

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

V. ВЛИЯНИЕ *n*-БЕНЗОХИНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
НА ИНИЦИИРОВАННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА*Ф. Тюдёш, Л. Шиманди*

Можно сказать, что ни один из типов соединений не исследовался так подробно по своему влиянию на свободнорадикальную полимеризацию и на другие радикальные реакции, как хиноны. Первые количественные кинетические исследования были проведены Фордом [1] и затем Голдфингером с сотрудниками [2]. В обзорной статье Бовея и Колтгоффа [3] подведены итоги всем ранним многочисленным исследованиям по кинетике и механизму ингибиции полимеризации. Но, несмотря на многочисленные исследования, окончательных выводов из них можно было сделать очень мало. Одна из причин этого заключается в том, что выбор термополимеризации стирола в качестве модельной реакции был не слишком удачен, так как еще до сих пор оспариваются некоторые вопросы механизма этой реакции.

Так, например, по Майо [4,5] реакция инициирования — trimолекулярная реакция, а по новым исследованиям Кирхнера [6] она бимолекулярна. Работы Хайта и Бартлетта [7] опять-таки говорят в пользу выводов Майо. Помимо этого, в условиях этой реакции может протекать также и димеризация мономера, и образующийся димер типа Дилса — Алдера тоже может реагировать с ингибитором. В ранних исследованиях механизма ингибиции часто использовали экстремально большие концентрации ингибитора, и поэтому их результаты вряд ли можно отнести к полимеризации [3]. Часто и методика измерений не была пригодной для получения точных кинетических данных.

Поскольку скорость инициирования не известна с достаточной точностью, то из этих данных нельзя было рассчитать стехиометрический коэффициент ингибиторов. В этой связи нужно упомянуть исследования Кохена [8], который на примере полимеризации, инициированной перекисью бензоила, установил, что одна молекула бензохинона обрывает две кинетические цепи.

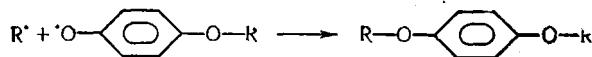
Бикел и Уотерс [9], исследуя взаимодействие хинонов с 2-циан-2-пропил-радикалами, показали, что основными продуктами этой реакции являются моно- и диэфиры гидрохинона. По более поздним исследованиям Гинграса и Уотерса [10] хинонимиды и диимиды реагируют аналогичным образом. Результаты этих исследований однозначно указывают на то, что атака происходит по атому кислорода, а не на ядро.

Бевингтон и сотрудники [11] с помощью меченого бензохинона определили число молекул ингибитора, встроенных в одну полимерную цепь, в случае инициированной полимеризации стирола. Этими авторами было найдено, что полимер, образующийся после периода ингибиции, не содержит хинона, а в низкомолекулярном полимере, образующемся в период ингибиции, хинон встроен по эфирной связи. В определенных условиях эту связь можно гидролизовать, и, таким образом, активность полимера может быть существенно снижена. Полимерная молекула, об-

разующаяся в период ингибиования, содержала 1,7–1,85 молекул хинона (измерения затрудняет то обстоятельство, что низкомолекулярный полимер нельзя высадить полностью, так как при переосаждении теряются фракции самого низкого молекулярного веса). Этот результат указывает на то, что хинон в некоторой мере сополимеризуется со стиролом. Подобные результаты были получены и в случае метилметакрилата [12]. Для механизма реакции ингибиования была принята следующая схема: на первой стадии макрорадикал присоединяется к молекуле хинона и образуется семихинонный радикал [13, 14].



который, реагируя с другим радикалом, дает стабильный конечный продукт



В связи с исследованиями кинетики реакций между полимерными радикалами и хинонами необходимо остановиться на обширных работах Брейтенбаха с сотрудниками [15-17]. Этими авторами было установлено, что логарифм реакционной способности бензохинона и его метилзамещенных линейно зависит от их окислительно-восстановительных потенциалов в случае полимеризации стирола [15, 16]. Подобная закономерность наблюдалась и в случае метилметакрилата [17]. По исследованиям же Бартлетта с сотрудниками [18] эта зависимость ни в случае стирола, ни в случае аллилацетата не подчиняется линейному закону.

