

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64

РЕШЕНИЕ НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА  
 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

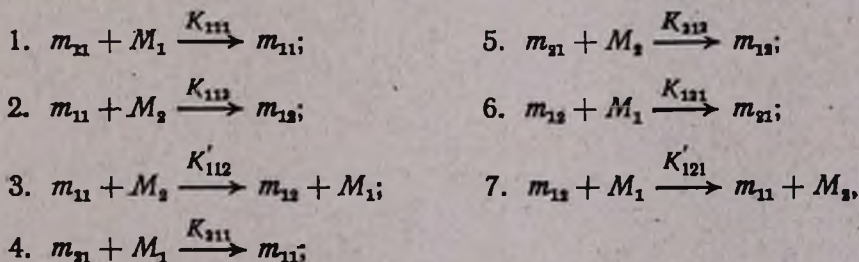
Поступило 1 IV 1968

Решены уравнения состава сополимера для определения соответствующих констант сополимеризации, выведенные для случаев, когда имеет место замещение концевой единицы растущей цепи молекулами другого мономера и одновременно  $r_2 = 0$ . Реакция протекает в растворителе и растворитель, присоединяясь к концу цепи, изменяет константу скорости присоединения мономеров к данному активному центру для случая, когда  $r_2 = 0$ .

Библ. ссылок 2.

Нами были решены некоторые уравнения состава сополимера для определения соответствующих констант. Поскольку эти уравнения могут быть использованы другими исследователями, целесообразно опубликовать их аналитические решения, облегчающие их использование.

Для случая роста цепи при сополимеризации двух мономеров, согласно схеме 1:



нами выведено следующее уравнение 1 :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n = 1 + \frac{C}{1+C_2} + \frac{C}{1+C_2} r_1 S + \frac{r'_1 S}{1+C_2} \cdot \frac{r_1 S + 1}{r'_1 S + 1}, \quad (1)$$

где

$$C = \frac{K'_{121}}{K_{121}}, \quad C_2 = \frac{K'_{112}}{K_{112}}, \quad r'_1 = \frac{K_{211}}{K_{212}}, \quad r_1 = \frac{K_{111}}{K_{112}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Четыре константы уравнения (1) можно определить, имея зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при малых процентах превращения для четырех разных исходных составов мономеров. Если обозначить отдельные исходные составы через  $S$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  и соответствующие им составы сополимеров через  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$ , то можно написать четыре уравнения с четырьмя неизвестными:

$$n_1 = 1 + \frac{C}{1+C_3} + \frac{C}{1+C_3} r_1 S_1 + \frac{r'_1 S_1}{1+C_3} \cdot \frac{r_1 S_1 + 1}{r'_1 S_1 + 1}, \quad (2)$$

$$n_2 = 1 + \frac{C}{1+C_3} + \frac{C}{1+C_3} r_1 S_2 + \frac{r'_1 S_2}{1+C_3} \cdot \frac{r_1 S_2 + 1}{r'_1 S_2 + 1}, \quad (3)$$

$$n_3 = 1 + \frac{C}{1+C_3} + \frac{C}{1+C_3} r_1 S_3 + \frac{r'_1 S_3}{1+C_3} \cdot \frac{r_1 S_3 + 1}{r'_1 S_3 + 1}. \quad (4)$$

Решая совместно уравнения (1), (2), (3), (4) и вводя следующие обозначения:  $C' = 1 + C_3$ ,  $n - 1 = g$ ,  $n_1 - 1 = f$ ,  $n_2 - 1 = 0$ ,  $n_3 - 1 = p$ ,  $A = r_1 S + 1$ ,  $B = r_1 S_1 + 1$ ,  $h = r_1 S_2 + 1$ ,  $\chi = r_1 S_3 + 1$ ,  $D = r'_1 S + 1$ ,  $e = r'_1 S_1 + 1$ ,  $K = r'_1 S_2 + 1$ ,  $S_1 - S_2 = \alpha$ ,  $S - S_2 = \beta$ ,  $S_1 - S_3 = \gamma$ ,  $S - S_1 = \sigma$ ,  $S_2 - S_3 = \omega$ ,  $S_2 - S = \epsilon$ , получим

