

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА
В СЛУЧАЕ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ

Ф. Тюдэй, Т. Бережных, Б. Турчани

Для кинетической характеристики ингибиторов радикальной полимеризации можно использовать и стехиометрический коэффициент, который по определению равен числу макрорадикалов, дезактивированных одной молекулой ингибитора. Однако в литературе вопрос об определении стехиометрического коэффициента, как ни странно, почти не освещен.

В случае ингибиторов, которые дают более или менее хорошо определяемый период ингибиции, стехиометрический коэффициент легко можно определить с помощью простой зависимости:

$$t_i = \mu z_0 / W_1, \quad (1)$$

где t_i — длина периода ингибиции, z_0 — начальная концентрация ингибитора, W_1 — скорость инициирования и μ — стехиометрический коэффициент. В литературе лишь в работах Бартлета и Квarta [1, 2] мы нашли данные относительно стехиометрического коэффициента. Согласно их измерениям, проведенным с винилацетатом, для случая изомерных динитробензолов $\mu = 2$, а в случае тринитробензола, где две нитрогруппы расходятся в процессе реакции, $\mu = 4$; стехиометрический коэффициент для дурохинона равен единице. Мы недавно определили стехиометрический коэффициент для ряда замещенных тринитробензолов при полимеризации стирола [3, 4]. Согласно нашим измерениям, его величина, в зависимости от заместителя, изменяется между 2,7 и 3,8. Вместе с этим, мы указали на то обстоятельство, что эти неожиданные величины не могут быть истолкованы привычными тривиальными химическими представлениями.

В случае замедлителей, когда периода ингибиции не наблюдается, уравнение (1) не может быть применено. С принципиальной точки зрения казалось интересным исследовать следующее: существует ли качественное различие, в этом отношении, между ингибиторами и замедлителями, т. е. можно ли истолковать величину стехиометрического коэффициента в случае замедлителей с точки зрения обычных химических представлений. Так как в имеющейся в нашем распоряжении литературе мы не нашли решения этого вопроса, то мы попытались выработать кинетический метод для определения стехиометрического коэффициента замедлителей.

Кинетическая часть

Кинетика полимеризации в присутствии замедлителя, для случая двухступенчатого ингибиции, может быть описана следующей системой кинетических уравнений [5]

$$-\frac{dm}{dt} = k_2 mr + k_6 um \quad (2)$$

$$-\frac{dz}{dt} = k_6 z r \quad (3)$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha k_6 z r - k_6 m y - k'_5 y r = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dr}{dt} = W_1 + k_6 m y - \alpha k_6 z r - k'_5 y r - k_4 r^2 = 0, \quad (5)$$

где m , z , r , y — концентрации мономера, замедлителя, макрорадикала и радикала, образующегося из замедлителя, соответственно; k_2 , k_4 ... — константы скорости соответствующих элементарных реакций [5, 6], α — фактор вероятности, указывающий на то, какая доля образующихся из замедлителя промежуточных радикалов ведет себя как ингибитор. Для концентраций радикалов R' и Y' применим принцип Боденштейна [5]. (Нужно отметить, что многоступенчатое ингибирирование описывается аналогичной системой дифференциальных уравнений.)

Вместо общего случая, который характеризуется уравнениями (2—5), исследуем сначала, с целью упрощения, тот особый случай, когда $k_6 = 0$, т. е. случай, когда не нужно принимать во внимание регенерацию цепи. Тогда:

$$-\frac{dm}{dt} = k_2 m r, \quad (6)$$

$$-\frac{dz}{dt} = k_6 z r, \quad (7)$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha k_6 z r - k'_5 y r = 0, \quad (8)$$

$$\frac{dr}{dt} = W_1 - \alpha k_6 z r - k'_5 y r - k_4 r^2 = 0. \quad (9)$$

Решая вместе уравнения (8) и (9), приходим к следующему алгебраическому выражению:

$$W_1 - 2\alpha k_6 z r - k_4 r^2 = 0, \quad (10)$$

при сравнении которого с привычным написанием (5)

$$W_1 - \mu k_6 z r - k_4 r^2 = 0, \quad (11)$$

можно установить, что

$$\mu = 2\alpha \quad (12)$$

Следовательно, стехиометрический коэффициент равен удвоенной величине введенного ранее фактора вероятности (двухступенчатое ингибирирование).

