

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА С НЕКОТОРЫМИ ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

А. А. ДУРГАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 X 1980

Исследована сополимеризация масляного альдегида (M_1) с α -метил-, n -метокси-, α,n -диметил-, α,o -диметилстиролами и β -хлорэтилвиниловым эфиром под действием эфирата трехфтористого бора при $-80 \pm 5^\circ$.

Определены константы сополимеризации с n -метоксистиро́лом: $r_1 \approx 40$, $r_2 \approx 2$ α,n -диметилстиро́лом: $r_1 = 4$; $r_1' = 0,1$; $r_2 = 1,5$; β -хлорэтилвиниловым эфиром: $r_1 = 40$; $r_2 = 1$.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 9.

При сополимеризации масляного альдегида (МА) со стиролом и тетрагидрофураном при $-80 \pm 5^\circ$ под действием эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) получается полимасляный альдегид с очень малым содержанием сомономера и эти сополимеры легко деполимеризуются [1, 2]. При более высоких температурах протекает реакция тримеризации МА [1]. При использовании в качестве сомономера α,n -диметилстирола получается сополимер, стабильный при 100° [3].

В данной работе исследованы относительные активности мономеров при сополимеризации МА с α -метил-, α,o -диметил-, α,n -диметил-, n -метоксистиролами и β -хлорэтилвиниловым эфиром (ХЭВЭ) по катионному механизму. Полученные данные приведены в табл. 1, 2 и на рисунке. Из данных табл. 1 следует, что α -метил-, α,o -диметил- и n -метоксистиро́лы при $-80 \pm 5^\circ$ менее активны, чем МА. При той же температуре определены константы сополимеризации МА с n -метоксистиро́лом (M_2) в толуоле: $r_1 \approx 40$; $r_2 \approx 2$, и с ХЭВЭ (M_2): $r_1 = 40$; $r_2 = 1$. Значения констант показывают, что мономеры более активны при реакции с собственным активным центром, чем при реакции с чужим активным центром. Это несколько неожиданно, т. к. активные центры, образованные из обоих мономеров, по химическому строению очень близки.

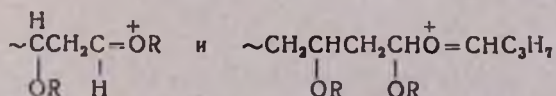


Таблица 1

Сополимеризация МА с α -метил-, α , β -диметил- и β -метоксистиrolами под действием ЭФБ в толуоле (13 мл на 0,1 моля смеси мономеров), при $-80 \pm 5^\circ$

Мол. % МА в смеси мономеров	Продолжи- тельность реакции, ч	% превра- щения	% С в со- полимере	Мол. % МА в со- полимере		% потери веса за 9 ч при 96°/15 мм
				по % С	по методу оксими- рования	
α-метилстирол, ЭФБ (0,14 мол. %)						
70*	0,08	18	68,00	97	97	97
50*	0,25	9,6	67,40	99	97	—
50*	0,50	8,0	68,52	96	97	—
70	0,01	5,0	70,00	92	94	70
50	0,50	2,5	71,00	89	91	50
30**	0,40	0,2	79,00	63	—	11

α , β -диметилстирол, ЭФБ (0,14 мол. %)

70	0,40	4,8	66,37	100	99	70
70	6,00	2,9	68,35	95	95	
60	0,90	1,5	68,34	96	98	

β -метоксистирол, ЭФБ (0,07 мол. %)

82***	0,02	13,6	—	—	99	—
58	0,03	2,5	66,99	97	—	—
52	0,05	2,7	69,27	88	—	—
39	0,07	1,4	70,70	81	—	—

* Растворитель — эфир (10 мл на 0,1 моля смеси).

