

УДК 542.952.2+547.538.141+547.571

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА С БЕНЗАЛЬДЕГИДОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭФИРАТА ФТОРИСТОГО БОРА*

А. А. ДУРГАРЯН, А. С. ГРИГОРЯН, З. А. КИРАКОСЯН и Г. С. САРКИСЯН

Ереванский государственный университет
Институт физических исследований АН Армянской ССР

Поступило 17 IX 1969

Исследовано влияние растворителей и температуры на состав полученного под действием эфирата фтористого бора сополимера стирола с бензальдегидом. Найдено, что по своему влиянию растворители располагаются следующим образом: 1,2-дихлорэтан > бензол > гексан; влияние растворителя зависит от температуры. Полученные данные объясняются замещением (вытеснением) концевой единицы бензальдегида молекулами стирола, а также молекулами растворителя.

Рис. 5, табл. 4, библиограф. ссылки 11.

До сих пор исследовано влияние растворителей на состав сополимера только для соединений, содержащих $C=C$ связи и отличающихся только заместителем. Между тем замечено, что, чем сильнее мономеры различаются по своей химической природе, тем отчетливее выражено вышеуказанное влияние [1, 2]. Следовательно, интересно было исследовать влияние растворителя на состав сополимера в случае резко отличающихся друг от друга мономеров, т. е. таких, у которых реакционный центр содержит атомы разных элементов. В указанном аспекте мы изучили влияние растворителей на примере сополимеризации стирола с бензальдегидом под действием эфирата фтористого бора [3]. Исследована также зависимость этого влияния от температуры.

Полученные данные

Вновь исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при $50 \pm 0,2$, а также при $23,5 \pm 0,2$ и $-10 \pm 1^\circ$ в массе. Составы сополимеров определены по содержанию углерода в сополимере, а также методом ИК спектроскопии. Для количественного анализа использованы полосы поглощения $-C-O-C-$ группы при 1070 и фенольной группы при 1460 см^{-1} . Для определения количества мономеров в сополимере использована калибровочная прямая рисунка 1. Соотношение $\frac{m_2}{m_1}$ определено по содержанию углерода в сополимере. Ошибка

* XII-ое сообщение из серии „Гетероцепная сополимеризация“.

определения состава сополимера при использовании метода ИК спектроскопии составляет $\pm 0,02$ мол. доли, в случае же элементарного анализа углерода — $\pm 0,95$ мол. доли, а иногда выше.

На рисунке 2 приведены данные, полученные при проведении реакции в массе при 50, 23,5 и $-10 \pm 1^\circ$. Как видно из кривых, ниже $23,5^\circ$ зависимость состава сополимера от состава исходной смеси почти не меняется от температуры. Данные, полученные при 50° , не совпадают с ранее полученными [4]. Такое несовпадение, вероятно, вызвано тем, что в первых опытах ампулы с мономерами и катализатором охлаждали сухим льдом, запаивали, а потом нагревали. В последних опытах катализатор прибавляли так, чтобы сразу иметь температуру реакции.

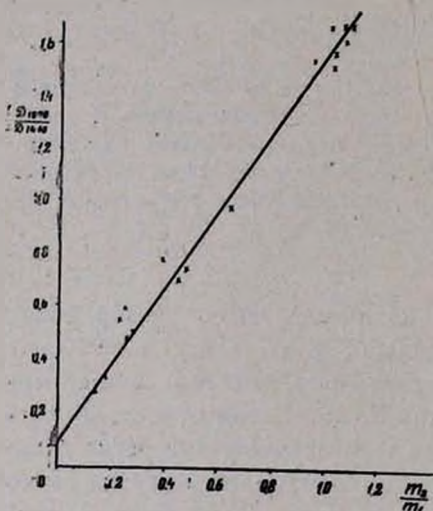


Рис. 1. Калибровочная кривая зависимости $\frac{D_{1070}}{D_{1460}}$ от отношения молей бензальдегида (M_2) к стиролу в сополимере $\left(\frac{m_2}{m_1}\right)$.