Для расчета стехиометрического коэффициента исходим из его определения: $\mu = \text{число дезактивированных радикалов}/\text{число израсходованных молекул замедлителя}$:

$$\mu = \Delta r / \Delta z. \quad (13)$$

Число молекул замедлителя, израсходованных в процессе реакции, можно определить непосредственным измерением концентрации замедлителя. Для этого, естественно, необходим подходящий аналитический метод.

Следующей задачей является определение числа радикалов, которые, реагируя с замедлителем, дезактивируются в течение интервала времени от 0 до t . Это количество можно дать следующим интегралом:

$$\Delta r = 2 \int_0^t k'_5 y r dt. \quad (14)$$

Эта зависимость подтверждается следующим образом: истинное ингибирование протекает по реакции



скорость которой равна $k'_5 yr$. Но при переходе одной молекулы замедлителя в конечный продукт ингибирования (в случае двухступенчатого ингибирования) ей приходится прореагировать с двумя макрорадикалами и поэтому в уравнении (14) фигурирует фактор 2. (Легко можно видеть, что если бы в расчете использовали удвоенную скорость $k_5 z r$, то тогда пришли бы к тривиальному значению $\mu = 2$.)

Поскольку из уравнений (8) и (9)

$$2k'_5 yr = W_1 - k_4 r^2, \quad (16)$$

то искомый интеграл:

$$\Delta r = \int_0^t (W_1 - k_4 r^2) dt. \quad (17)$$

Если введем относительную концентрацию макрорадикалов:

$$r_{\text{rel}} = r/r_0, \quad (18)$$

где r_0 — стационарная концентрация макрорадикалов в системе, не содержащей замедлителя, и примем во внимание, что в таких условиях

$$k_4 r_0^2 = W_1, \quad (19)$$

тогда уравнение (17) можно написать следующим образом:

$$\Delta r = \int_0^t W_1 (1 - r_{\text{rel}}^2) dt. \quad (20)$$

Если в процессе реакции скорость инициирования не изменяется, или меняется очень незначительно (например, в инициированной полимеризации, когда концентрацию инициатора можно принять постоянной), т. е. $W_1 = \text{const}$, то тогда

$$\Delta r = W_1 \int_0^t (1 - r_{\text{rel}}^2) dt. \quad (21)$$

В уравнение (21), используя зависимость (6), вместо r_{rel} можно подставить относительную скорость полимеризации в присутствии замедлителя, если принять во внимание, что

$$-\frac{dm}{dt} = k_2 m r \equiv W \quad (22)$$

или же в случае системы, не содержащей замедлителя,

$$-\frac{dm}{dt} = k_2 m r_0 \equiv W_0. \quad (23)$$

Относительная скорость полимеризации в присутствии замедлителя (W_{rel}), которую очень точно можно измерять экспериментально, равна:

$$W_{\text{rel}} = \frac{W}{W_0} = \frac{r}{r_0}. \quad (24)$$

Следовательно, для концентрации макрорадикалов, дезактивированных

в реакции с замедлителем, получаем следующую зависимость:

$$\Delta r = W_1 t - W_1 \int_0^t W_{\text{rel}}^2 dt. \quad (25)$$

Фигурирующий в уравнении интеграл не решается в общем виде. Однако в подходящих для измерения опытных условиях W_{rel} можно принимать постоянной, и тогда:

$$\Delta r = W_1 t (1 - W_{\text{rel}}^2). \quad (26)$$

Если W_{rel} непостоянна, но в то же время изменение ее не очень значительно, то тогда не сделаем большой ошибки, если вместо W_{rel} будем вести расчет с его средней величиной (\bar{W}_{rel}):

$$\Delta r = W_1 t (1 - \bar{W}_{\text{rel}}^2). \quad (27)$$

В том случае, когда $W_{\text{rel}} \ll 0,2$, уравнение (25) можно написать в следующем простом виде:

$$\Delta r \approx W_1 t, \quad (28)$$

причем полученная ошибка в этом случае будет меньше 4% [1]. В этом случае замедлитель практически дезактивирует каждый макрорадикал, и поэтому бимолекулярным обрывом можно пренебречь.

