

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

IV. ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ МОНО- И ДИНИТРОБЕНЗОЛА
НА ИНИЦИРОВАННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА*Ф. Тюдэш, И. Кенде, М. Азори*

В наших предыдущих исследованиях [1, 2], проведенных с ароматическими тринитросоединениями, мы установили особенности кинетики ингибиравания полимеризации в присутствии соединений этого типа. Были выведены уравнения скорости ингибиравания полимеризации и расходования ингибитора, определен стехиометрический коэффициент этих соединений и показано, что его величина, в зависимости от заместителей, меняется в пределах от 2,7 до 3,8. На основании данных, полученных при исследовании в присутствии тринитробензола и его производных, мы предложили, возможный в этом случае, механизм ингибиравания, с помощью которого можно объяснить полученные опытные данные.

В настоящем сообщении приводятся результаты наших исследований с производными моно- и динитробензола, проведенных с целью более глубокого изучения влияния заместителей и выяснения зависимости регенерации цепи от полярных факторов.

Экспериментальная часть

Измерения кинетики полимеризации проводили описанным ранее дилатометрическим методом [1]. В качестве мономера применяли стирол, а инициатора — динитрил азоизомасляной кислоты. Все опыты проводили при 50°. Применяемые в качестве замедлителей нитросоединения были получены следующим путем. Нитробензол (I) — продукт ч. д. а. очищали многократной дистилляцией, n_D^{20} 1,5529. *n*-Нитротолуол (II) — продукт ч. д. а. очищали двукратной перекристаллизацией из этилового спирта, т. пл. 51—51,5°. *n*-Нитрохлорбензол (III) — продукт ч. д. а. дважды перекристаллизовывали из спирта, т. пл. 83,2°. *n*-Нитроанизол (IV) был получен путем обработки *n*-нитрофенола диметилсульфатом [3]. Полученный продукт дважды перекристаллизовывали из этилового спирта, т. пл. 53°. Этиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты (V) получали, исходя из *n*-нитробензойной кислоты через *n*-нитробензоилхлорид [4], т. пл. 56,5°. *o*-Динитробензол (VI) синтезировали так же, как *n*-динитробензол, т. пл. 115—115,5°. *m*-Динитробензол (VII) — продукт ч. д. а. очищали перекристаллизацией из спирта, т. пл. 89,5—90°. *n*-Динитробензол (VIII) получали из *n*-нитроанилина по описанному в литературе способу [5]. Перекристаллизовывали сначала из ледяной уксусной кислоты, затем из спирта; т. пл. 169—170°. *o*-Нитротолуол (IX) — продукт ч. д. а. очищали многократной дистилляцией, n_D^{20} 1,5474. 2,4-Динитротолуол (X) — продукт ч. д. а. дважды перекристаллизовывали из метанола, т. пл. 70—70,5°.

Результаты опытов и их обсуждение

Ароматические моно- и динитросоединения ведут себя, с кинетической точки зрения, несколько иначе по сравнению с тринитросоединениями. В случае последних полимеризация после периода ингибиравания, зависящего от концентрации ингибитора, достигает стационарной скорости, по величине немного меньшей скорости процесса в отсутствие ингибитора. По сравнению с этим полимеризация в присутствии моно- и динитросоединений с самого начала идет с постоянной стационарной скоростью. Эта скоп-

рость уменьшается с повышением концентрации замедлителя. Следовательно, в первом случае речь идет о более или менее выраженному ингибиовании, а во втором — о замедлении. Проведенные нами исследования показали, что все моно- и динитросоединения ведут себя как типичные замедлители. Этот эффект хорошо можно видеть на рис. 1, где представлены величины $\log \frac{m_0}{m}$, измеренные в присутствии этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты, в зависимости от времени.

