

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИННИТИ

УДК 542.952.6+547.281+547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАСЛЯНОГО
АЛЬДЕГИДА СО СТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Было найдено, что масляный альдегид (МА) сополимеризуется со стиролом при 50°.

Вследствие обратимости реакции роста цепи с масляным альдегидом, с понижением температуры реакции количество МА в сополимере должно увеличиться. С этой целью нами исследована сополимеризация МА со стиролом при $-10 \pm 1^\circ$ и получена зависимость состава сополимера от состава исходной смеси. Имея ввиду, что предельная температура полимеризации МА ниже -11° , для расчета констант сополимеризации использовали соответствующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d[M_2]}{d[M_1]} &= \frac{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} - \frac{k_{22}^* \alpha}{k_{21} [M_1]}}{S \left\{ r_1 \left(1 + \frac{k_{12} (1 - \alpha)}{k_{21} [M_1]} \right) + \frac{[M_2]}{[M_1]} \right\}} = \\ &= \frac{[M_1] + r_2 [M_2] - \frac{k_{22}^* \alpha}{k_{21}}}{S \left\{ r_1 \left([M_1] + \frac{k_{12} (1 - \alpha)}{k_{21}} \right) + [M_2] \right\}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \rho [M_2] + \frac{\rho}{r_2} [M_1] \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left[\left(1 + \rho [M_2] + \frac{\rho}{r_2} [M_1] \right)^2 - 4\rho [M_2] \right]^{1/2} \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

а

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad \rho_1 = \frac{k_{12}}{k_{21}}, \quad \rho = \frac{k_{21}}{k_{22}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad \alpha = \frac{[m_{2(l+1)}]}{[m_{2l}]}$$

Так как решение этих уравнений и определение всех этих констант без упрощения затруднено, мы определяли эти константы следующим обра-

зом: когда $[m_1] \gg [m_2]$, тогда $\alpha \rightarrow 0$ и $[M_1] \gg [M_2] r_2$, а $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{S[r_1([M_1] + \rho_1) + [M_2]]}{[M_1]}$. Совместным решением двух уравнений

для двух составов определили r_1 и ρ_1 ($r_1 = 0,6$; $\rho_1 = 0$). Константы ρ и r_2 определяли следующим образом: по данным сополимеризации масляного альдегида со стиролом при -10° рассчитали константы сополимеризации по уравнению Майо и Льюиса, получили $r_1 = 0,6$; $r_2 = 0,4$. Известно, что α равняется вероятности образования последовательностей мономера M_2 , поэтому, если данная зависимость описывается двумя механизмами, в которых не рассматривается изменение констант скорости роста цепи с изменением состава предыдущих групп, тогда расчетные вероятности распределения по обоим механизмам совпадут, следовательно, $\alpha = P_{22} = \frac{r_2}{r_1 + S}$ (3), где r_1 и r_2 — констан-

ты сополимеризации уравнения Майо и Льюиса. Используя уравнения (1) и (3) и экспериментальные данные, когда $[M_2] > [M_1]$, определили константы $r_2 = 1,3$; $\rho = 0,1$, а используя уравнения (1) и (2) и следующие константы сополимеризации: $r_1 = 0,6$; $r_2 = 1,3$; $\rho = 0,1$; $\rho_1 = 0$ рассчитали кривую зависимости состава сополимера от состава исходной смеси.

Для получения зависимости констант сополимеризации от температуры нами проведена реакция сополимеризации стирола с МА под действием $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при $24,5$ — 17° . Выяснено, что в основном протекает реакция тримеризации МА, а реакция сополимеризации или совсем не протекает или протекает очень мало. При $24,5$ — 17° использованы также другие катализаторы: гексехлорантимонат N-этилацетонитрилия, триэтилоксоний борфторид и четыреххлористое олово. Во всех случаях получен тример масляного альдегида и остаток с более высокой температурой кипения, который, по-видимому, является продуктом реакции Принса.

Показано, что в исследованных условиях протекает быстрая реакция тримеризации МА и в приотсутствии тримера полимеризация практически не протекает.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ.

Регистрационный номер—2144—70. Деп.
от 16 октября 1970 г.

Рис. 1, табл. 3, библи. ссылок 7.

Поступило 27 VI 1969.