

ТГА образцов полимеров проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) системы «Паулик-Паулик и Эрдей» нагреванием навески полимера на воздухе ($5^\circ/\text{мин}$) от 20 до 500° .

ԻՋՈՄԵՐ ՎԻՆԻԼԲԵՆԶՈՅԱԿԱՆ ԲԹՈՒՆԵՐԻ ԱՆՀԻԴՐԻԿՆԵՐԻ
ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Գ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Բ. ՂԱՎԱԼՅԱՆ, Բ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Իրականացված է իզոմեր վինիլբենզոյական թթուների անհիդրիդների ադիկալային պոլիմերացումը բենզոիլ պերօքսիդի ներկայությամբ, ինչպես նաև նրանց համապոլիմերացումը ստիրոլի հետ: Յույց է տրված, որ նշված մոնոմերների պոլիմերման և համապոլիմերման ժամանակ գոյանում են բացառապես անլուծելի պոլիմերներ: Ուսումնասիրված է ստացված պոլիմերների թերմակայունությունը և ցույց է տրված, որ նրանք օժտված են բարձր թերմակայունությամբ:

RADICAL POLYMERIZATION OF ISOMERIC VINYL BENZOIC
ACID ANHYDRIDES

D. N. OVANNISSIAN, V. B. GAVALIAN, T. G. KARAPETIAN
and G. M. POGOSSIAN

The radical polymerization of isomeric vinylbenzoic acid chlorides in the presence of benzoyl peroxide, as well as their copolymerization with styrene has been realized. It has been shown that during the polymerization and copolymerization of these monomers insoluble polymers are formed exclusively.

The thermal stability of the polymers obtained has been studied and it was found that they exhibit high thermostability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Адрова, К. К. Хоменкова, А. К. Дубнова, ЖОХ, 34, 1545 (1964).
2. Е. В. Кузнецов, С. М. Дивгуч, Л. А. Бударшиа, Н. И. Авваюва, В. Ф. Куренков, Практикум по химии и физике полимеров, Изд. «Химия», М., 1977, стр. 13.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 610—616 (1982 г.)

УДК 542.252/954

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ (ОБМЕНА) ПРИ КАТИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α , n -
ДИМЕТИЛСТИРОЛА С m -НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

А. А. ДУРГАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 I 1982

Исследована сополимеризация α , n -диметилстирола с m -нитробензальдегидом под действием эфирата трехфтористого бора в хлорбензоле и нитробензоле при 50° . Рассмотрен механизм реакции и определены константы сополимеризации.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 10.

Исследование сополимеризации α -метилстирола (α -МС) с *m*-нитробензальдегидом (*m*-НБА) показало, что ее закономерности резко отличаются от закономерностей сополимеризации стирола с ароматическими альдегидами. В связи с этим интересно было исследовать сополимеризацию *m*-НБА с другим аналогичным мономером— α, β -диметилстиролом (α, β -ДМС). Сополимеризация проведена под действием эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) в хлорбензоле и нитробензоле при 50° (табл. 1, 2 и рис.).

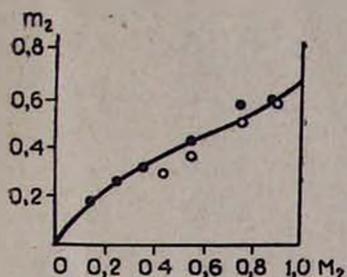


Рис. Зависимость состава сополимера (m_2) от состава исходной смеси (M_2) при сополимеризации α, β -ДМС с *m*-НБА под действием ЭФБ при 50° в нитробензоле (○) и хлорбензоле (●). M_2 — мол. доля *m*-НБА в исходной смеси. m_2 — мол. доля *m*-НБА в сополимере.