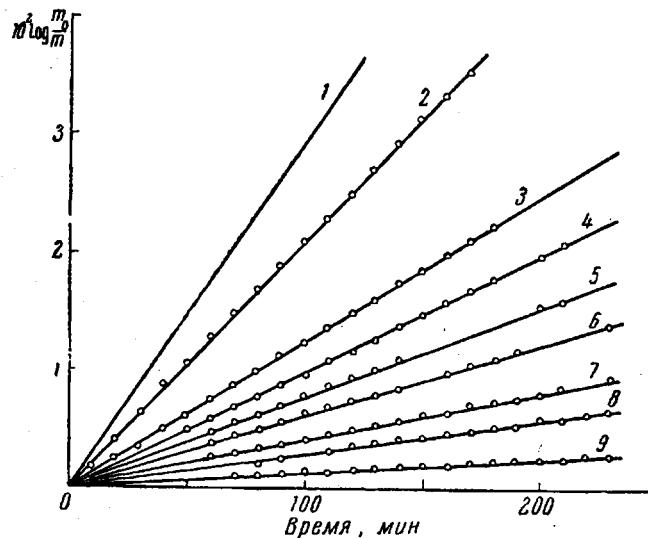


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в присутствии этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты при различных концентрациях последней:

1 — 0; 2 — $1,01 \cdot 10^{-3}$; 3 — $3,76 \cdot 10^{-3}$; 4 — $5,32 \cdot 10^{-3}$; 5 — $1,12 \cdot 10^{-2}$; 6 — $1,75 \cdot 10^{-2}$; 7 — $2,58 \cdot 10^{-2}$; 8 — $3,95 \cdot 10^{-2}$; 9 — $6,24 \cdot 10^{-2}$; концентрация инициатора $x_0 = 0,121$ моль/л

Кайс [6] и Багдасарьян [7] при общем кинетическом анализе процесса замедления поступают так, что в принятую схему, содержащую пять элементарных реакций, вводят еще две элементарные реакции и выводят соответствующие кинетические уравнения. Согласно их предположениям, промежуточный радикал, образующийся при реакции молекулы замедлителя с макрорадикалом, реагирует не только с макрорадикалом, но может реагировать также и с молекулой мономера, продолжая таким образом полимеризационную цепь. Багдасарьян удачно назвал этот процесс регенерацией цепи. Вторым, принятым во внимание, процессом является бимолекулярный обрыв радикалов замедлителя. Исходя из такой схемы, можно вывести уравнение четвертой степени в неявной форме.

Результаты проведенных до сих пор исследований, а также ряд химических соображений указывают на то, что взаимным обрывом радикалов замедлителя можно пренебречь, из чего следует, что указанное уравнение переходит в уравнение третьей степени. Результаты наших многочисленных исследований позволяют сделать заключение, что из радикалов, образующихся в ходе реакции присоединения ингибитора и макрорадикала, только одна часть принимает участие в дальнейшей реакции ингибиования; другая же часть, реагируя с мономером, переходит обратно в радикал типа R' . Для самого общего случая, когда стехиометрический коэффициент может иметь любое значение, казалось целесообразным введение некоторого фактора вероятности α , который показывает, какая доля образующихся из замедлителя радикалов принимает участие в ингибиовании, т. е. дезактивирует макрорадикалы; с другой стороны, величина $(1 - \alpha)$ показывает ту долю радикалов, которые, реагируя с мономером,

переходят в радикал типа R'. К более глубокому объяснению вероятности α мы вернемся в последующих сообщениях, здесь же отметим только то, что величина α , согласно нашим исследованиям, независит от концентраций ингибитора, инициатора и т. п., а также и от температуры.

В общем случае n -ступенчатого ингибирования, обозначая отдельные промежуточные продукты через y_1, y_2, \dots, y_{n-1} , можно написать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dr}{dt} = w_1 + k_6 my_1 - \alpha k_5 zr - k_{5,1} y_1 r - \dots - k_{5,n-1} y_{n-1} r - k_4 r^2 \quad (1)$$

$$\frac{dy_1}{dt} = \alpha k_5 zr - k_6 my_1 - k_{5,1} y_1 r \quad (2)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_{5,1} y_1 r - k_{5,2} y_2 r \quad (3)$$

.

.

.

$$\frac{dy_{n-1}}{dt} = k_{5,n-2} y_{n-2} r - k_{5,n-1} y_{n-1} r \quad (4)$$

где: w_1 — скорость инициирования, k_4 — константа скорости бимолекулярного обрыва, k_5 — константа скорости реакции присоединения ингибитора к макрорадикалу, $k_{5,i}$ — константа скорости реакции макрорадикала с y_i радикалом, k_6 — константа скорости регенерации цепи, m, z, r, y_i — концентрации мономера, ингибитора, макрорадикала и i -того промежуточного продукта, соответственно. Для того чтобы к этой системе уравнений можно было бы применить принцип Боденштейна, необходимо чтобы соблюдалось следующее неравенство: $k_{5,i+1} \ll k_{5,i}$.