На основании вышесказанного получаем следующее выражение для стехиометрического коэффициента:

$$\mu = \frac{W_1}{z_0 - z} \left(t - \int_0^t W_{\text{rel}}^2 dt \right). \quad (29)$$

Каждая из величин этого уравнения может быть получена опытным путем. Фигурирующий в уравнении интеграл, как мы указывали, решается просто. Если $W_{\text{rel}} < 0,2$, то из уравнения (29) получим следующую зависимость:

$$\mu = \frac{W_1}{\Delta z} \cdot t, \quad (30)$$

которая аналогична уравнению (1).

Значительно сложнее решение вопроса тогда, когда имеет место регенерация цепи. Это встречается очень часто в случае более реакционноспособных мономеров и, следовательно, проблема заслуживает внимания. В этом случае величина стехиометрического коэффициента, определенная опытным путем, в отличие от предыдущего случая, является функцией концентрации замедлителя.

Так как решение уравнений (4) и (5) приводит, как уже было показано, к уравнению (16), то и в этом случае:

$$\Delta r = \int_0^t 2k_b' y r dt = \int_0^t (W_1 - k_4 r^2) dt. \quad (31)$$

Если длина кинетической цепи достаточно большая, тогда можно пренебречь концентрацией мономера, расходуемой в процессе регенерации радикалов Y , по сравнению с концентрацией мономера, расходующейся в процессе роста цепи [7]; тогда уравнение (2) опять-таки упрощается:

$$-\frac{dm}{dt} \cong k_2 mr. \quad (32)$$

Следовательно, уравнение (24) и в дальнейшем можно принимать дейст-

вительным. Отсюда следует, что уравнение для стехиометрического коэффициента (29) в данном случае формально не меняется:

$$\mu_z = \frac{W_1}{z_0 - z} \left(t - \int_0^t W_{\text{rel}}^2 dt \right). \quad (33)$$

Индекс z вводится для того, чтобы показать, что в данном случае экспериментально определяемое значение стехиометрического коэффициента зависит от концентрации замедлителя. Хотя уравнения (29) и (33) формально одинаковы, существенно то обстоятельство, что в случае регенерации цепи концентрация замедлителя понижается быстрее [8], и поэтому следует считаться со следующим неравенством:

$$\mu_z \leq \mu. \quad (34)$$

С другой стороны, скорость регенерации цепи падает с уменьшением концентрации замедлителя так, что в предельном случае должно выполняться равенство:

$$\lim_{z \rightarrow 0} \mu_z = \mu. \quad (35)$$

Для того чтобы доказать правильность этих уравнений, мы можем исходить из кинетического уравнения расхода ингибитора (8), которое в случае любого значения μ и $W_{\text{rel}} < 0,2$, имеет следующий вид:

$$I(z) = I(z_0) - \frac{W_1 ct}{4\mu}, \quad (36)$$

где

$$I(z) \equiv \sqrt{1 + cz} - 1 + \log 2 \frac{\sqrt{1 + cz} - 1}{cz} \quad (37)$$

и

$$c = \frac{4k_b m_0 \mu k_s}{|W_1 k_b|}. \quad (38)$$

Так как уравнение (37) является трансцендентным и поэтому неудобным, то разложим его в ряд. Тогда уравнение (36), с небольшими преобразованиями, можно дать в следующем виде:

$$z - \frac{c}{8} z^2 + \frac{c^2}{24} z^3 - \dots = z_0 - \frac{c}{8} z_0^2 + \frac{c^2}{24} z_0^3 - \dots - \frac{W_1 t}{\mu}. \quad (39)$$

Перегруппировкой уравнения и простым преобразованием членов $z_0^n - z^n$ получаем следующую зависимость для фигурирующей в уравнении (33) разности $z_0 - z$:

$$z_0 - z = \frac{W_1 t}{\mu} \left(1 - \frac{c}{8} (z_0 + z) + \frac{c^2}{24} (z_0^2 + z_0 z + z^2) - \dots \right)^{-1}. \quad (40)$$