** $T = -70^\circ$.

*** $[\eta] = 0,36$ дл/г в бензоле при 25° .

При сополимеризации МА с α , β -диметилстиролом (M_2) ее константы также больше единицы: $r_1 = 1,3$; $r_2 = 2,5$ (рис.), но в этом случае α , β -диметилстирол активнее масляного альдегида. Состав сополимеров α , β -диметилстирола с МА определен по содержанию углерода в сополимере и методом оксимирования [4], по которому определено количество альдегидных единиц, связанных ацетальными связями. Используя константы сополимеризации, можно рассчитать отношение гидролизованного МА (МА, присоединенный ацетальными связями) к общему количеству МА в сополимере.

Таблица 2

Сополимеризация ХЭВЭ с МА под действием 0,2–0,3 мол. % ЭФБ в толуоле и эфире (6 мл на 0,1 моля смеси) при -80°

Мол. % МА в смеси мономеров	Растворитель	Продолжительность реакции, ч	% превращения	% СІ в сополимере	Мол. % МА в сополимере		% потери веса за 3 ч при 96°/15 мм
					по % СІ	по методу оксимирования	
18	толуол	1,0	4,3	16,2	61	—	52
34	"	3,5	2,6	11,40	73	69	
40	"	0,5	2,5	1,39	98	—	
46	"	0,5	4,0	0,66	97	89	
50	"	—	2,2	—	—	93	
51	"	—	1,3	0,70	98	—	
55	"	2,5	3,4	1,40	97	98	
67	"	0,13	4,8	1,07	98	96	
76	"	0,3	1,3	0,9	98	100	
34	эфир	0,15	2,4	4,5	90	86	96
50	"	2,0	10,5	2,0	96	93	
51	"	—	5,0	0,71	98	96	
67	"	—	9,2	—	—	97*	87

* $[\eta] = 0,15$ дЛ/г в смеси хлороформ-бензол (1 : 4) при 30° .

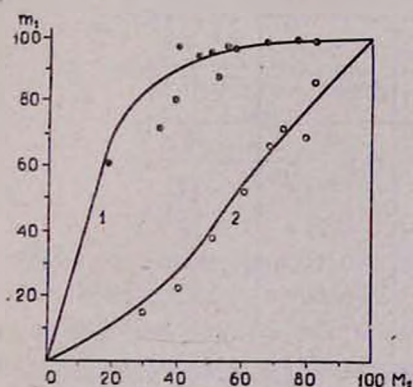
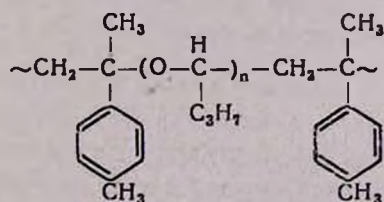


Рис. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации МА с β -ХЭВЭ (●), л-метоксистиролом (◐) и α ,л-диметилстиролом (○) в толуоле под действием $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при -80° . Кр. 1 рассчитана по уравнению Майо и Льюиса ($r_1=40$; $r_2=1$), кр. 2 — по уравнению 2 ($r_1=4$; $r_1=0,1$; $r_2=1,5$). M_1 — мол. % МА в исходной смеси, m_1 — мол. % МА в сополимере.

Структура блоков МА в сополимере выражается так:



Как видно, из каждого блока будет гидролизироваться ($n-1$) единица МА. Известно [5], что в случае схемы Майо и Льюиса вероятность при-

соединения M_1 мономера к собственному иону $P_{11} = \frac{r_1 S}{1 + r_1 S}$, а вероятность присоединения к этому иону молекулы второго мономера $P_{12} = \frac{1}{r_1 S + 1}$. Имея ввиду, что

$$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} (n-1) P_{11}^{n-1} (1 - P_{11})}{\sum_{n=1}^{\infty} n P_{11}^{n-1} (1 - P_{11})} = P_{11}$$

получаем

$$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{r_1 S}{r_1 S + 1} \quad (1)$$

где $m_{\text{гид}}$ — количество гидролизованного мономера M_1 , $m_{\text{общ}}$ — общее количество мономера M_1 .