Шварц с сотрудниками [19] подробно исследовали реакцию метильного радикала с бензо- и нафтохинонами и установили, что метильное средство, в первую очередь, зависит от стерических факторов. Отсюда был сделан вывод, что взаимодействие происходит не по атому кислорода, а по связи $C=C$.

Что касается стехиометрического коэффициента реакции ингибиования, то, кроме работ Кохена [8], только в статье Бартлетта и Квarta [20] можно найти одно значение этого коэффициента. По данным этих авторов стехиометрический коэффициент дурохинона равен 1. Отсюда был сделан вывод, что образующийся семихинонныи радикал настолько малореакционноспособен, что не в состоянии реагировать дальше с макрорадикалом. Это объяснение кажется нам маловероятным, так как по исследованиям тех же авторов поливинилацетатные радикалы реагируют даже с такими стабильными радикалами, как дифенилпикрилгидразил.

Экспериментальная часть

Методика исследований в общих чертах была та же, что и в предыдущих работах [21]. Полимеризацию проводили в блоке без растворителя и степень конверсии определяли дилатометрическим способом. Измерения вели в дилатометрах объемом 20—40 мл, а в случае более реакционноспособных хинонов для повышения точности измерений использовали дилатометры емкостью 200 мл. (Последние в таблицах обозначены значком *). В этих опытах точность измерений степени конверсии равнялась $\pm 0,003\%$. Подробности измерений описаны нами ранее [22].

В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты. Бензокинон (БХ) был той же степени чистоты, что и раньше [23]. Толухинон (ТХ) получали окислением *o*-толуидина; конечный продукт отделяли экстрагированием хлороформом и эфиром и очищали двойным сублимированием; т. пл. 67–68°. *o*-Ксилохинон (*o*-ХХ) был получен по методу Эмерсона [24] из *o*-ксилидина и очищен сублимированием; т. пл. 56–57°. *n*-Ксилохинон (*n*-ХХ) получали из *n*-ксилидина методом, аналогичным получению толухинона; т. пл. 124–125°. Триметил-*n*-бензохинон (ТМХ) получали по методу Смита из псевдокумола [33] через 4-аминотриметилфенол. Вследствие низкой температуры плавления ТМХ его трудно очищать. В связи с этим как для очист-

ки, так и для реакции мы использовали его кристаллический комплекс с пиреном (отношение компонентов 1 : 1, т. пл. 106°); в растворе этот комплекс практически полностью диссоциирует на компоненты. Пирен же в таких концентрациях, как нами было показано, не оказывает влияния на полимеризацию стирола. Метоксихинон (МОХ) синтезировали из ванилина по прописи Хаэндена [25]. Перекристаллизовали из смеси четыреххлористого углерода с ацетоном (3 : 1 по объему); т. пл. 143—144°. Для полученияmonoхлор-*n*-бензохинона (ХХ) через раствор *n*-бензохинона пропускали хлористый водород; образующийся хлоргидрохинон очищали вакуумной перегонкой. Очищенное вещество окисляли бихроматом калия и конечный продукт дважды перекристаллизовывали из смеси метанола с петролейным эфиром (1 : 1 по объему); т. пл. 55°.

В данном сообщении использовали следующие единицы — моль/л и мин.

Кинетическая часть

Для оценки данных кинетических измерений использовали зависимости, выведенные ранее [26]. Как уже нами было показано, между кажущейся продолжительностью периода ингибиования, определяемой из дилатометрических измерений, и действительной продолжительностью периода ингибиования существует следующая зависимость:

$$t' = t_i F^*(\varphi_0), \quad (1)$$

откуда, зная значения величин φ_0 и $F^*(\varphi_0)$, можно рассчитать значения t_i . Длительность периода ингибиования в свою очередь связана с опытными параметрами следующей зависимостью:

$$t_i = \frac{\mu z_0}{2k_1 f \bar{x}}, \quad (2)$$

где μ — стехиометрический коэффициент ингибитора, $2k_1 f$ — константа скорости инициирования, z_0 — начальная концентрация ингибитора, \bar{x} — интегральная средняя концентрация инициатора за время периода ингибиования [22]. Таким образом, зная величину $2k_1 f$, которая равна $1,75 \cdot 10^{-4}$ мин.⁻¹ [27], можно рассчитать значение μ .