Следовательно, измеряемый опытным путем стехиометрический коэффициент равен:

$$\mu_z = \mu \left(1 - \frac{c}{8} (z_0 + z) + \frac{c^2}{24} (z_0^2 + z_0 z + z^2) - \dots \right). \quad (41)$$

Используя это выражение, легко можно доказать правильность зависимостей (34) и (35), а также и следующей предельной величины:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \mu_z = \mu. \quad (42)$$

Следовательно, если скорость регенерации цепи стремится к нулю, то стехиометрический коэффициент становится независимым от концентра-

ции замедлителя; это полностью согласуется с предыдущим расчетом. Согласно уравнению (41) величину μ можно определить опытным путем экстраполяцией зависимости $\mu_z = f(z_0, z)$ к $z = 0$, $z_0 = 0$.

Для определения стехиометрического коэффициента дифференцированием уравнения (13) можно дать и следующую дифференциальную формулировку:

μ = скорость дезактивирования радикалов / скорость расхода ингибитора.

$$\mu = \frac{2k'_5 yr}{k_5 z r} \quad (43)$$

В случае регенерации цепи из уравнения (4):

$$k_5 z r = \frac{1}{\alpha} (k'_5 yr + k_6 m y). \quad (44)$$

Из совместного решения этих двух уравнений:

$$\mu_z = 2\alpha \frac{k'_5 yr}{k'_5 yr + k_6 m y} = \mu \frac{1}{1 + \frac{k_6 m}{k'_5 r}}. \quad (45)$$

Уравнением (45) удобнее пользоваться в следующей форме:

$$\frac{1}{\mu_z} = \frac{1}{\mu} \left(1 + \frac{k_6 m}{k'_5 r} \right) \approx \frac{1}{\mu} \left(1 + \frac{k_6 m_0}{k'_5 r_0} \right) \quad (46)$$

или же с подстановкой уравнения (24):

$$\frac{1}{\mu_z} = \frac{1}{\mu} \left(1 + \frac{k_6 m_0}{k'_5 r_0} W_{rel}^{-1} \right) \quad (47)$$

Фигурирующая в уравнении константа $k_6 m_0 / k'_5 r_0$, с использованием двух постоянных упрощенного уравнения Кайса [6, 7], может быть написана в следующем виде:

$$\frac{1}{\mu_z} = \frac{1}{\mu} (1 + \gamma \beta W_{rel}^{-1}), \quad (48)$$

где

$$\gamma = \frac{k_6 k_4}{\alpha k_5 k'_5} \cdot \frac{m_0}{V x_0} \quad (49)$$

отрезок по уравнению Кайса, и

$$\beta = \frac{\mu k_5}{2 \sqrt{2k_1 f k_4}} = \frac{\alpha k_5}{\sqrt{2k_1 + k_4}} \quad (50)$$

котангенс угла наклона.

Следовательно, μ — стехиометрический коэффициент, характеризующий замедлитель и независимый от концентрации, может быть получен экстраполяцией функции $1/\mu_z = f(W_{rel}^{-1})$, построенной из опытных данных, к $W_{rel}^{-1} = 0$. Правильность экстраполяции легко может быть проверена, потому что величины факторов β и γ , фигурирующие в тангенсе угла наклона, можно определить обычными кинетическими измерениями.

С помощью уравнения (48) из величины μ_z , определенной из одной концентрации замедлителя, можно рассчитать μ . С этой целью уравнение

ние (48) удобнее написать в следующем виде:

$$\mu = \mu_z (1 + \gamma \beta W_{\text{rel}}^{-1}). \quad (51)$$

Суммируя, можно установить, что для определения стехиометрического коэффициента в случае замедлителей нам необходимы следующие данные: 1) скорость образования макрорадикалов (W_1), 2) зависимость $W_{\text{rel}} = f(t)$ и 3) зависимость $z = f(t)$. Первую величину можно определить измерениями кинетики ингибирования в присутствии стабильных свободных радикалов, вторую — дилатометрическими измерениями кинетики полимеризации и, наконец, третью — использованием подходящего аналитического метода.