Полученные данные показывают, что содержание *m*-НБА в сополимере, как и при сополимеризации с α -МС, может быть больше 50 мол. %. И состав сополимера в отличие от сополимеризации со стиролом [1] почти не зависит от растворителя. Имея в виду, что при сополимеризации α -МС и α, β -ДМС с *m*-НБА идет присоединение молекул *m*-НБА к собственным активным центрам, если им в растущей цепи предшествуют замещенные стирольные единицы, необходимо было рассмотреть механизм этой реакции и влияние некоторых факторов на состав сополимера более подробно. К таким факторам относятся: а) влияние обратимости реакции роста цепи α -МС и α, β -ДМС на состав сополимера и б) влияние реакции замещения на состав сополимера.

Если рассмотреть механизм реакции без учета влияния обратимости и замещения, тогда реакции роста цепи можно выразить следующей схемой:

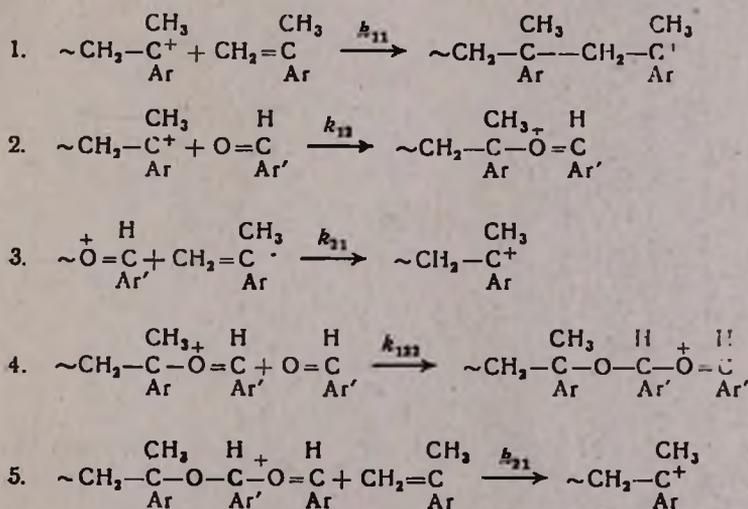


Таблица 1

Сополимеризация *α,β*-ДМС с *м*-НБА (M_2) под действием ЭФБ (0,07 мол. %) при 50° в нитробензоле (на 0,05 моля смеси взято 10 мл нитробензола)

№	Средн. мол. доля <i>м</i> -НБА в исходной смеси, %	Время реакции, мин	Выход, %	Анализ сополимера, %		Средн. мол. доля <i>м</i> -НБА в сополимере по %: N, C	[η] дЛ/г 25° в бензоле
				N	C		
1 (I)	0,89	16	18,6	5,54	68,65	0,58*	0,016
1 (II)	0,89	16	8,6	5,62	67,92	0,59	
2 (I)	0,78	14	33,0	4,48	66,91	0,55	
2 (II)	0,78	14	11,4	—	73,70	0,46	
3 (I)	0,54	12	51,0	3,99	77,62	0,37	
3 (II)	0,54	12	13,8	4,24	78,70	0,36	
4 (I)	0,43	10	52,5	3,70	79,71	0,30	
4 (II)	0,43	10	21,0	—	—	—	
5 (I)	0,22	8	53,5	3,16	81,85	0,27	0,011
5 (II)	0,22	8	23,2	—	82,04	0,22	0,018
6 (I)	0,15	6	23,4	2,18	82,51	0,21	0,018
6 (II)	0,15	6	34,8	—	83,18	0,19	0,025

I — сополимер осажден 80% метанолом, II — сополимер осажден малым количеством воды из декантированного раствора.

* Эквивалентный вес сополимера, рассчитанный по расходу V_{g_2} , равен 192 и 233, а по выделенному NV_{g_2} — 213 и 239.