Для оценки относительной реакционной способности ингибитора использовали величину k_5/k_2 , где k_2 — константа скорости роста цепи и k_5 — константа скорости реакции ингибитора с макрорадикалом. Отношение k_5/k_2 может быть рассчитано по следующему уравнению [20]:

$$\log \frac{m_0}{m} = \frac{k_2}{k_5} \log \frac{z_0}{z}. \quad (3)$$

Величину отношения z_0/z обычно вычисляли по следующему приближенному уравнению:

$$\frac{z_0}{z} = \left(1 - \frac{t}{t_i} \right)^{-1} \quad (4)$$

В случае слабых ингибиторов (*n*-КХ, *o*-КХ и ТМХ) более точные результаты дает следующая приближенная формула [22]:

$$\frac{z_0}{z} = \frac{2\varphi_0}{\tau + \sqrt{1 + \tau^2}}, \quad (5)$$

где

$$\tau = \varphi_0 \left(1 - \frac{t}{t_i} \right) - \frac{1}{4\varphi_0}. \quad (6)$$

Константу K , характеризующую стационарную скорость полимеризации, рассчитывали из стационарного участка кинетических кривых обычным способом:

$$K = \frac{1}{\sqrt{x_i}} \cdot \frac{d}{dt} \log \frac{m_0}{m}. \quad (7)$$

Обозначения величин везде соответствуют ранее использованным [26].

Кинетические измерения

В настоящем сообщении обсуждается влияние семи ингибиторов на инициированную полимеризацию стирола. Все измерения проводили при 50°.

Кинетические кривые ингибирования всех изученных хинонов имеют ход, характерный для одноступенчатого ингибирования. Скорость полимеризации по истечении периода ингибирования достигает «нормальной»

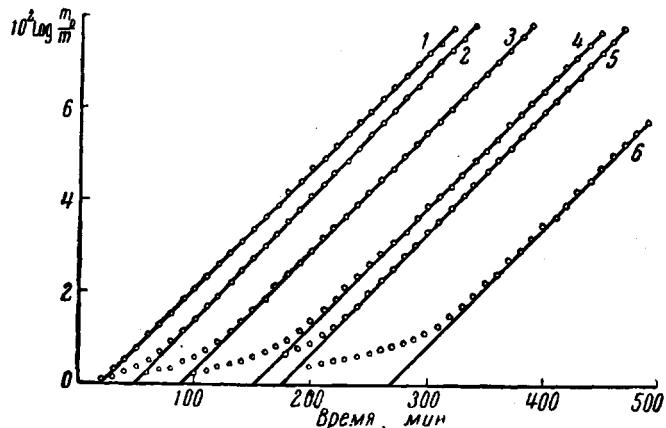


Рис. 1. Кинетические кривые для о-КХ
Цифры на кривых обозначают номера опытов по табл. 1

величины, как видно из данных K в таблицах (см. ниже). Таким образом, в согласии с исследованиями Кохена [8] и Бевингтона [11], продукт реакции ингибирования не влияет на скорость полимеризации, что наглядно видно из рис. 1, на котором изображены кинетические кривые в случае о-КХ.

Остальные данные для о-КХ, полученные из кинетических измерений, приведены в табл. 1.

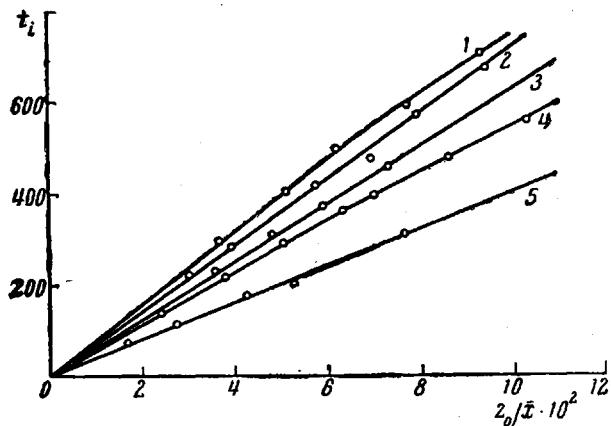


Рис. 2. Зависимость $t_i = f(z_0/\bar{x})$:
1 — ТХ; 2 — БХ; 3 — ХХ; 4 — МОХ; 5 — о-КХ

