности структуры полимера.

В настоящее время большой интерес вызывает полимеризация производных S-триазинов, в частности производных циануровой и изоциануровой кислот. Особый интерес представляет полимеризация аллиловых производных циануровой и изоциануровой кислот [1–4]. В работе [5] исследована полимеризация триаллилизианурата (ТАЦ) и выведены основные закономерности полимеризации. В нашей работе исследованы кинетика и механизм радикальной гомополимеризации 1,3-диаллил-5-бензилизоцианурата (ДАБИЦ) в растворе дихлорэтана (ДХЭ). Полученные результаты показывают, что полимеризация диаллилпроизводных циануровой кислоты в растворе по своим кинетическим особенностям близка как к полимеризации триаллилпроизводных циануровой кислоты [5], так и к полимеризации моноаллильных производных [6].

ДАБИЦ, полученный по методу [7], очищали многократной перекристаллизацией из этанола; т. пл. 66–67°. Найдено (вычислено), %: С 63,5 (64,2), Н 13,80 (14,08), Н 5,50 (5,69).

Перекись бензоила (ПБ) очищали по методике [8], т. пл. 106,5–107,0°. α -Нафтол очищали вакуумной вагонкой, т. пл. 95,5–96,0°. ДХЭ первоначально очищали по методике [8]. Дальнейшую очистку и осушку 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 и вакуумированную окись бария, и хранили в этой ампуле, т. кип. – 83,7°, n_{D}^{20} 1,4444.

Бензол очищали согласно [8], т. кип. 80,1°, n_{D}^{20} 1,5010.

Гомополимеризацию изучали дилатометрическим методом. В дилатометр помещали шарик с инициатором и боек. Мономер помещали в специальную ампулу, которую тщательно дегазировали вместе с дилатометром. Затем в ампулу с мономером замораживали ДХЭ через мерную ампулу, и раствор заливали в дилатометр, который затем замораживали и отпаивали под вакуумом. Дилатометр термостатировали с точностью $\pm 0,05^{\circ}$. За начало опыта считали момент разбивания шарика с инициатором. Гомополимер осаждали из ДХЭ в гентан. Отфильтрованный и промытый чистым гентаном полимер сушили в вакууме при 40–45° и давлении 10 ± 5 tor до постоянного веса. Молекулярную массу полученного гомополимера определяли методом криоскопии, где в качестве растворителя применяли бензол.

ИК-спектры гомополимера снимали на приборе UR-20. Для снятия спектров применяли сухие пленки гомополимера, полученные на пластинках NaCl из ДХЭ. Диапазон измерений – 700–1700 см^{-1} .

Кинетический порядок реакции по мономеру практически не меняется при заданном интервале концентраций мономера и равен $0,72 \pm 0,04$ при $[ПБ] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $0,73 \pm 0,04$ при $[ПБ] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (рис. 1).

Кинетический порядок реакций по инициатору n равен $0,65 \pm 0,04$ (рис. 2).

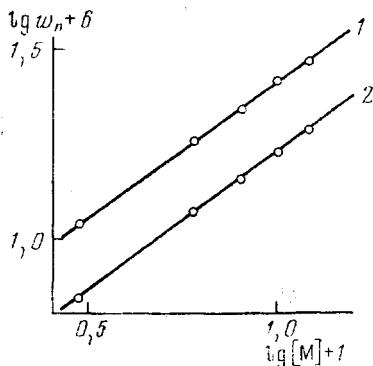


Рис. 1

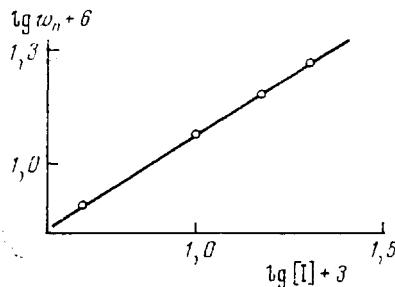
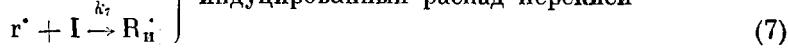
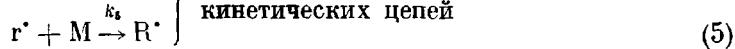
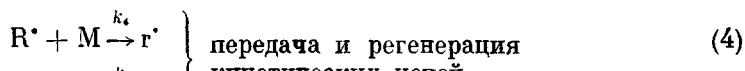
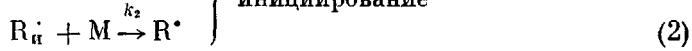