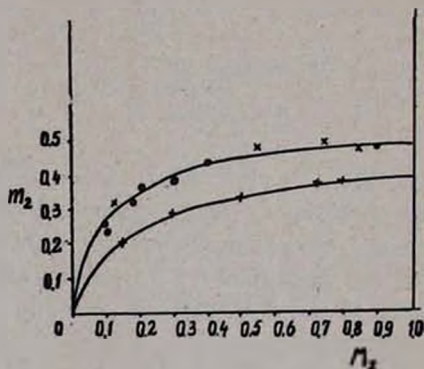


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации бензальдегида со стиролом под действием эфира фтористого бора: + — $50 \pm 0,2$; × — $23,5 \pm 0,2$; ● — $-10 \pm 1^\circ$.

Исследована зависимость состава сополимера от количества растворителя: 1,2-дихлорэтана, бензола, гексана при 50 и $23,5^\circ$ (табл. 1—3). Как показывают данные рисунков 3 и 4, имеется прямолинейная зависимость между обратной концентрацией бензальдегида $\left(\frac{1}{[M_2]}\right)$ и отношением мольного количества стирола к бензальдегиду в сополимере $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$, а также между отношением концентрации растворителя к бензальдегиду и $\frac{m_1}{m_2}$ при постоянном соотношении мономеров в реакционной смеси.

Таблица 1

Зависимость состава сополимера бензальдегида со стиролом от концентрации этих мономеров в дихлорэтано при 50° (катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)

Мол. доля бензальдегида в исходной смеси	Сред. мол. доля бензальдегида в смеси мономеров	Концентрация бензальдегида, моль/л	$\frac{[P]}{[M_2]}$ сред.	Продолжительность реакции, мин	% превращения	% С в сополимере	m_2 по % С	$\frac{D_{1070}}{D_{1460}}$	$\frac{m_1}{m_2}$ по ИКС	m_2 по ИКС
0,306	0,355	1,54	3,85	50	36,8			0,28	7,7	0,11
0,306	0,375	1,07	7,5	50	38,8			0,206	12,5	0,07
0,305	0,375	0,82	11	50	39,0	91,30 91,48	0,06	0,17	20,0	0,05
0,456		1,72	4,55	20	10,0			0,325	6,3	0,14
0,585		2,14	3,66	50	10,0			0,315	6,3	0,14
0,186	0,2	0,67	11	20	20,0			0,224 0,236	9,7	0,09
0,510		1,9	3,9	15	2,5			0,41 0,39	4,8	0,17
0,735		4,15	1,26	80	2,7	89,7 90,0	0,2 0,17	0,58 0,55	2,9	0,25
0,735		3,04	2,54	95	2,7	90,98 91,02		0,31	6,6	0,13
0,75		3,9	1,46	30	1,5			0,48	3,6	0,22

Таблица 2

Зависимость состава сополимера бензальдегида со стиролом от концентрации этих мономеров в бензоле и в гексано при 50° (катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)

Мол. доля бензальдегида в исходной смеси	Сред. мол. доля бензальдегида в смеси мономеров	Концентрация бензальдегида, моль/л	$\frac{[P]}{[M_2]}$ сред.	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% С в сополимере	По % С	$\frac{D_{1070}}{D_{1460}}$	$\frac{m_1}{m_2}$ по ИКС	$\frac{m_1}{m_2}$ по рас-чету	m_2 по ИКС
0,32		1,74	2,7		2,3			0,61 0,58	3,0	3,61	0,25
0,307	0,32	1,18	6,1	1,2	18			0,37	5,2	5,2	0,17
0,29	0,31	0,82	9,5		22			0,28	7,8	7,9	0,11
0,61		3,28	1,58	1,2	8,0	89,58 89,60	0,2	0,695 0,697	2,5	2,5	0,29
0,61		2,24	3,0	1,2	0,8			0,64 0,65	2,6	3,2	0,76
0,61		1,68	4,6		3,7			0,43 0,37	4,6	4,1	0,18