Таблица 2

Сополимеризация *α,β*-ДМС с *м*-НБА M_2 под действием ЭФБ (0,07 мол. %) при 50° в хлорбензоле (на 0,05 моля смеси взято 10 мл хлорбензола)

№	Средн. мол. доля <i>м</i> -НБА в исходной смеси, M_2	Время реакции, мин	Выход, %	Анализ сополимера, %		Средн. мол. доля <i>м</i> -НБА в сополимере по %: N, C, — m_2
				N	C	
1 (I)	0,14	17	34,0	2,21	82,04	0,21*
1 (II)	0,14	17	17,7	1,82	—	0,17**
2 (I)	0,25	20	61,7	2,79	79,07	0,28
2 (II)	0,25	20	11,5	2,73	80,35	0,26
3 (I)	0,36	21	53,8	3,63	80,72	0,32
3 (II)	0,36	21	17,8	3,26	80,35	0,30
4 (I)	0,55	24	57,5	4,33	74,78	0,43
4 (II)	0,55	24	8,4	4,29	75,34	0,42
5 (I)	0,75	32	8,1	5,70	68,78	0,58
5 (II)	0,75	32	38,0	5,19	68,87	0,57
6 (I)	0,88	35	15,5	5,57	68,23	0,58
6 (II)	0,88	35	1,2	5,66	67,92	0,59

* [η] = 0,017 дЛ/г в бензоле при 25°.

** [η] = 0,018 дЛ/г в бензоле при 25°.

Этой схеме соответствует следующее уравнение состава сополимера [2]:

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

где

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

M_1 — мономер стирол, M_2 — мономер альдегид.

Это уравнение полностью описывает данные сополимеризации α -МС и α, β -ДМС с μ -НБА.

Константы уравнения (1) определены следующим образом: если $S \gg r_2$, $n = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 S$, т. е. n зависит от S , прямолинейно, тангенс угла наклона прямой равен r_1 ; если же $1 \gg r_1 S$ из уравнения (1) получаем $\frac{2n-1}{1-n} \cdot r_2 = S$. Графическим методом для низких значений S определены r_2 и методом подбора кривых уточнены их значения (табл. 3).

Таблица 3

Константы сополимеризации μ -НБА с α -МС и α, β -ДМС, вычисленные по уравнению (1)

Мономер M_1	Температура реакции, °C	Растворитель	r_1	r_2
α -метилстирол	-20	толуол	0,50	1,00
"	25	толуол	0,25	0,40
"	50	нитробензол	0,30	0,30
α, β -диметилстирол	50	хлорбензол	0,60	0,13
"	50	нитробензол	0,60	0,13

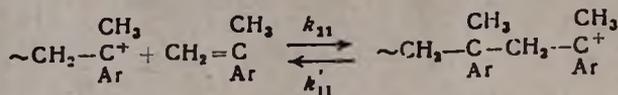
При высоких процентах превращения рассчитаны средние составы исходных смесей и из уравнения (1) определены константы r_1 и r_2 , точность которых проверялась по интегральному уравнению (2).

$$\begin{aligned} \ln \frac{[M_2]}{[M_2^0]} = & \left(2C - \frac{b}{2a} \right) \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4aC}} \times \\ & \times \ln \frac{(2aS + b - \sqrt{b^2 - 4aC})(2aS_0 + b + \sqrt{b^2 - 4aC})}{(2aS + b + \sqrt{b^2 - 4aC})(2aS_0 + b - \sqrt{b^2 - 4aC})} + \\ & + \frac{1}{2a} \ln \frac{aS^2 + bS + C}{aS_0^2 + bS_0 + C} \end{aligned} \quad (2)$$

где $a = r_1 - 1$; $b = r_1 r_2 - 2r_2 + 1$; $r_2 = C$, $[M_1^0]$ и $[M_2]$ — концентрации мономера M_2 в исходной смеси и в момент завершения реакции;

S_0 и S — отношение $\frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}$ и $\frac{[M_1]}{[M_2]}$.