С помощью химических рассуждений можно показать, что такое неравенство соблюдается только частично. В стадиях реакций, обозначенных нечетным порядковым номером, всегда образуется промежуточный продукт — радикал, для которого является бесспорно справедливым вышеуказанное неравенство. В то же время в стадиях, обозначенных четным порядковым номером, образующимся промежуточным продуктом всегда является молекула.

Далее, в общем случае нельзя предположить, что один молекулярный промежуточный продукт будет реагировать быстрее, чем предыдущий радикал; следовательно, в таком случае мы должны считаться с неравенством $k_{5,i-1} > k_{5,i}$ (i -четное число). Исходя из наших более ранних расчетов [8], проведенных для случая двухступенчатого ингибирования, можно заключить, что для приближенного применения принципа Боденштейна является достаточным выполнение неравенства $k_{5,i} \gg k_5$. (Поскольку в противном случае кинетика процесса в некоторой степени отличалась бы от кинетики одноступенчатого ингибирования; с другой стороны, таких отклонений в наших исследованиях, проведенных с тринитросоединениями, мы не наблюдали [1, 2].) Нитросоединения в ходе ингибирования переходят в нитрозосоединения [9, 10]; согласно нашим предварительным опытам реакционная способность нитрозосоединений на несколько порядков больше реакционной способности нитросоединений, следовательно $k_{5,2} \gg k_5$.

С учетом высказанного приблизительно можно применить принцип Боденштейна к этой системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{dr}{dt} = 0, \quad \frac{dy_i}{dt} = 0. \quad (5)$$

Таким образом, получаем следующие выражения для концентрации отдельных промежуточных продуктов:

$$y_1 = \frac{k_5 z r}{k_6 m + k_{5,1} r} \quad (6)$$

$$y_2 = \frac{k_{5,1}}{k_{5,2}} y_1 \quad (7)$$

$$\vdots$$

$$y_{n-1} = \frac{k_{5,n-2}}{k_{5,n-1}} y_{n-2} \frac{k_{5,1}}{k_{5,n-1}} y_1. \quad (8)$$

Из совместного решения уравнений (1) и (2) приходим к следующей зависимости:

$$\frac{dr}{dt} + \frac{dy_1}{dt} = w_1 - 2k_{5,1}y_1r - k_{5,2}y_2r - \dots - k_{5,n-1}y_{n-1}r - k_4r^2 = 0. \quad (9)$$

Уравнение (9), при подстановлении в него концентраций промежуточных продуктов из уравнений (7) . . . (8), можно привести к следующему виду:

$$w_1 - nk_{5,1}y_1r - k_4r^2 = 0. \quad (10)$$

Подставляя в полученное уравнение выражение $-k_{5,1}y_1r = k_6my_1 - ak_5zr$, из уравнения (6) получаем следующую зависимость:

$$w_1 + nk_6my_1 - nak_5zr - k_4r^2 = 0. \quad (11)$$

Из этого выражения видно, что с введением фактора вероятности α константа скорости k_5 увеличивается на фактор αn (следовательно, стехиометрический коэффициент (опытный) равен $\mu = na$), константа же скорости регенерации цепи увеличивается на фактор n . Множитель n при k_6 указывает, собственно говоря, на то, что при регенерации одного радикала y_1 в радикал R' , n радикалов избегают обрыва.

Принимая во внимание обозначения в наших предыдущих сообщениях, а также коэффициенты уравнения (11), упрощенное уравнение Кайса [6] для случая любого значения стехиометрического коэффициента ($\mu = na$) можно дать в следующем виде:

$$\frac{w_{\text{rel}}}{\varphi_0} \frac{z_0}{\sqrt{x_0}} = \frac{1}{\beta} w_{\text{rel}} + \gamma, \quad (12)$$

где

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} \{w_{\text{rel}}^{-1} - w_{\text{rel}}\} \quad (13)$$

и

$$\beta = \frac{\mu k_5}{2 \sqrt{2k_1 f k_4}}. \quad (14)$$

и наконец:

$$\gamma = \frac{k_6 k_4}{k_5 k_{5,1}} \frac{m_0}{\sqrt{x_0}}. \quad (15)$$

При изображении $w_{\text{rel}} z_0 / \varphi_0 \sqrt{x_0} = f(w_{\text{rel}})$, согласно уравнению (12), из наклона определяется k_5/k_2 , т. е. относительная активность ингибитора, а из отрезка на ординате — константа скорости регенерации цепи. Следует отметить, что эти две определяемые константы очень чувствительны к ошибкам опыта и поэтому в большинстве случаев для достижения нужной точности определения необходимо брать 10—12 различных концентраций. Фактор регенерации цепи и в этом случае определяется с достаточно большой ошибкой.