В г е к с а н е

0,31		1,11	3,8	1,4	2,7			0,8	2,2	2,43	0,31
0,31		0,85	6,1	2,55	2,9			0,58 0,57	3,0		0,25
0,62		2,3	2,0	4,0	0,74			0,89 0,90	1,8	1,8	0,35
0,61		1,7	3,1	5,1	0,15			0,67 0,78	2,32		0,30

В ряду: 1,2-дихлорэтан, бензол и гексан влияние растворителя на состав сополимера уменьшается; в последнем случае оно почти равно нулю. Данные таблиц 1—3 показывают, что с понижением температуры при одинаковых концентрациях уменьшается влияние растворителя на состав сополимера.

Таблица 3

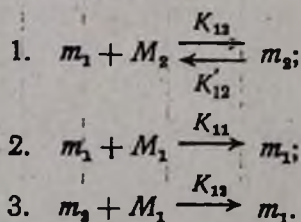
Зависимость состава сополимера бензальдегида со стиролом от концентрации этих мономеров в дихлорэтано и в бензоле при 23,5° (катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)

Мол. доля бензальдегида в исходной смеси	Сред. мол. доля бензальдегида в смеси мономеров	Концентрация бензальдегида, моль/л	$\frac{[P]}{[M_2]}$	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% С в сополимере	m_2 по % С	$\frac{D_{1070}}{D_{1460}}$	$\frac{m_1}{m_2}$		m_2 по ИКС	
			сред.					по ИКС	по расчету			
0,3	0,32	2,0	2,1	1,0	6,0	88,6	0,3	1,07	1,45	1,8	0,404	
0,3		1,12	6,75	1,9	19,0			0,717	2,35	2,4	0,30	
								0,712				
0,75		4,75	0,89	2,0	3,5			1,11	1,22	1,2	0,445	
								1,38				
0,75		2,87	2,63	3,0	1,5			1,12	1,45	1,44	0,406	
								1,06				
0,44		1,7	4,6	2,3	15,0			0,85	1,9	1,9	0,345	
0,69		2,6	3,05	2,0	11,0			1,0	1,6	1,52	0,38	
								0,96				
								0,97				
В бензоле												
0,3		1,11	6,1	2,0	5,4			0,91	1,6	1,64	0,38	
								1,02				
0,3		0,86	9,5	2,2	10,5			0,94	1,7	1,74	0,37	
0,608		2,27	3,03	2,4	2,7			1,31	1,2	1,22	0,45	
0,605		1,74	4,65	3,2	0,78			1,17	1,33	1,26	0,427	

Обсуждение результатов

Влияние растворителя на активность мономеров обычно связывают с изменением диэлектрической постоянной среды [5], сольватацией активных центров растворителем [6]. Ввиду того, что в данном случае имеется прямолинейная зависимость между $\frac{[m_1]}{[m_2]}$ и $\frac{1}{[m_2]}$, возникает вопрос об обратимости реакции роста цепи с бензальдегидом. Если принять, что рост цепи с бензальдегидом обратим и бензальдегид не присоединяется к собственному иону, то рост цепи при сополимеризации со стиролом можно выразить следующей схемой:

Схема 1



Этой схеме соответствует следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 S + \frac{r_1 p_{12}}{[M_2]}, \quad (1)$$

где

$$r = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad p_{12} = \frac{K'_{12}}{K_{21}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

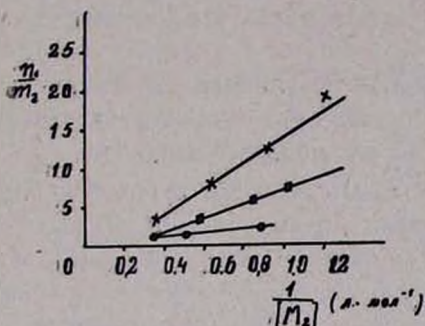


Рис. 3. Зависимость отношения молей стирола к бензальдегиду $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$ в сополимере от обратной концентрации бензальдегида в реакционной смеси при постоянном соотношении $\frac{[M_1]}{[M_2]}$.