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $lg w_n$ от логарифма концентрации мономера при 75° $[ПБ] \cdot 10^2$, моль/л: 2 (1), 1 (2)

Рис. 2. Зависимость $lg w_n$ от логарифма концентрации инициатора при 75° ; $[ДАБИЦ] = 0,6$ моль/л

Как видно из значений порядков реакций по мономеру и по инициатору, механизм полимеризации описывается схемой, соответствующей аллильным мономерам [5]



где R_i^\cdot и R^\cdot — радикал инициатора и растущий радикал соответственно, r^\cdot — аллильный радикал, образующийся в результате отрыва радикалом R^\cdot α -водорода от молекулы мономера; I и M — молекулы инициатора и мономера; k — константы скоростей соответствующих реакций.

Из условия квазистационарности, пренебрегая реакцией (10) в случае $[R_{ct}] \gg [r_{ct}]$, скорость полимеризации можно представить в следующем виде [5]:

$$-d[M]/dt = w_n = K \cdot B,$$

где

$$B = \frac{[I]}{\left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]}\right)} \left\{ \left[1 + 4\lambda [M]^2 [I]^{-1} \left(1 + \alpha \frac{[I]}{[M]} \right) \left(1 + \eta \frac{[I]}{[M]} \right) \right]^{1/2} + 1 \right\}$$

$$K = k_3 k_9 k_1 / 2 (2k_4 k_9 + k_5 k_8); \quad \alpha = k_7 k_8 / (2k_4 k_9 + k_5 k_8);$$

$$\lambda = (2k_4 k_9 + k_5 k_8) k_5 / k_9^2 k_1; \quad \eta = k_7 / k_5$$

Согласно работе [5], используя уравнения для определения порядка реакций по мономеру m и инициатору n , а также уравнение, описывающее изменение m и n от концентрации инициатора, нетрудно было определить

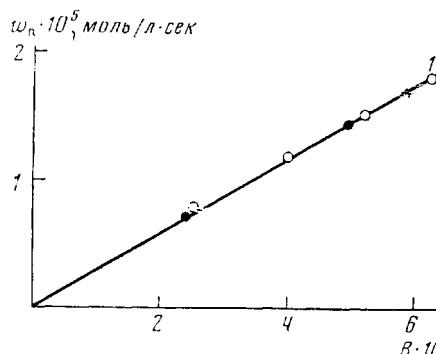


Рис. 3

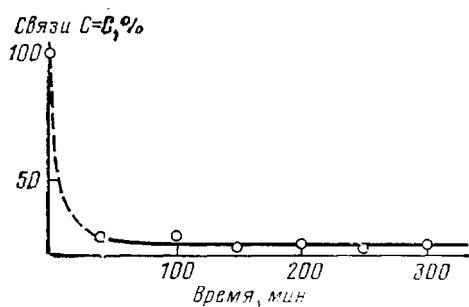


Рис. 4

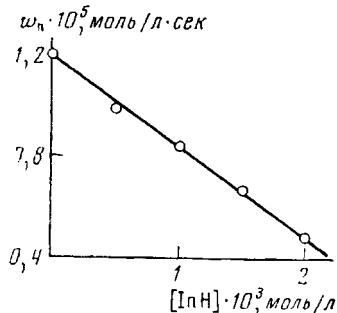


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость w_n от параметра B : [ДАБИЦ] = 0,6 (1) и 0,3–1,2 моль/л (2); [ПБ] · 10^2 = 0,5 (1) и 1,0 моль/л (2)

Рис. 4. Зависимость количества свободных аллильных групп в полимере от времени полимеризации при 75°, 100% – количество аллильных групп в чистом ДАБИЦ; [ДАБИЦ] = 0,6; [ПБ] · 10^2 = 1 · 10^{-2} моль/л

Рис. 5. Зависимость w_n от концентрации ингибитора при 75°; [ДАБИЦ] = 0,6; [ПБ] = 1 · 10^{-2} моль/л

константы α , η , λ , которые оказались равны 32, 122 и $3,82 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Используя численные значения α , η , λ и построив зависимость скоростей полимеризации ДАБИЦ от параметра B (рис. 3), оценивали величину K , которая оказалась равной $3 \cdot 10^{-4}$. Исходя из значений α , η , λ и K , получены следующие значения отношений элементарных констант:

$$k_7 k_8 k_5 / k_9^2 k_2 = 1,2; \quad k_4 k_9 / k_7 k_8 = 1,15 \cdot 10^{-2}$$

$$k_4 k_9 / k_5 k_8 = 1,4; \quad k_3 \cdot k_1 / k_4 = 1,67 \cdot 10^{-5}$$

$$k_4^2 / k_8 k_1 = 1,93 \cdot 10^{-2}; \quad k_3 k_5 / k_9 = 2,3 \cdot 10^{-5}$$

$$k_3 k_4 / k_8 = 3,22 \cdot 10^{-6}; \quad k_4 k_5 / k_9 k_1 = 1,38 \cdot 10^{-2}$$

Полученные значения отношений констант близки к соответствующим значениям для полимеризации ТАЦ и указывают на увеличение реакций передачи и регенерации цепи по сравнению с полимеризацией ТАЦ [5].