Необходимую для расчета величину параметра ингибирования ϕ_0 вычисляли из начальной скорости с помощью метода графического дифференцирования начальных участков кинетических кривых [22]. В случае более реакционноспособных хинонов погрешность при определении

Таблица 1

Данные кинетических измерений

№ п.п.	$z_0 \cdot 10^3$	$z_0/\bar{x} \cdot 10^2$	t'	t_i	k_b/k_2	$K \cdot 10^3$
<i>o-Ксилохинон ($x_0 = 0,1041$; $\beta = 450$)</i>						
1	0,623	0,60	18	30	—	1,85
2	1,71	1,65	48	68	—	1,94
3	2,84	2,74	86	111	126	1,93
4	4,36	4,23	148	178	141	1,85
5	5,45	5,30	174	206	113	1,92
6	7,82	7,65	268	307	101	1,91
				Среднее	120	1,90
<i>n-Бензохинон ($x_0 = 0,1203$; $\beta = 3770$)</i>						
7	3,55	2,99	210	221	—	1,91
8	4,61	3,91	274	286	—	1,89
9	6,75	5,76	405	418	—	2,00
10	8,09	6,94	464	477	495	2,03
11	9,16	7,89	558	572	543	1,88
12	10,87	9,43	661	676	515	1,85
				Среднее	518	1,93
<i>Толухинон ($x_0 = 0,1200$; $\beta = 2053$)</i>						
13	4,32	3,66	272	295	—	1,89
14	5,99	5,12	380	405	278	1,79
15	7,42	6,38	471	497	269	1,77
16	8,96	7,75	568	559	263	1,76
17	10,61	9,26	678	705	253	1,78
				Среднее	266	1,80
<i>n-Ксилохинон ($x_0 = 0,1200$; $\beta = 484$)</i>						
18	4,82	4,07	196	241	87	1,74
19	6,53	5,54	282	334	85	1,82
20	7,88	6,71	346	402	83	1,80
21	10,06	7,64	442	506	78	1,84
22	10,79	9,31	504	567	75	1,96
				Среднее	82	1,83
<i>Метоксихинон ($x_0 = 0,1200$; $\beta = 1360$)</i>						
23	2,84	2,39	125	143	—	1,80
24	4,46	3,76	200	220	—	1,80
25	5,89	5,00	268	289	—	1,82
26	7,44	6,32	337	360	—	1,83
27	8,15	7,01	373	396	199	1,69
28	10,01	8,63	453	477	199	1,75
29	11,91	10,30	537	561	187	1,73
30	14,52	12,65	665	691	189	1,75
				Среднее	193	1,76
<i>Монохлор-n-бензохинон ($x_0 = 0,1200$; $\beta = 4390$)</i>						
31	4,49	3,54	220	229	—	1,80
32	5,57	4,74	292	302	—	1,77
33	6,90	5,90	360	370	—	1,79
34	7,74	6,54	423	434	792	1,82
35	8,48	7,29	444	455	—	1,78
36	9,86	8,51	523	534	655	1,85
				Среднее	723	1,80

Таблица 1 (продолжение)

№ п.п.	$z_0 \cdot 10^3$	$z_0/\bar{x} \cdot 10^3$	t'	t_i	k_b/k_2	$K \cdot 10^3$
Триметил- <i>n</i> -бензохинон ($(x_0 = 0,1200; \beta = 91)$)						
37	2,36	2,02	58	50	—	1,77
38	4,18	3,60	96	120	26	1,78
39	6,61	5,74	165	220	—	1,78
40	9,41	8,26	288	390	25,8	1,62
41	12,32	10,81	296	420	24,2	1,54
42	14,01	12,35	328	440	26,2	1,51
Среднее				25,4		1,67

ϕ_0 таким способом велика, и поэтому оценка константы β может быть только ориентировочной. Для этих хинонов константа β была определена расчетным путем, который дает гораздо более точный результат. Необходимые для расчета значения отношений k_b/k_2 определяли по уравнениям (3) и (4), а приближенное значение μ — из графика $t' = f(z_0/\bar{x})$. Расчетное значение ϕ_0 использовали для определения t_i по уравнению (1). Данные отдельных измерений приведены в табл. 1.