Ниже приведены мольные доли бензальдегида в смеси мономеров, температура реакции и растворитель: X — 0,36, 50°, 1,2-дихлорэтан; ■ — 0,32, 50°, бензол; ● — 0,30, 23,5°, 1,2-дихлорэтан.

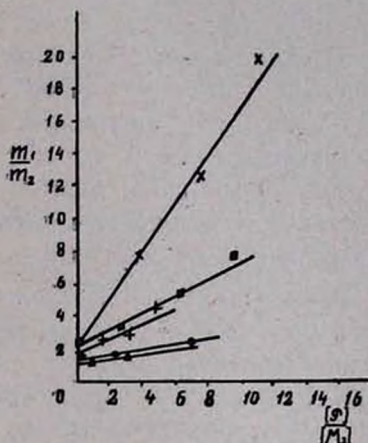


Рис. 4. Зависимость отношения молей стирола к бензальдегиду $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$ в сополимере от отношения молей растворителя к молям бензальдегида в реакционной смеси при постоянном их соотношении в смеси мономеров $\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)$. Ниже приведены мольные доли бензальдегида в смеси мономеров, температура реакции и растворитель: X — 0,36, 50°, 1,2-дихлорэтан; ■ — 0,32, 50°, бензол; + — 0,61, 50°, бензол; ● — 0,30, 23,5°, 1,2-дихлорэтан; ▲ — 0,75, 23,5°, 1,2-дихлорэтан.

Как видно из уравнения (1), при постоянном соотношении $S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, $\frac{1}{[M_2]}$ против $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \approx \frac{m_1}{m_2}$ для малых процентов пре-
вращений дает прямую линию, тангенс угла наклона которой является $r_1 p_{12}$. Зная $r_1 p_{12}$, можно, используя другие данные, определить r_1 . Как показали расчеты, уравнение (1) действительно описывает зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при 50° в массе, когда $r_1 = 0,013$, а $r_1 p_{12} = 4,36$. Согласно уравнению (1), при разбавлении

раствора и $S = \text{const} \frac{m_1}{m_2}$ будет увеличиваться независимо от растворителя, однако в гексане $\frac{m_1}{m_2}$ почти не изменяется при уменьшении

$[M_2]$, а в дихлорэтано и бензоле с уменьшением $[M_2]$ $\frac{m_1}{m_2}$ увеличивается. Когда по тангенсу угла наклона определяется $r_{1\rho_{12}}$, затем с использованием других данных определяется r_1 , значение последнего получается отрицательным.

Таким образом, несмотря на то, что имеются некоторые закономерности, соответствующие закономерностям обратимости реакции роста цепи при сополимеризации, все данные невозможно описать этим уравнением.

Как показывают данные таблиц 1—3, влияние диэлектрических постоянных растворителей на состав сополимера весьма незначительно и по сравнению с другими факторами им можно пренебречь.

Диэлектрическая постоянная стирола при 25° равна 2,43, бензальдегида — 17,8. С изменением состава смеси мономеров диэлектрическая постоянная будет изменяться сильнее, чем при прибавлении использованных нами растворителей. В случае влияния диэлектрической постоянной (ϵ) на состав сополимера нужно было ожидать аналогичного влияния бензола ($\epsilon = 2,284$) и гексана ($\epsilon = 1,89$), а также различия во влиянии бензола и дихлорэтана ($\epsilon = 10,36$). В действительности, влияние бензола только в 3 раза уступает влиянию 1,2-дихлорэтана и сильно отличается от влияния гексана. Если в 1,2-дихлорэтано два хлора функционируют самостоятельно, тогда его активность только в 1,6 раза будет больше активности бензола. Дихлорэтан при низких содержаниях бензальдегида, вероятно, увеличивает ϵ среды; при высоких же его содержаниях ϵ будет уменьшаться. В случае применения бензола ϵ всегда будет уменьшаться. Несмотря на это, различие их влияния на состав сополимера всегда по закону одинаковое. В этих рассуждениях с некоторой приближенностью принимается, что диэлектрическая постоянная среды находится в линейной зависимости от компонентов смеси.