Относительную реакционную способность замедлителей мы определяли с помощью уравнения (12). На рис. 2 представлены данные для этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты, рассчитанные согласно уравнению (12). Величина k_5/k_2 в данном случае равна 3,36.

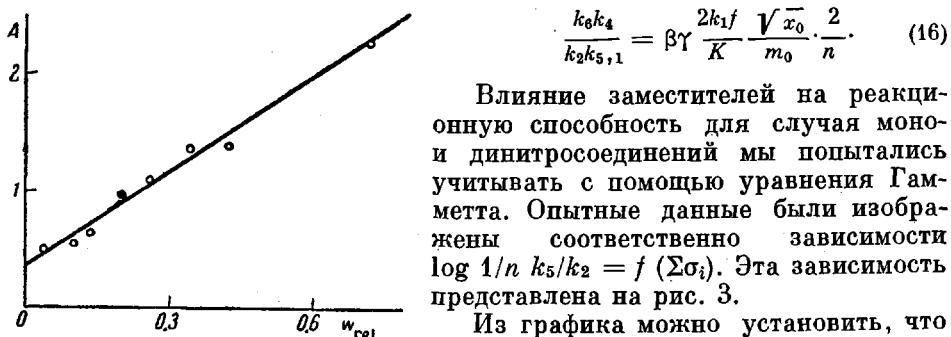
Следует отметить, что для расчета k_5/k_2 необходимо знать величину μ . В настоящих измерениях мы не определяли эту величину. С другой стороны, согласно проведенным нами исследованиям с производными три-нитробензола, величина μ , с уменьшением электроноакцепторного влияния заместителей быстро стремится к 4. Например, в случае пикрамида мы получили величину $\mu = 3,78 \pm 0,2$. С полным правом можем полагать, что у производных моно- и динитробензола $\mu \sim 4$ (т. е. $n = 4$ и $\alpha = 1$).

Подобным же образом определяли k_5/k_2 в случае других соединений. В таблице представлены сводные данные для исследованных ингибиторов.

Сводные данные для исследованных ингибиторов

| Наименование соединения | Номер | k_5/k_2 | $\frac{1}{n} k_6 k_{2/2}$ | $10^4 \frac{k'_2 k_4}{k_2 k_{5,1}}$ | $\Sigma \sigma_i$ |
|--|-------|-----------|---------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| Нитробензол | I | 0,326 | 0,326 | 12,7 | 0 |
| <i>o</i> -Нитротолуол | IX | 0,055 | 0,055 | $-0,170 \pm 0,02$ | |
| <i>n</i> -Нитротолуол | II | 0,203 | 0,203 | $-0,170 \pm 0,02$ | |
| <i>n</i> -Нитрохлорбензол | III | 0,364 | 0,364 | $0,227 \pm 0,02$ | |
| <i>n</i> -Нитроанизол | IV | 0,035 | 0,035 | $-0,268 \pm 0,02$ | |
| Этиловый эфир <i>n</i> -нитробензойной кислоты | V | 1,68 | 1,68 | 4,98 | $0,450 \pm 0,1$ |
| <i>o</i> -Динитробензол | VI | 2,82 | 1,41 | $0,778 \pm 0,02$ | |
| <i>m</i> -Динитробензол | VII | 5,17 | 2,59 | $0,710 \pm 0,02$ | |
| <i>p</i> -Динитробензол | VIII | 13,52 | 6,76 | $1,04 \pm 0,1$ | |
| 2,4-Динитротолуол | X | 1,543 | 0,771 | $0,54 \pm 0,04$ | |

В третьей графе таблицы даны величины k_5/k_2 , в четвертой — относительная активность ингибитора, отнесенная к одной нитрогруппе (т. е. величина k_5/k_2 , разделенная на число нитрогрупп); в пятой графе представлены величины $k_6 k_4 / k_2 k_{5,1}$, рассчитанные из отрезка ординаты; в шестой — алгебраическая сумма констант Гамметта заместителей; в качестве основного соединения был принят нитробензол. Выражение $k_6 k_4 / k_2 k_{5,1}$ может быть рассчитано по следующему уравнению:



Влияние заместителей на реакционную способность для случая моно- и динитросоединений мы попытались учитывать с помощью уравнения Гамметта. Опытные данные были изображены соответственно зависимости $\log 1/n k_5/k_2 = f(\Sigma \sigma_i)$. Эта зависимость представлена на рис. 3.