При определении констант не учтена обратимость реакции роста цепи винилового мономера. При учете обратимости первая реакция схемы обр-та: ратима:



Если имеет место квазистационарность активных центров и мономер расходуется в основном на реакции роста цепи, то получается следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_2' + S)(r_1 S + 1)}{2r_2' + S} - \frac{r_1 S (r_2' + S) \cdot \rho_{11} r_1 [M_2]}{(2r_2' + S) \left[\rho_{11} \frac{r_1 (1 - \alpha)}{[M_2]} + r_1 S + 1 \right]} \quad (3)$$

где

$$\rho_{11} = \frac{k_{11}'}{k_{11}}, \quad \alpha = \frac{A \pm \sqrt{A^2 - 4r_1^2 \cdot \rho_{11} [M_1]}}{2\rho_{11} \cdot r_1}$$

Принимая во внимание уравнение (3) и значения $\Delta H = 37,8 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta S = 120,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$, известные в литературе для α -МС [4, 5], можно рассчитать влияние обратимости реакции роста α -МС на состав сополимера. Из вышеприведенных данных следует, что при 50° для α -МС $\rho_{11} = 1$. Конечно, значения ΔH и ΔS зависят от среды, однако эти изменения малы и для приблизительной оценки значения ρ_{11} не имеют существенного значения. Рассчитанные значения m_2 с учетом реакции обратимости и без нее ($\rho_{11} = 0$) показывают, что это влияние мало (табл. 4).

Таблица 4

Влияние обратимости реакции ρ_{11} на состав сополимера m_2 ,
рассчитанное по уравнению (3)

M_1 , моль/л	M_2 , моль/л	$m_2 (r_1=0,6; r_2=0,13)$		$m_2 (r_1=0,3; r_2=0,3)$	
		$\rho_{11}=0$	$\rho_{11}=1$	$\rho_{11}=0$	$\rho_{11}=1$
2	2	0,41	0,43	0,49	0,49
1	1	0,41	0,44	—	—
0,5	0,5	0,41	0,46	0,49	0,50
2,63	0,67	0,23	0,27	0,33	0,35
1,3	0,33	0,23	0,29	0,33	0,37

Вследствие некоторого влияния реакции обратимости на состав сополимера при 50° и низкого молекулярного веса полученных сополимеров (табл. 1 и 2) значения констант r_1 и r_2 (табл. 3) необходимо принимать в качестве приблизительных.

Рассмотрение уравнения (3), когда $S \rightarrow 0$, показывает, что обратимость реакции роста цепи мономера M_1 не влияет на максимальное содержание мономера M_2 в сополимере.

Теоретическое рассмотрение влияния реакции замещения концевых НБА единиц активного центра на состав сополимера, когда НБА присоединяется к собственному активному центру, если его концевой единице предшествует α -МС или α, η -ДМС единица, показывает, что протекание этой реакции сильно влияет на состав сополимера [3], уменьшая количество НБА в сополимере, чего не наблюдается при сополимеризации m -НБА с α -МС и α, η -ДМС.

Суммируя, можно заключить, что, действительно, при сополимеризации α -МС и α, η -ДМС с m -НБА замещение практически не протекает, вследствие чего закономерности сополимеризации резко отличаются от закономерностей сополимеризации стирола с m -НБА и другими альдегидами. Это в свою очередь подтверждает, что своеобразные закономерности, наблюдаемые при сополимеризации стирола с ароматическими альдегидами, вероятно, являются следствием реакции замещения (обмена) концевых альдегидных единиц активного центра другими молекулами.

Экспериментальная часть

α, η -ДМС получен из диметил- n -толилкарбинола аналогично получению 2-хлорстирола [6], высушен над хлористым кальцием и подвергнут фракционной перегонке в вакууме в атмосфере азота. Для опыта использован свежеперегнаный в атмосфере азота α, η -ДМС, предварительно высушенный над безводным сульфатом кальция (т. кип. $44^\circ/3$ мм). Чистота проверена на газо-жидкостном хроматографе.