Экспериментальная часть

Измерения кинетики полимеризации мы проводили обычным методом [3, 6]; дилатометры, содержащие стирол, инициатор (динитрил азоизомасляной кислоты) и замедлитель освобождали от кислорода, запаивали и нагревали в термостате при 50°. Подобным же образом были приготовлены пробы, в которых определяли концентрацию замедлителя.

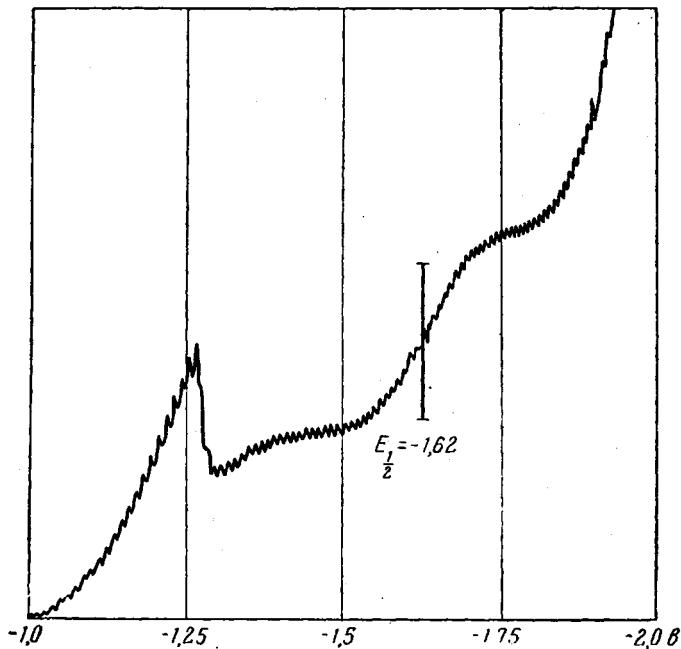


Рис. 1. Полярограмма антрацена в реакционной смеси

Очистка мономера и инициатора описана нами в сообщении [3]. Антрацен очищали трехкратной перекристаллизацией из смеси этиловый спирт — бензол. Очищенный таким образом антрацен имел голубую флуоресценцию, а это указывает на то, что продукт не содержал высших гомологов; т. пл. 217°.

Определение концентрации замедлителя. Концентрацию ароматического углеводорода в полимеризационной смеси обычными аналитическими методами определить нельзя, потому что образующийся полимер делает невозможным отделение замедлителя. Сделанные нами предварительные опыты показали, что полярография

спектрофотометрия являются в этом случае подходящими аналитическими методами.

Полярографические измерения. Известно, что поликлинические ароматические углеводороды можно восстанавливать полярографически. Наибольшее количество данных относительно этого мы нашли в работе Бергмана [10]; в наших опытах пришлось немного отступить от его методики.

Измерения мы проводили на регистрирующем полярографе отечественного производства (Орион, КГС). Потенциалы относили к ртутному аноду. В качестве растворителя использовали смесь безводных метанола и бензола в отношении 1 : 1, которая содержала в качестве основного электролита 1,25% тетраэтиламмониййодида. К 10 мл вышеуказанной смеси добавляли 1 мл полимеризационной смеси. Эти пробы перед измерением освобождали от кислорода пропусканием чистого азота, насыщенного метанолом и бензолом. В этих условиях антрацен дает хорошо воспроизводимую ступень, потенциал полуволны которой $E_{1/2} = -1,62$ в. Нужно также заметить, что используемое в качестве инициатора азосоединение и стирол тоже дают полярографические ступени. Первое наблюдается в виде выраженного максимума у $-1,25$ в, последний начинается у $-1,85$ в. Как видно из рис. 1, последние не мешают возможности определения ступени для антрацена.

Спектрофотометрические измерения. Исследуемое ароматическое соединение сильно абсорбирует в ультрафиолетовой области спектра, следовательно, его концентрацию можно определять фотометрическим методом. Мы проводили измерения на спектрофотометре СФ-4. Полимеризационную смесь, в нужных случаях, разбавляли в 100—200 раз стиролом, в два приема.