Из графика можно установить, что влияние заместителей в достаточной степени хорошо описывается с помощью правила Гамметта. Следует отметить, что ширина прямоугольников, описанных вокруг экспериментальных точек, показывает возможную ошибку констант Гамметта, высота же равняется максимальной ошибке величин k_5/k_2 . В случае *n*-динитробензола для группы NO_2 , находящейся в *пара*-положении, использовали величину $\sigma = 1,04$, а не 0,772, рассчитанную термодинамическим путем. Поскольку здесь речь идет о радикальной полимеризации, то в некоторых случаях можно ожидать отклонения в константах Гамметта,

Рис. 2. Зависимость $\frac{w_{\text{rel}}}{\Phi_0} \frac{z_0}{\sqrt{x^0}}$ (A) от w_{rel}

технологических точек, показывает возможную ошибку констант Гамметта, высота же равняется максимальной ошибке величин k_5/k_2 . В случае *n*-динитробензола для группы NO_2 , находящейся в *пара*-положении, использовали величину $\sigma = 1,04$, а не 0,772, рассчитанную термодинамическим путем. Поскольку здесь речь идет о радикальной полимеризации, то в некоторых случаях можно ожидать отклонения в константах Гамметта,

как мы на это указывали ранее [2]. Из опытов Бартлетта и Квартса, проведенных с винилацетатом, для группы NO_2 , находящейся в *пара*-положении, мы получили величину $\sigma = 1,06$ [11, 12], а из наших данных следует значение $\sigma = 1,02$; мы использовали среднюю величину, равную 1,04. В данном случае речь идет, по-видимому, о том, что между двумя нитрогруппами существует не только полярное влияние, но и взаимное влияние конъюгации, и поэтому π -электронная система ароматического ядра в некоторой степени деформируется в сторону хиноидальной структуры [18]. В связи с этим вопросом см. [19]. Для констант Гамметта других заместителей мы использовали данные Мэк-Даниэля и Броуна [13].

На основании графика величина σ равна 1,3, следовательно, реакция «нитросоединение + полистирольный радикал» более чувствительна к влиянию полярных факторов, чем реакция «метилакрилатный или винилацетатный радикал + нитросоединение» (в двух последних случаях $\sigma = 0,75$ и 0,8 [14, 15]). Этот факт, вероятно, можно приписать тому, что в ходе реакции отрицательно заряженные атомы кислорода карбоксильной группы пространственно приближаются к атомам кислорода нитрогруппы, например, в случае метилакрилата:

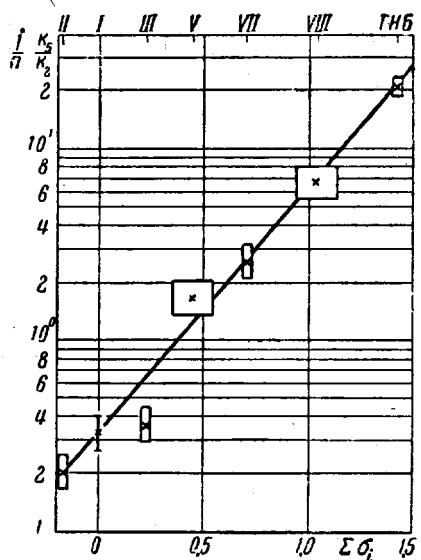
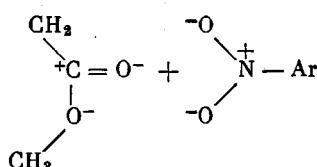


Рис. 3. Зависимость реакционной способности от констант Гамметта. Римские цифры соответствуют соединениям, помещенным в таблице



При сближении этих двух групп имеет место электростатическое отталкивание. Подобное отталкивание тем сильнее, чем больше эффективный заряд атомов кислорода нитрогруппы. С другой стороны, последний возрастает с увеличением влияния электроноакцепторных заместителей. Электроноакцепторные заместители существенно увеличивают реакционную способность нитрогруппы, однако увеличивающееся электростатическое отталкивание частично компенсирует это возрастание. Следовательно, можно понять, что реакционная способность в случае метилакрилата и винилацетата, с увеличением электроноакцепторного влияния, повышается более медленными темпами, чем в случае стирола, где не нужно считаться с подобным эффектом отталкивания.