В некоторых случаях возможны очень сильные взаимодействия между растущим активным центром и растворителем. Тогда растворитель можно рассматривать в качестве участника актов роста цепи без вхождения его в полимерную цепь [7].

Один из путей влияния растворителя на состав сополимера — изменение в результате сольватации растущей цепи константы скорости реакции активных центров с мономерами. Такое влияние в данном случае не имеет большого значения, так как соответствующее уравнение [7]

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r'_1 S + 1)(r_1 S + 1 + r_2 S_1)}{1 + r_2 S_1 + r'_1 S}, \quad (2)$$

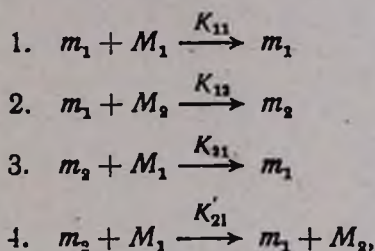
где

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}, \quad r'_1 = \frac{K_{21}}{K_{22}}, \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{12}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}$$

не может описать полученные данные.

Данные сополимеризации, полученные при 50° в массе, можно объяснить, как и в случае нитрил-эпоксидной сополимеризации [8], замещением бензальдегидных единиц в конце растущей цепи молекулами стирола, т. е. можно принять следующую схему реакции роста цепи:

С х е м а 2



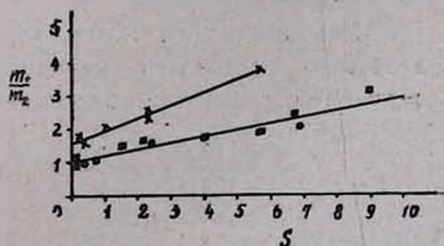
которой соответствует следующее уравнение состава сополимера [9]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = 1 + C + (1 + C)r_1 S, \quad (3)$$

где

$$C = \frac{K'_{21}}{K_{21}}; \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Рис. 5. Зависимость отношения молей стирола к бензальдегиду в сополимере $\left(\frac{m_1}{m_2}\right)$ от отношения в смеси мономеров при сополимеризации в массе под действием эфира фтористого бора: $\times$ — при 50°; $\bullet$ — 23,5°; $\blacksquare$ — -10°.



Из уравнения (3) следует, что зависимость $\frac{m_1}{m_2} - S$ дает прямую линию, тангенс угла наклона которой будет равен $(1 + C)r_1$, а отрезок, отсекаемый от координаты $\frac{m_1}{m_2}$, будет равен $1 + C$.

Данные в соответствующих координатах приведены на рисунке 5. Действительно, имеется прямолинейная зависимость между $\frac{m_1}{m_2}$ и S .

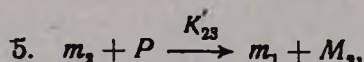
и из этих прямых определены константы для разных температур, которые приведены в таблице 4. Как видно из данных этой таблицы, изменение значений r_1 в зависимости от температуры не выходит за пределы ошибок измерения, а C сильно изменяется и уже при 23,5° практически равно нулю.

Таблица 4

Константы сополимеризации, рассчитанные по уравнению (4) по данным сополимеризации бензальдагида со стиролом под действием эфирата фтористого бора в приведенных растворителях

Температура, °C	Растворитель	r_1 $\left(\frac{K_{11}}{K_{12}}\right)$	C_1 $\left(\frac{K'_{21}}{K_{11}}\right)$	C'_1 $\left(\frac{K_{22}}{K_{21}}\right)$	$r_1 C'_1$
50	1,2-ДХЭ	0,267	0,55	5,8	1,50
23,5	1,2-ДХЭ	0,2	0,0	0,7	0,14
50	Бензол	0,267	0,55	1,8	0,46
23,5	Бензол	0,2	0,0	0,14	0,028
50	Гексан	0,267	0,55	0,00	0,00
50	—	0,267	0,55	—	—
23,5	—	0,2	0,0	—	—
-10	—	0,2	0,0	—	—

Если имеет место замещение бензальдегидных концевых групп молекулами стирола, можно ожидать аналогичные действия растворителей на состав с близкой нуклеофильностью и тогда к схеме 2 прибавляется реакция 5.