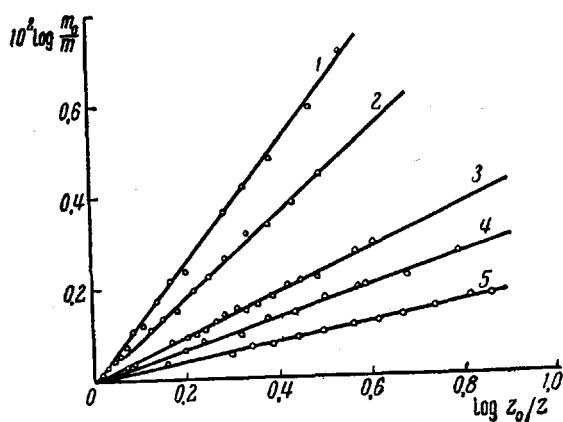


Рис. 3. Зависимость $\log m_0/m = f(\log z_0/z)$ для определения относительной реакционной способности.

1 — *n*-КХ; 2 — *o*-КХ; 3 — МОХ; 4 — TX;
5 — БХ

ние небольшой регенерации цепи. Определение величины стехиометрического коэффициента для этих двух хинонов немного усложняется (этот расчет будет опубликован позднее).

Реакционную способность хинонов по отношению к мономеру определяли по уравнению (3) из участка кинетических кривых, относящегося к периоду ингибирования. Несколько зависимостей $\log m_0/m = f(\log z_0/z)$ показаны на рис. 3.

Определенные таким образом значения k_b/k_2 приведены в таблицах.

Результаты измерений и их обсуждение

Прежде чем перейти к обсуждению результатов, обобщим кинетические данные. В табл. 2 приведены значения μ — стехиометрического коэффициента, средних величин относительных реакционных способностей и окислительно-восстановительных потенциалов хинонов в бензольном растворе по данным Квалнеса [28] и Конанта [34].

Ввиду того, что данных об окислительно-восстановительном потенциале *o*-КХ в бензole нами не было найдено, то при построении рис. 4 значение окислительно-восстановительного потенциала в случае *o*-КХ принимали равным значению для *n*-КХ.

Величины t_i и z_0/\bar{x} , взятые из табл. 1, находятся в линейной зависимости; таким образом, стехиометрический коэффициент может быть рассчитан по уравнению (2). Эта зависимость для некоторых хинонов показана на рис. 2.

В случае TX и МОХ наблюдаются небольшие отклонения от линейного закона, что указывает на существование

Как видно из табл. 2, между относительной реакционной способностью хинонов и их окислительно-восстановительным потенциалом существует строгая зависимость: с уменьшением последнего быстро падает первая.

Таблица 2

Сводные данные основных кинетических параметров

Ингибитор	μ	k_0/k_1	E^0
БХ	1,26	518 ± 25	0,711
TX	1,48	266 ± 15	0,653
МОХ	1,08	193 ± 10	0,642
<i>n</i> -КХ	1,05	82 ± 10	0,604
<i>o</i> -КХ	0,70	120 ± 20	—
ХХ	1,10	720 ± 70	0,734
TMX	0,65	25 ± 5	0,527

Зависимость реакционной способности хинонов от их окислительно-восстановительного потенциала на примере реакции дегидрирования была изучена Димротом [29] еще в тридцатых годах. Им было установлено, что между средством и константой реакции в отдельных случаях существует следующая зависимость:

$$k/k_0 = \exp [\alpha (\Delta G - \Delta G_0)/RT] = \exp (\alpha \Delta \Delta G/RT), \quad (8)$$

написанная для двух членов «динамического гомологического ряда», причем один из них принят за основу сравнения (k_0). В уравнении (8) коэффициент пропорциональности α изменяется от нуля до единицы. Принимая во внимание зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом и изменением свободной энталпии $\Delta G = nFE$ (где n — число принятых хиноном электронов), это уравнение можно представить в следующем виде:

$$\log k/k_0 = \frac{\alpha nF}{RT} (E - E_0), \quad (9)$$

или в неопределенной форме:

$$\log k = \frac{\alpha nF}{RT} E + \text{const.} \quad (10)$$

Если экспериментальные данные изобразить согласно уравнению (10), то получается отличная линейная зависимость, как видно из рис. 4. Отклонения от прямой находятся в пределах ошибки измерений. Тангенс угла наклона начертанной прямой равен 7,8.