Используя уравнение Гамметта, можно сравнивать данные об активности ингибитора в случае одинаковых замедлителей, но различных мономеров. Сокращением уравнения Гамметта для случая двух различных мономеров приходим к следующей зависимости:

$$\log \frac{1}{n} k_5/k_2 [\text{MA}] = \frac{\rho_{\text{MA}}}{\rho_{\text{ст}}} \log \frac{1}{n} k_5/k_2 [\text{ст}]. \quad (17)$$

С помощью этого уравнения мы сравнили данные Багдасарьяна для метилакрилата с данными, полученными нами в настоящем исследовании и с более ранними данными [1, 2] (см. рис. 4).

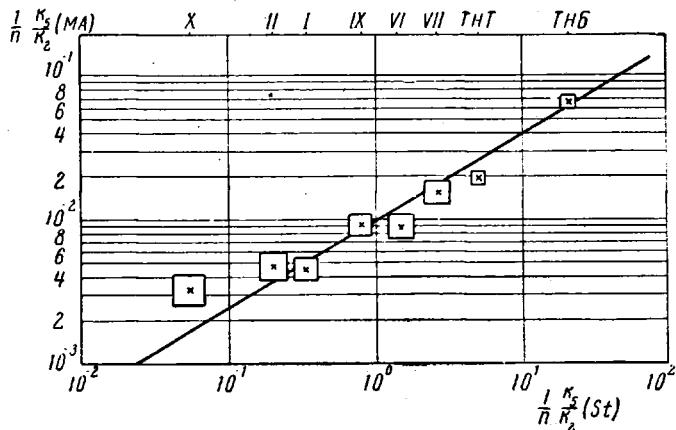


Рис. 4. Изображение данных о реакционной способности, согласно уравнению (15), для случая стирола и метилакрилата.

Соединения см. в таблице

Можно также ожидать, что полярные заместители оказывают влияние и на константу регенерации цепи. Поэтому отношения, содержащие k_6 , мы приводим в зависимости от констант Гамметта. Зависимость $\log(k_6 k_4 / k_2 k_{5,1}) = f(\Sigma\sigma_i)$ представлена на рис. 5.

Из графика видно, что правило Гамметта, несмотря на значительный разброс экспериментальных данных, можно принять действительным внутри одного двойного фактора (граница возможной ошибки обозначена пунктирной линией). Величина тангенса угла наклона $\sigma \approx -0.9$. Следовательно, если при ингибиции электроноакцепторные заместители увеличивают относительную реакционную способность, то в случае регенерации цепи наблюдается обратная тенденция.

Эти факты хорошо согласуются с правилом, установленным для свободно-радикальных реакций, которое Багдасарьян, для случая мономеров, формулирует в своих ранних работах следующим образом: «Наиболее активные мономеры дают наименее активные радикалы» [16]. Позднее Воеводский дал более общую формулировку: «Чем активнее исходные вещества, вступающие в радикальную реакцию данного типа, т. е. чем легче идет реакция, тем менее активными получаются конечные продукты» [17].

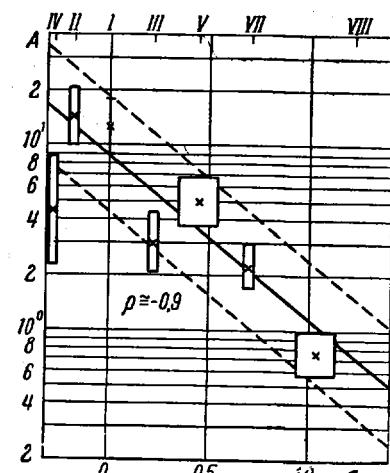


Рис. 5. Зависимость $\log(k_6 k_4 / k_2 k_{5,1})$ (A) от σ

В действительности, реакционная способность исходных нитросоединений возрастает с увеличением электроноакцепторного влияния (в случае $k_6\sigma > 0$); следовательно, реакционная способность радикала, образующегося из нитросоединения, в этом направлении должна падать. Это влияние сказывается, вероятно, на величине k_6 . Энергия активации регенерации цепи должна быть по крайней мере такой же, как энергия активации роста цепи, т. е. $E_6 \geq 6 - 10$