где P — растворитель.

Если принять, что растворитель существенно не влияет на относительную активность мономеров, в последнем случае получается следующее уравнение состава сополимера [7]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = 1 + C + (1 + C)r_1S + r_1C'_1S_1, \quad (4)$$

где

$$C = \frac{K'_{21}}{K_{11}}; \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad C'_1 = \frac{K'_{23}}{K_{11}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}.$$

Как видно из уравнения (4), при $S = \text{const}$, $S_1 = \frac{[P]}{[M_2]} - \frac{m_1}{m_2}$ дает прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $r_1C'_1$, а отрезок отсекаемый от координаты $\frac{m_1}{m_2}$ равен $1 \pm C + (1 + C)r_1S$. Из рисунка

4 видно, что зависимость $\frac{m_1}{m_2} - S_1$, действительно, выражается прямой линией. Из этих прямых определены $r_1 C'_1$, а остальные константы

определены из данных, полученных при сополимеризации бензальдегида со стиролом при соответствующих температурах в массе (табл. 4).

Согласно константам таблицы 4 и на основании уравнения (3), на рисунке 2 приведены расчетные кривые и сопоставлены с экспериментальными данными. В таблицах 1—3 экспериментальные значения

$\frac{m_1}{m_2}$ сопоставлены со значениями $\frac{m_1}{m_2}$, рассчитанными с использова-

нием уравнения (4) и констант таблицы 4. Из приведенных констант вытекает, что растворители располагаются согласно их активности в отношении замещения бензальдегидных единиц в ряд: 1,2-дихлорэтан > бензол > гексан.

Стирол в качестве замещающего агента уступает бензолу почти в 3 раза, что, по-видимому, связано с тем, что стирол реагирует с бензальдегидным активным центром двояким образом, т. е. присоединяется к концу растущей цепи с бензальдегидной единицей и замещает ее.

Как видно из таблицы 4, значения C и C'_1 очень сильно зависят от температуры, что указывает на то, что энергия активации реакций 5 и 4 схемы 2 больше энергии активации реакции 3. Так как

$$C'_1 = \frac{K'_{23}}{K_{21}} = \frac{A'_{23}}{A_{21}} e^{-\frac{(E'_{23} - E_{21})}{RT}},$$

$$C = \frac{A'_{21}}{A_{21}} e^{-\frac{(E'_{21} - E_{21})}{RT}}.$$

Расчеты с использованием данных для двух температур дают в случае 1,2-дихлорэтана $(E'_{23} - E_{21}) = 15,8$ ккал/моль, $\frac{A'_{23}}{A_{21}} = 1,3 \cdot 10^{11}$, в

случае бензола $-(E'_{23} - E_{21}) = 18,0$ ккал/моль, $\frac{A'_{23}}{A_{21}} = 2,7 \cdot 10^{12}$.

Полученные приближенные разницы значений энергии активации нам кажутся не вызывающими возражений, однако значения предэкспонентного множителя дают основание задуматься. Большая энергия активации реакции замещения указывает на то, что происходит разрыв довольно устойчивой связи (вероятно оксониевой) и вновь образованная связь, по-видимому, будет иметь энергию того же порядка. В случае растворителя бензола, вероятно, образуются π или σ комплексы [10], а при 1,2-дихлорэтано — хлорониевые соединения [11]. С гексаном образование таких соединений невозможно и его влияние на состав сополимера практически равно нулю.