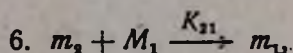
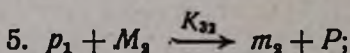
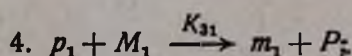
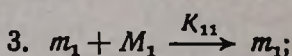
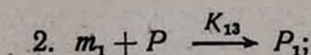
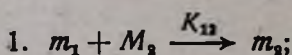
$$C' = \frac{BA(e-D)}{De(Af-Bg)}, \quad (5)$$

$$C = \frac{BDg(e-1) - feA(D-1)}{eD(fA-Bg)}, \quad (6)$$

$$r'_1 = - \frac{hBg\alpha + hAfe + ABO\sigma}{hBg\alpha S + hAfeS_1 + OAB\sigma S_2}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} r_1^2 [p(g\alpha\beta S_1 S_2 + f\epsilon\gamma S_1 S_2 + O\sigma\omega S_1 S) + S_3(S_2 fg\sigma\omega + Of\beta\alpha S + Og\gamma\epsilon S_1)] + \\ + r_1 \{p[g\alpha\beta(S_1 + S_2) + f\epsilon\gamma(S + S_2) = O\sigma\omega(S + S_1)] + \\ + S_3(fg\sigma\omega + Of\beta\alpha + Og\gamma\epsilon) + fg\sigma\omega S_2 + Of\beta\alpha S + Og\gamma\epsilon S_1\} + \\ + p(g\alpha\beta + f\epsilon\gamma + O\sigma\omega) + fg\sigma\omega + Og\gamma\epsilon + Of\beta\alpha = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя соответствующие значения зависимости состава сополимера от состава исходной смеси в уравнение (8), можно определить  $r_1$ , а подставляя значение последнего в уравнение (7), можно определить  $r'_1$ . Константу  $C$  можно определить из уравнения (6), а  $C'$  — из уравнения (5). Согласно схеме 2,





нами было выведено следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r'_1 S + 1)(r_1 S + 1 + r_3 S_1)}{1 + r_3 S_1 + r'_1 S}, \quad (9)$$

где

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}, \quad r_3 = \frac{K_{13}}{K_{12}}, \quad r'_1 = \frac{K_{21}}{K_{22}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]},$$

$M_1$ ,  $M_2$  и  $P$  — концентрации мономеров и растворителя.

Имея данные о зависимости трех составов сополимера от составов исходных смесей ( $S$ ,  $S'$ ,  $S''$ ,  $S_1$ ,  $S'_1$ ,  $S''_1$ ,  $n$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ) для малых процентов превращения, можем написать следующие уравнения:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = n = \frac{(r'_1 S + 1)(r_1 S + 1 + r_3 S_1)}{1 + r_3 S_1 + r'_1 S}, \quad (10)$$

$$n_1 = \frac{(r'_1 S' + 1)(r_1 S' + 1 + r_3 S'_1)}{1 + r_3 S'_1 + r'_1 S'}, \quad (11)$$

$$n_2 = \frac{(r'_1 S'' + 1)(r_1 S'' + 1 + r_3 S''_1)}{1 + r_3 S''_1 + r'_1 S''}. \quad (12)$$

Решая совместно уравнения (10), (11) и (12), получим:

$$r_1 = \frac{n(1 + r_3 S_1 + r'_1 S)}{(r'_1 S + 1)S} - \frac{1 + r_3 S_1}{S}, \quad (13)$$