Инициатор и мономер тоже абсорбирует в ультрафиолетовой области. В области более коротких волн стирол практически непрозрачен, поэтому измерения концентраций замедлителя нужно проводить близко к видимой области. Хотя абсорбционная кривая инициатора тоже размещается в этой области, но вследствие его малого коэффициента экстинции не дает систематических ошибок. На рис. 2 показаны абсорбционные кривые, полученные при комнатной температуре, для стирольных растворов динитрила азоизомасляной кислоты и антрацена. Антрацен определяли у 3800 Å.

Величины концентраций, полученные спектрофотометрически или полярографически, изображали в зависимости от времени полимеризации. Измеренные точки дают хорошую прямую, из которой мы определили скорость уменьшения концентрации замедлителя: $\Delta z/\Delta t$.

Используемые в сообщении единицы — моль/л и мин.

Опытные данные и их обсуждение

Как было уже сказано в кинетической части, для расчета стехиометрического коэффициента нам необходимо знать три величины. Константу скорости инициирования мы определили ранее с помощью стабильных

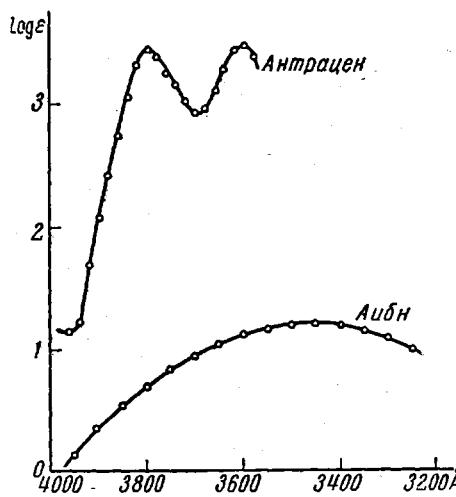


Рис. 2. Молярный коэффициент экстинкции антрацена и азо-бис-изобутиронитрила в близкой ультрафиолетовой области спектра

свободных радикалов [9]; ее значение — $2k_1f = 1,75 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹. Для определения скорости полимеризации в присутствии замедлителя нами проведены дилатометрические измерения. Данные кинетических измерений, проведенных с антраценом, представлены в табл. 1. В этих опытах начальная концентрация инициатора $x_0 = 1,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Скорость полимеризации определяли из кинетических кривых, часть из которых представлена на рис. 3.

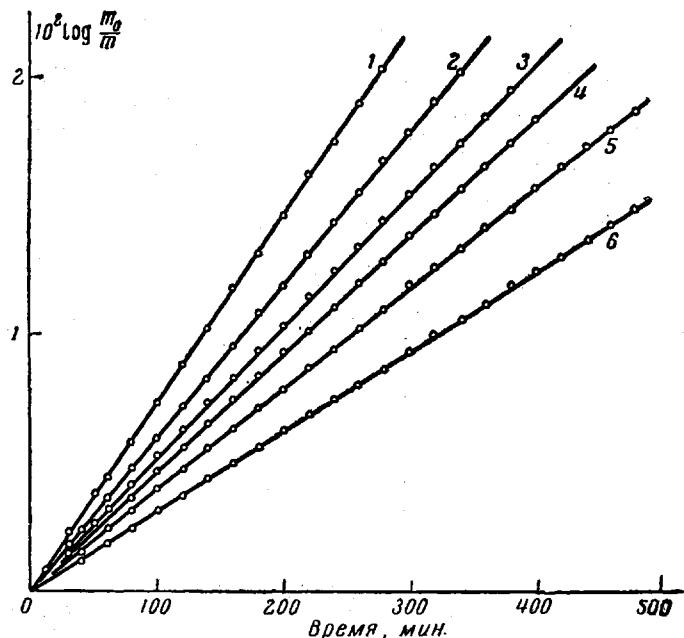


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии различных концентраций антрацена.

На рис. даны номера опытов, представленных в табл. 1.