Экспериментальная часть

Стирол очищен обычным способом, высушен сульфатом кальция и перегнан в вакууме в атмосфере азота.

Бензальдегид марки „ч. д. а.“ перегнан в атмосфере азота в вакууме, высушен над сульфатом кальция и перед употреблением перегнан в вакууме в атмосфере азота. Бензол и гексан промыты серной кислотой, раствором соды, затем дистиллированной водой, высушены хлористым кальцием и перегнаны над пятиокисью фосфора.

1,2-Дихлорэтан промыт несколько раз разбавленным раствором едкого кали, водой, высушен хлористым кальцием, перегнан над пятиокисью фосфора. Реакции проводили в ампулах, предварительно наполненных азотом; мономеры и растворитель прибавлялись в токе азота шприцом. Использованы свежеперегнанные мономеры и растворитель. Катализатор прибавлялся при температуре реакции.

Сополимеры переосаждались 3 раза из бензольных растворов метанолом, высушивались в вакуум-сушильном шкафу под остаточным давлением 15 мм и при температуре 50—70°.

ИК спектры поглощения сополимеров сняты из пленки на пластинке КВг в 2-лучевом спектрометре ИКС-14А. Количественный анализ выполнен методом внутреннего стандарта, в качестве которого служила полоса поглощения при 1460 см⁻¹.

ՋԻՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ Է ԼՈՒՄԻՆԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՐՖՏՈՐԻԴԻ ԵԲԵՐԱՏԻ
ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԵՏ ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ջ. Ա. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ Է Գ. Ս. ՍԱՐԿԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 50 ± 0,2, 23,5 ± 0,2 և —10 ± 1°-ում բորֆտորիդի հթերառ կատալիզատորի ներկայությամբ ստացված բենզալդեհիդ—ստիրոլ զուգի համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը մոնոմերների ելալին խառնուրդից:

Ուսումնասիրված է 1,2-դիքլորէթանի, բենզոլի և հեքսանի ազդեցությամբ համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա 50°-ում, նաև 1,2-դիքլորէթանի և բենզոլի ազդեցությամբ 23,5°-ում:

Համատեղ պոլիմերի բաղադրության կախումը ելալին խառնուրդի բաղադրությունից և լուծիչից նկարագրվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_1 + (1 + C_1)r_1S + r_1C_1S_1,$$

որտեղ

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad C_1 = \frac{K'_{21}}{K_{21}}; \quad C'_1 = \frac{K'_{23}}{K_{21}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}.$$

K_{21}' և K_{23}' — անոդ շղթաի ծալրերին բենզալդեհիդային միավորի ստերոլի և լուծիչի մոլեկուլներով տեղակալման ռեակցիաների արագութիւնների հաստատարումներն են,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. G. Overberger, V. G. Kamath, J. Am. Chem. Soc., 85, 446 (1963).
2. I. Imanishi, T. Higashimura, S. Okamura, J. Pol. Sci., 3A, 2455 (1965).
3. А. А. Дургарян, А. Азумян, Высокомол. соедин., 11, 1755 (1963).
4. А. А. Дургарян, А. Азумян, А. С. Григорян, Высокомол. соедин., 7, 483 (1968).
5. B. D. Phillips, T. L. Hanlo, A. V. Tobolsky, J. Pol. Sci., 2A, 4231 (1964).
6. C. G. Overberger, T. M. Chapman, T. Wojnarowski, J. Pol. Sci., 3A, 2865 (1965).
7. А. А. Дургарян, Арм. хим. ж. (в печати).
8. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соедин., 9A, 114 (1967).
9. А. А. Дургарян, Высокомол. соедин., 9A, 2335 (1967).
10. К. Т. Коган, А. Стейнвизер, Р. В. Тафт, Современные проблемы физической органической химии, Изд. "Мир", Москва, 1967, стр. 448.
11. A. G. Davies, E. C. Vaughan, J. Chem. Soc., 1961, 1711.