В табл. 3 приведены данные, рассчитанные по формуле 1, и экспериментальные данные (усредненные нескольких опытов), рассчитанные делением весового процента МА, определенного методом оксимирования, на общее количество МА, определенное по содержанию углерода.

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные значения
отношения $m_{\text{гид}}/m_{\text{общ}}$

S	$m_{\text{гид}}/m_{\text{общ}}$			Содержание МА в со- полимере, мол. %
	рассчитанные для		экспери- менталь- ные	
	$r_1=1,3$	$r_1'=0,1; r_1=4$		
1	2	3	4	5
0,67	0,45	0,18	0,12	24
1,0	0,56	0,31	0,28	38
1,5	0,65	0,48	0,38	52
2,3	0,75	0,68	0,74	61

Из табл. 3 (гр. 2 и 4) видно, что при большом содержании МА в сополимере цифры сходятся, а при малом — они сильно расходятся. Это расхождение можно объяснить влиянием предпоследнего звена на реакционно-способность активного центра МА. Учитывая это влияние и используя уравнение состава сополимера

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

где

$$r'_1 = \frac{K_{211}}{K_{212}}; \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}; \quad r_1 = \frac{K_{111}}{K_{112}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

методом подбора кривых мы определили значения констант:

$$r'_1 = 0,1; \quad r_1 = 4; \quad r_2 = 1,5$$

Зависимость мольной доли МА в сополимере от его мольной доли в смеси мономеров почти совпадает с расчетной зависимостью по уравнению Майо и Льюиса, когда $r_1 = 1,3$; $r_2 = 2,5$. Однако рассчитанные отношения

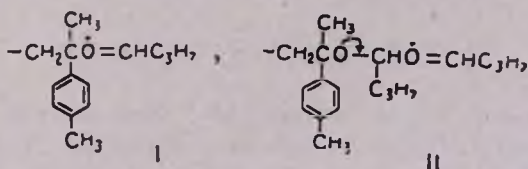
$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}}$ количественно совпадают с экспериментальными данными в пределах ошибки опыта (табл. 3, гр. 3 и 4) при учете влияния предыдущего звена. Для этого случая использовано уравнение

$$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{r'_1 S (r_1 S + 1)}{r'_1 S (r_1 S + 1) + r'_1 S + 1}$$

имея ввиду, что

$$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{P_{211} \cdot P_{112} + P_{211} \cdot P_{112} \sum_{n=3}^{\infty} (n-1) P_{111}^{n-2}}{P_{212} + 2P_{211} \cdot P_{112} + P_{211} \cdot P_{112} \sum_{n=3}^{\infty} n \cdot P_{111}^{n-2}} = \frac{P_{211}}{P_{112} + P_{211}}$$

Влияние предпоследнего звена активного центра на реакционную способность концевой единицы можно объяснить или пространственным влиянием предпоследней α, β -диметилстирольной единицы, или тем, что благодаря влиянию предпоследнего звена МА плотность положительного заряда на углероде активного центра (II) мала по сравнению с (I).



Имея ввиду, что активность α, β -диметилстирола связана с поляризуемостью, а у альдегида — с полярностью связей, для α, β -диметилстирола более важна большая плотность положительного заряда у активного центра, чем у альдегидов. Стабильность сополимеров (табл. 1 и 2) выше, чем у гомополимеров. Этим методом можно получить сополимеры, стойкие при 96°.

Экспериментальная часть

α -Метил-, α, β -диметил-, α, γ -диметил и p -метоксистирола получены из соответствующих карбинолов аналогично 2-хлорстиролу [6], высушены хлористым кальцием и подвергнуты ректификации в вакууме в токе азота. Для опыта использованы свежеперегнанные мономеры, предварительно высушенные над сульфатом кальция. Чистота мономеров

проверена с помощью ГЖХ. ХЭВЭ получен из хлорекса [7], перегнан в токе азота, собрана фракция при 104, 5--105°. Эфир очищен по [8], перегнан над безводным сульфатом кальция в токе азота. Очистка МА, ЭФБ и толуола проведена по известной методике [1].