Как можно видеть из табл. 1, ϕ_0 не является линейной функцией от $z_0/\sqrt{x_0}$. Это однозначно указывает на то, что наряду с процессом замедления имеет место регенерация цепи; поэтому для кинетической оценки

Таблица 1

Стирол—антрацен, 50°
($W_0 = 9,37 \cdot 10^{-5}$)

Опыт №	$\frac{z_0}{\sqrt{x_0}} \cdot 10$	W_{rel}	ϕ_0	$\frac{W_{rel}}{\phi_0} \cdot \frac{z_0}{\sqrt{x_0}}$	Опыт №	$\frac{z_0}{\sqrt{x_0}} \cdot 10$	W_{rel}	ϕ_0	$\frac{W_{rel}}{\phi_0} \cdot \frac{z_0}{\sqrt{x_0}}$
1	0,882	0,771	0,263	0,259	6	5,129	0,361	1,204	0,154
2	1,683	0,627	0,484	0,217	7	6,073	0,328	1,380	0,139
3	2,520	0,539	0,658	0,206	8	6,778	0,316	1,423	0,150
4	3,222	0,475	0,815	0,188	9	7,950	0,263	1,771	0,133
5	4,129	0,412	1,008	0,169					

необходимо использовать уравнение Кайса [7], точнее, использовать это уравнение в измененном и упрощенном виде [6]. Последнее можно написать так

$$\frac{W_{rel}}{\phi_0} \frac{z_0}{\sqrt{x_0}} = \frac{1}{\beta} W_{rel} + \gamma, \quad (52)$$

где

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{W_{\text{rel}}} - W_{\text{rel}} \right). \quad (53)$$

Рассчитав из опытных данных величину $\frac{W_{\text{rel}}}{\Phi_0} \cdot \frac{z_0}{\sqrt{x_0}}$ и построив её в зависимости от W_{rel} , мы получили, как показано на рис. 4, хорошую прямую, которая подтверждает правильность механизма реакции.

Из прямой можно определить величину отрезка и тангенс угла наклона. Хотя отрезок оси является функцией концентрации инициатора, все же его можно использовать для расчета новой постоянной, содержащей константы скорости элементарных реакций

$$\frac{k_6 k_4}{k_2 k_5} = \gamma \beta \frac{2k_1 f}{K} \frac{\sqrt{x_0}}{m_0}, \quad (54)$$

где

$$K = k_2 \sqrt{\frac{2k_1 f}{k_4}}. \quad (55)$$

Определенные таким путем величины постоянных β и $\frac{k_6 k_4}{k_2 k_5}$ в системе стирол—антрацен имеют следующие значения:

$$\beta = 3,9; \quad \frac{k_6 k_4}{k_2 k_5} = 2,9 \cdot 10^{-4}.$$

Изменение концентрации инициатора во времени определяли, как описано в экспериментальной части, спектрофотометрически или полярографически. Используя скорость уменьшения концентрации замедлителя ($\Delta z / \Delta t$), а также соответствующие кинетические данные (W_1 , W_{rel}) и основываясь на уравнении (33) с принятием во внимание зависимости (26), мы рассчитали опытную величину стехиометрического коэффициента. Из последнего, согласно уравнению Кайса, с использованием величин β и γ , мы рассчитали истинную величину стехиометрического коэффициента μ . Использованные данные и рассчитанные величины представлены в табл. 2.

Таблица 2
Антрацен, 50°

$\bar{x} \cdot 10^4$	$z_0 \cdot 10^4$	W_{rel}	$\frac{\Delta z}{\Delta t} \cdot 10^4$	μ_z	$\gamma \cdot 10^4$	μ	Метод
1,870	2,122	0,649	5,66	0,335	5,23	0,44	Фотометрия
2,058	4,363	0,458	8,09	0,352	5,01	0,50	То же
2,238	2,397	0,576	6,62	0,395	4,78	0,52	Полярография

Среднее: 0,49

Постоянство рассчитанных величин μ , как видно из табл. 2, с учетом экспериментальных ошибок можно считать удовлетворительным и это подтверждает правильность разработанного метода определения.