$$r_3 = \frac{(r'_1 S' + 1)(r'_1 S + 1)[S'(n-1) + S(1-n_1)]}{S'_1 n_1 S(r'_1 S + 1) - n S_1 S'(r'_1 S' + 1) + (r'_1 S + 1)(r'_1 S' + 1)(S'_1 S' - S'_1 S)}, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} & SS'S''r_1^3 [(n_1 - 1)(S'_1 S - S_1 S'') - (n_2 - 1)(SS'_1 - S_1 S') + \\ & + (n - 1)(S'_1 S'' - S' S'_1)] + r_1^2 [SS''(n_1 - 1)(S' S'_1 - S_1 S' + S'_1 S - S_1 S'') - \\ & - S' S''(n - 1)(S' S'_1 + S'_1 S - S'_1 S'' - S'_1 S) + S' S(n_2 - 1)(S'' S_1 - S'' S'_1 + \\ & + S_1 S' - S'_1 S) + S''^2(n_1 - 1)(n - 1)(S' S_1 - SS'_1) + \\ & + S^2(n_1 - 1)(n_2 - 1)(S'' S'_1 - S' S'_1) + S'^2(n_2 - 1)(n - 1)(SS'_1 - S_1 S'')] + \\ & + r'_1 [SS''(n_1 - 1)(S'_1 - S_1) - SS'(n_2 - 1)(S'_1 - S_1) + S' S''(n - 1)(S'_1 - S'_1) + \\ & + S(n_1 - 1)(n_2 - 1)(S'_1 S'' - S' S'_1 + SS'_1 - SS'_1) + \\ & + S''(n_1 - 1)(n - 1)(S' S_1 + S'' S_1 - S'_1 S'' - SS'_1) + \\ & + S'(n_2 - 1)(n - 1)(S' S'_1 - S' S_1 + SS'_1 - S_1 S'')] + S(n_1 - 1)(n_2 - 1)(S'_1 - S'_1) + \\ & + S''(n_1 - 1)(n - 1)(S_1 - S'_1) + S'(n - 1)(n_2 - 1)(S'_1 - S_1) = 0. \quad (15) \end{aligned}$$

Если имеются данные для одного постоянного соотношения мономеров с тремя различными количествами растворителя, тогда  $S = S' = S''$  и уравнения (13), (14), (15) получают следующий вид:

$$r_1 = \frac{n(1+r_3S+r'_1S)}{(r'_1S+1)S} - \frac{1+r_3S_1}{S}, \quad (16)$$

$$r_3 = \frac{(r_1S+1)(n-n_1)}{S'_1n_1 - nS_1 + (r'_1S+1)(S_1-S'_1)}, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & r_1'^3 S^3 [S_1(n_2 - n_1) + S'_1(n_1 - n) + S'_1(n - n_2)] + \\ & + r_1'^2 S^2 [S_1(n_2 - n_1)(3 - n) + S'_1(n_1 - n)(3 - n_2) + S'_1(n - n_2)(3 - n_1)] + \\ & + r_1' S [S_1(n_2 - n_1)(3 - 2n) + S'_1(n_1 - n)(3 - 2n_2) + S'_1(n - n_2)(3 - 2n_1)] + \\ & + S_1(n_2 - n_1)(1 - n) + S'_1(n_1 - n)(1 - n_2) + S'_1(n - n_2)(1 - n_1) = 0. \end{aligned}$$

В этом случае достаточно иметь данные о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси для трех довольно различных исходных составов, чтобы определить константы уравнения (9), используя соотношения (13), (14), (15).

Поскольку вычисление представляет трудоемкую работу, можно, имея несколько данных о зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, провести экспериментальную кривую и таким образом усредняя данные, вычислить константы для данной кривой.

## ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՄԸ

### Ա. 2. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր կողմից արտածված են ելալին խառնուրդի բաղադրությունից համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումն արտահայտող բանաձևեր, Ալդ բանաձևերի հաստատունների որոշելը հեշտացնելու համար ներկա հոդվածում բերված է նրանցից երկուսի լուծումը:

Լուծված են համատեղ պոլիմերացման հետևյալ մեխանիզմների համար արտածված բանաձևերը.

ա) Բացի համատեղ պոլիմերացման շղթայի աճի սովորական չորս ռեակցիաներից, տեղի է ունենում աճող կենտրոնի ծալրալին միավորի տեղակալում մյուս մոնոմերի մոլեկուլներով. մոնոմերներից մեկի միացումը սեփական իոնին տեղի չի ունենում ( $r_3 = 0$ ):

բ) Երբ համատեղ պոլիմերացման ռեակցիան ընթանում է լուծիչում և վերջինս, միանալով ակտիվ կենտրոններին, փոխում է մոնոմերների հետ նրանց ռեակցիաների արագության հաստատունները: Միաժամանակ մոնոմերներից մեկի միացումը սեփական իոնին տեղի չի ունենում ( $r_1 = 0$ ):

## Լ И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Високомолек. соед., 9А, 114 (1967).
2. А. А. Дургарян, Арм. хим. ж. (в печати).