Очистка и сушка m -НБА, нитробензола, хлорбензола и ЭФБ проведены по [1, 7]. Сополимеризация и очистка полученных сополимеров проведены по [8]. Определены характеристические вязкости сополимеров на вискозиметре Уббелюде [9] и двойные связи методом бромирования [10].

ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ (ՓՈՒՅԱՆԱԿՄԱՆ) ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ: α, η -ԴԻՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈԼԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ Վ-ՆԻՏՐՈՐԵՆՉԱԼԴԵԶԻՎԻ ԶԵՏ

Ա. Չ. ԴՈՒՐԿԱՐՏԱՆ և Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵՋՅԱՆ

Ուսումնասիրված է α, η -դիմեթիլստիրոլի համապոլիմերումը վ-նիտրոբենզալդեհիդի հետ բորֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ 50° -ում նիտրոբենզոլում և քլորբենզոլում: Գտնված է, որ վ-նիտրոբենզալդեհիդը կարող է միանալ իր ալտիվ կենտրոնին, եթե նրա ծայրային միավորին նախորդում է α, η -դիմեթիլստիրոլային միավոր:

Որոշված են վ-նիտրոբենզալդեհիդի հետ α -մեթիլ- և α, η -դիմեթիլստիրոլների համապոլիմերման հաստատունները և գտնված է, որ α -մեթիլ- և α, η -դիմեթիլստիրոլների աճի ուսկցիաների դարձելիության ազդեցությունը համապոլիմերների բաղադրության վրա տվյալ պայմաններում փոքր է:

SUBSTITUTION (EXCHANGE) REACTIONS DURING THE
CATIONIC COPOLYMERIZATION.
THE COPOLYMERIZATION OF α, p -DIMETHYLSTYRENE
WITH m -NITROBENZALDEHYDE

A. A. DURGARIAN and Zh. N. TERLEMEZIAN

The copolymerization of α, p -dimethylstyrene with m -nitrobenzaldehyde in the presence of $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ at 50°C in nitrobenzene and chlorobenzene has been studied.

It has been found that the solvent has no influence upon the composition of the copolymer.

The copolymerization reaction mechanism of α -methyl and α, p -dimethylstyrenes with m -nitrobenzaldehyde has been discussed. The copolymerization constants have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, ВМС, А13, 1755 (1971).
2. А. А. Дургарян, ВМС, Б9, 182 (1967).
3. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, ВМС, Б22, 250 (1980).
4. S. Vywater, J. Polymer Sci., 26, 259 (1957).
5. M. Izu, K. F. O'Driscoll, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1687 (1970).
6. L. A. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1295 (1944).
7. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 26, 429 (1973).
8. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 35, 509 (1982).
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 303.
10. С. Вайбель. Идентификация органических соединений, ИЛ, М., 1957, стр. 287.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 616—622 (1982 г.)

УДК 543.544.25/45

РАЗДЕЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ
 C_{10} — C_{16} , C_{17} — C_{20} И СООТВЕТСТВУЮЩИХ СВОБОДНЫХ
КИСЛОТ МЕТОДОМ ГАЗО-АДСОРБЦИОННОЙ И
ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Р. С. МИРЗОЯН, В. П. КУКОЛЕВ, В. Е. БАДАЛЯН,
Р. А. ПЕТРОСЯН, А. Л. МКРТЧЯН и Д. Г. ДОЛУНЦ

Ереванское отделение ОНПО «Пластполимер»

Поступило 20 V 1980

Показано, что на носителях хромосорб Р и цветохром-1К происходит разрешимое разделение сложных метиловых эфиров кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} . Лучшее разделение имеет место при использовании цветохрома-1К. На носителях хроматон N-AW и цветохром-1К происходит удовлетворительное разделение смесей монокарбоновых кислот C_{10} — C_{16} и C_{17} — C_{20} .

Рис. 2, табл. 4, библиограф. ссылок 12.

Ранее [1,2] были изучены некоторые хроматографические характеристики цветохрома с целью применения в газовой хроматографии. В