Следовательно, значение стехиометрического коэффициента и в случае антрацена не является четным целым числом, т. е. элементарными химическими рассуждениями величину μ , в случае замедлителей, объяснить невозможно, так же как и стехиометрический коэффициент типичных

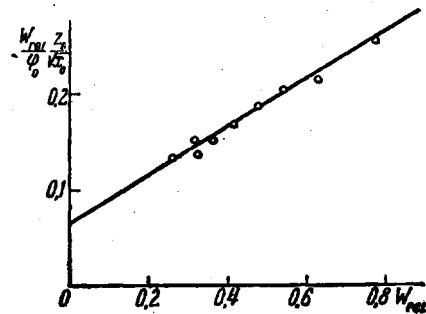


Рис. 4. Зависимость $W_{\text{rel}}/\Phi_0 \cdot z_0/x_0$ от W_{rel} в случае антрацена.

ингибиторов [3, 4, 11, 12]. Итак, и в этом отношении нет разницы между ингибиторами и замедлителями. К более полному объяснению этих неожиданных значений стехиометрического коэффициента мы вернемся позже и покажем, что это связано с небольшом распределением энергий промежуточных радикалов, образующихся из ингибитора.

Выражаем благодарность Добо Янош за предоставление спектрофотометра, а также Фюлён Ибоя и Вари Марии за оказанную помощь в экспериментальной работе.

Выводы

Разработан метод определения стехиометрического коэффициента в случае замедлителей. Для применения этого метода необходимо знать кинетику полимеризации в присутствии замедлителя и кинетику расходования замедлителя. Было исследовано простое замедление, а также случай, когда имеет место регенерация цепи. Показано, что для второго случая определенный опытным путем стехиометрический коэффициент является функцией концентрации замедлителя. Выведено уравнение, с помощью которого, зная кинетику полимеризации в присутствии замедлителя, можно определить истинную величину стехиометрического коэффициента из данных одного измерения. Экспериментально определен стехиометрический коэффициент для антрацена при инициированной полимеризации стирола. В связи с этим было установлено, что стехиометрический коэффициент в случае замедлителей, так же как и ингибиторов, не является тривиальной величиной; следовательно, и в этом отношении нет качественного различия между ингибиторами и замедлителями.

Центральный научно-исследовательский
институт химии АН Венгрии
Будапешт

Поступила в редакцию
28 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. P. D. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1051, 1950.
2. P. D. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3969, 1952.
3. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, No 5, 13, 1961.
4. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, No 5, 29, 1961.
5. F. Tüdös, N. I. Smirnow, Acta Chim. Hung., 15, 389, 401, 1958.
6. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, 7, 15, 1962.
7. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
8. F. Tüdös, N. I. Smirnow, Acta Chim. Hung., 15, 409, 1958.
9. F. Tüdös, T. Bereznich, M. Azori, Acta Chim. Hung., 24, 91, 1960.
10. I. Bergmann, Trans. Faraday Soc., 50, 829, 1954.
11. F. Tüdös, L. Simándi, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, 7, 55, 1962.
12. F. Tüdös, L. Simándi, MTA KKKI Közleményei, 7, 29, 1962.

KINETICS OF INHIBITION OF RADICAL POLYMERIZATION. VIII. DETERMINATION OF THE STOICHIOMETRIC COEFFICIENT IN THE CASE OF RETARDERS

F. Tüdös, T. Bereznich, B. Turchani

Summary

A method has been developed for determining of the stoichiometric coefficient in the case of retarders. For its application one must know the polymerization kinetics in the presence of the retarder and the rate of consumption of the latter. Both simple retardation and the case when chain regeneration takes place were investigated. For the second case the experimentally determined stoichiometric coefficient was shown to be a function of the retarder concentration. An equation was derived with the aid of which the true value of the stoichiometric coefficient from data of a single measurement can be determined, provided the polymerization kinetics in the presence of the retarder are known. An experimental determination was made of the stoichiometric coefficient for anthracene in the initiated polymerization of styrene. It was found that the stoichiometric coefficient in the case of a retarder as in the case of inhibitors is not a trivial quantity and in this aspect also there is no difference between retarders and inhibitors.