Сополимеризация проведена в ампулах в атмосфере азота. Мономеры введены в ампулы шприцем в следующем порядке: стирол (или ХЭВЭ), МА, растворитель, и помещены в сосуд Дюара с охлаждающей смесью. При -80° добавлен катализатор ЭФБ, растворенный в растворителе (толуол, эфир). Полимеризация остановлена добавлением метанольного раствора аммиака (5 молей аммиака на 1 моль ЭФБ). В качестве осадителя использован холодный метанол, а в качестве растворителя—смесь бензол-хлороформ для сополимеров МА с α, μ -диметил-, α, o -диметил-, α -метилстиролами и с ХЭВЭ и хлороформ для сополимеров МА с μ -метоксистиролом. Первое осаждение сополимера проведено при -80° , затем сополимеры промыты несколько раз холодным метанолом. Второе и третье осаждение проведены при 0° . Сополимеры высушены в эксикаторе над силикагелем в вакууме (3 мм) при 25° до постоянного веса. Составы сополимеров определены по содержанию углерода и по методу оксимирования [4]. Термическая стабильность определена измерением потери веса пробы (100 г) во время нагревания при $96^\circ/15$ мм. Характеристические вязкости сополимеров определены на вискозиметре Уббелюде [9].

ԿԱՐԱԳԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԱՄԱԿՈՆԻՄԵՐՈՒՄԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՎԻՆԻԼԱՑԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ և Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կարագալդեհիդի համապոլիմերումը α -մեթիլ-, μ -մեթոքսի-, α, μ -դիմեթիլ-, α, o -դիմեթիլստիրոլների և β -քլորէթիլվինիլների հետ $-80 \pm 5^\circ$ բորֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ: Որոշվել են կարագալդեհիդի (M_1) համապոլիմերման հաստատունները՝ μ -մեթոքսիստիրոլի $r_1 \approx 40$, $r_2 \approx 2$, α - μ -դիմեթիլստիրոլի $r_1 = 4$, $r_1' = 0,1$, $r_2 = 1,5$ և β -քլորէթիլվինիլների՝ $r_1 = 40$, $r_2 = 1$ հետ: Գտնվել է, որ α - μ -դիմեթիլստիրոլը կարագալդեհիդի հետ համապոլիմերելիս տեղի ունի նախորդ խմբի ազդեցությունն կարագալդեհիդային աճող կենտրոնի վրա:

COPOLYMERIZATION OF BUTYRALDEHYDE WITH CERTAIN VINYL MONOMERS

A. A. DURGARIAN and Zh. N. TERLEMEZIAN

The copolymerization of butyraldehyde with α -methyl, α, μ -dimethyl and μ -methoxystyrenes and β -chloroethylvinyl ether with $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ at $-80 \pm 5^\circ$ has been investigated. The copolymerization constants of

butyraldehyde with *p*-methoxy ($r_1 = 40$; $r_2 = 2$) and α ,*p*-dimethylstyrenes ($r_1 = 4$; $r'_1 = 0,1$; $r_2 = 1,5$) and β -chloroethylvinyl ether ($r_1 = 40$; $r_2 = 1$) have been determined. It has been found that an influence of the previous group upon the butyraldehyde growing center develops on copolymerization of α ,*p*-dimethyl styrene with butyraldehyde.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, Арм. хим. ж., 23, 1057 (1970).
2. Ж. Н. Терлемезян, Материалы науч. конференции молодых ученых, Изд. ЕГУ Ереван, 1971, стр. 46.
3. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, Р. М. Бегилян, Авт свид. СССР, № 640994 (1978), Бюлл. изобр. № 1 (1979).
4. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, Изд. «Химия», М.-Л., 1965, стр. 466.
5. G. E. Ham, J. Polymer Sci., 45, 169 (1960).
6. L. A. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1295 (1944).
7. C. E. Rehberg, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3247 (1949).
8. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд. МГУ, 1957, стр. 61.
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 303.