Для исследования структуры полученного гомополимера методом ИК-спектроскопии по ходу реакции измеряли количество непрореагировав-

Влияние ингибитора на полимеризацию ДАБИЦ
 ([ДАБИЦ] = 0,6 моль/л; [ПБ] = 1 · 10⁻² моль/л; 75°)

[InH] · 10 ³ , моль/л	* τ _{инд} , сек.	w _{ин} · 10 ⁶ , моль/л · сек	[InH] · 10 ³ , моль/л	* τ _{инд} , сек.	w _{ин} · 10 ⁶ , моль/л · сек
0,5	660	1,51	1,5	1860	1,62
1,0	1260	1,59	2,0	2760	1,45

* τ_{инд} = τ["]_{инд} - τ["]_{инд}, где τ[']_{инд} — индукционный период с ингибитором; τ["]_{инд} — индукционный период без ингибитора.

ших аллильных групп в полимере. Последнее, независимо от времени полимеризации, остается постоянным и составляет 25 % от первоначального количества аллильных групп в мономере (рис. 4).

Результаты анализа свободных аллильных групп в полимере свидетельствуют в пользу разветвленной структуры продукта. Однако полученный полимер хорошо растворим во многих органических растворителях, что свидетельствует об отсутствии трехмерной сетки.

Молекулярную массу полученного полимера определяли методом криоскопии по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{Kg \cdot 1000}{G\Delta t},$$

где *g*, *G* — соответственно навески полимера и растворителя, *K* — криоскопическая постоянная (для бензола *K*=5,065—5,075), *Δt* — разность температур замерзания растворителя и раствора. Ниже приведены данные по молекулярным массам ПДАБИЦ ([ДАБИЦ]=0,6, [ПБ]=1 · 10⁻² моль/л, 75°).

Время, мин.	100	150	200	250	300
М _н · 10 ³	1,65	1,6	1,85	1,7	1,8

Низкие значения молекулярных масс связаны с актом передачи цепи в процессе полимеризации.

Для определения скорости инициирования *w_и* использовали методику ингибированной полимеризации. В качестве ингибитора применяли α-нафтол. Полученные результаты представлены в таблице.

Скорость инициирования рассчитывали по формуле [9]

$$w_i = \frac{\mu \cdot [In H]}{\tau_{инд}},$$

где *μ* — стехиометрический коэффициент для α-нафтола, равный 2, [InH] — концентрация ингибитора. Исходя из таблицы, среднее значение *w_и*=(1,54±0,1) · 10⁻⁶ моль/л · сек.

При полимеризации в присутствии ингибитора наблюдалось падение скорости полимеризации при увеличении концентрации ингибитора (рис. 5).

Таким образом, полученные данные подтверждают применимость приведенной схемы, характерной для полимеризации аллиловых производных.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных kleev
пм. Э. Л. Тер-Газаряна

Поступила в редакцию
20 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Японск. пат. 7835, 1960; Chem. Abstrs., 57, 428, 1962.
2. Л. И. Човник, К. К. Хоменкова, З. И. Пазенко, К. А. Корнеев, Пласт. массы, 1966, № 10, 10.
3. Л. Г. Балицкая, С. В. Лаптий, К. К. Хоменкова, К. А. Корнеев, Укр. химич. ж., 39, 378, 1973.
4. L. Winkel, H. Wagner, Makromolek. Chem., 66, 212, 1963.
5. H. H. Творогов, А. А. Берлин, Л. Г. Балицкая, Высокомолек. соед., A16, 840, 1974.
6. M. Litt, F. R. Eirich, J. Polymer Sci., 45, 379, 1960.
7. A. H. Айрапетян, Г. Т. Есаян, Тезисы X республиканской научно-технической конференции аспирантов общественной аспирантуры, Ереван, 1973, стр. 75.
8. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, «Мир», 1965.
9. X. C. Вадасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.