ккал/моль (более полных данных по этому вопросу не имеется). Следовательно, изменение энергии активации оказывает существенное влияние на величину этой константы. С другой стороны, энергия активации константы $k_{5,1}$ предположительно равна нулю, так как для реакции двух радикалов вообще нет надобности в активации. Отсюда можно предположить, что заместители не изменяют или очень незначительно изменяют величину $k_{5,1}$. Окончательно решить это можно только путем непосредственного измерения концентрации промежуточного радикала (например, с помощью ЭПР), потому что с помощью макрокинетических измерений нельзя расчленить отношение $k_6/k_{5,1}$.

Выводы

Ароматические моно- и динитросоединения ведут себя как типичные замедлители в инициированной полимеризации стирола. Принимая во внимание наши ранние исследования, мы модифицировали основные кинетические зависимости полимеризации в присутствии замедлителей. С помощью измененных кинетических уравнений мы определили константы относительной реакционной способности и регенерации цепи; влияние заместителей в обоих случаях учитывали, используя уравнение Гамметта. Из этой зависимости выяснилось, что электроноакцепторные заместители повышают относительную реакционную способность, а в случае регенерации цепи наблюдается обратная тенденция. Эти результаты были сравнены с данными, полученными при исследованиях с применением других мономеров, и дано возможное объяснение изменению величины σ .

В заключение благодарим Шюмеги Ласло, Жадон Белане, Диосеги Агнеш и Фюлён Эдит за оказанную помощь в проведении экспериментальной части данной работы.

Центральный научно-исследовательский институт
химии АН Венгрии, Будапешт Поступила в редакцию
28 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Tüdös, I. Kende, M. Azogi, MTA KKKI Közleményei, 5, 13, 1959.
J. Polymer Sci., в печати.
2. F. Tüdös, I. Kende, M. Azogi, MTA KKKI Közleményei, 5, 29, 1959.
J. Polymer Sci., в печати.
3. A. T. Vogel, A Text-Book of Practical Organic Chemistry Logmans, Green and Co., London, 1958, p. 640.
4. Там же, pp. 653, 750.
5. Синтезы органических препаратов, т. II, Изд. ин. лит., 1949, стр. 227.
6. L. J. Kiese, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
7. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2614, 1958.
8. F. Tüdös, N. I. Szmirnow, Acta Chim. Hung., 15, 400, 1958.
9. W. P. Notgrass, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4239, 1959.
10. N. Inamoto, O. Simamura, J. Organ. Chem., 23, 408, 1959.
11. P. D. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1051, 1950.
12. P. D. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3969, 1952.
13. D. H. McDaniel, H. C. Brown, J. Organ. Chem., 23, 420, 1958.
14. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2663, 1958.
15. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
16. Х. С. Багдасарьян, в сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.-Л., 1949, стр. 343.
17. В. В. Воловский, в сб. Проблемы механизма органических реакций. Изд. АН УССР, Киев, 1954, стр. 61.
18. М. С. Нюмен, Пространственные эффекты в органической химии. Изд. ин. лит., 1960, стр. 578.
19. H. H. Jaffe, Chem. Revs., 53, 191, 1953.

KINETICS OF INHIBITION OF RADICAL POLYMERIZATION. IV. EFFECT
OF MONO- AND DINITROBENZENE DERIVATIVES
ON THE INDUCED POLYMERIZATION OF STYRENE

F. Tüdös, I. Kende, M. Azori

S u m m a r y

Aromatic mono-and dinitro compounds behave like typical inhibitors in the induced polymerization of styrene. We have modified the basic kinetic equations for the polymerization of styrene, taking into account our earlier studies. With the aid of the modified equations we determined the relative reactivity and chain propagation constants. The effect of the substituents for both cases were compared with Hammett's equation. The correlation found showed that electron acceptors augment the relative reactivity, whereas there is an opposite tendency in the case of chain propagation. The results compared with those from other monomers permitted an explanation to be advanced of the changes in the ρ -values.