На рис. 4 изображены также данные, относящиеся к 1,4-нафтохинону (1,4-НХ), 1,2-нафтохинону (1,2-НХ), 1,2-антрахинону (1,2-АХ) и 9,10-фenantренхинону (9,10-ФХ). Соответствующие им точки сильно отклоняются от прямой, полученной для *n*-бензохинона и его замещенных; это отклонение тем больше, чем больше циклов в хиноне. Подобную аномалию наблюдал и Димрот [29]. Это обстоятельство указывает на то, что зависимость (8) справедлива только для ряда хинонов, строго аналогичных по структуре. О дальнейших исследованиях, касающихся этого вопроса, мы сообщим позднее.

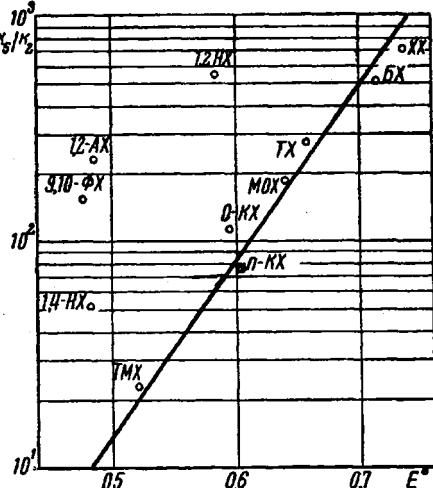


Рис. 4. Зависимость относительной реакционной способности хинонов от их окислительно-восстановительного потенциала

То, что уравнение Димрота справедливо в случае реакции ингибиования, не является само собой разумеющимся, так как в данном случае необходимо считаться с тремя характерными отклонениями. Во-первых, это то, что в реакции ингибиирования



в отличие от реакции, изученной Димротом, число принятых электронов не два, а только один. Во-вторых, не менее важное отклонение (на что указывал и Брейтенбах [17]) заключается в том, что продукт данной реакции — не стабильная молекула, а свободный радикал. В-третьих, в отличие от реакции Димрота, в данном случае образуется связь O—C, а не O—H, что, разумеется, сказывается на численном значении изменения свободной энталпии.

Однако из уравнения (8) вытекает, что оно действительно и в том случае, если величина ΔG для данного ряда реакций отличается от величины ΔG , наблюдаемой при переходе соответствующего хиона в гидрохинон, на какую-то постоянную величину. В этом случае величина $\Delta\Delta G$ для любого члена гомологического динамического ряда будет равна величине $\Delta\Delta G$ перехода соответствующего хиона в гидрохинон. Таким образом, применимость уравнения Димрота является доказательством того, что это условие соблюдается.

Если в уравнение (10) подставим численные значения постоянных, то для относительной реакционной способности получим следующее уравнение:

$$\log k_5/k_2 = \frac{\alpha}{1,984 \cdot 10^{-4}T} E + \text{const.} \quad (11)$$

Величина тангенса угла наклона этой прямой при данной температуре равна $15,60 \cdot \alpha$. По Димроту в случае так называемой идеально симметричной реакции $\alpha = 1/2$, откуда для нашего типа реакций величина тангенса угла наклона равна 7,80, что находится в полном соответствии с опытным значением. Однако следует отметить, что данный тип радикальных реакций в некоторой степени отличается от идеально симметричных реакций. (Так, например, прямая реакция — ингибиование — бимолекулярна, а обратная реакция — распад семихионного радикала — мономолекулярный процесс). Поэтому встает вопрос, является ли такое отличие совпадение закономерным или случайным.

Остановимся коротко в связи с этим вопросом на работах Брейтенбаха [15—17]. Брейтенбах для характеристики относительной реакционной способности ингибитора использовал не величину k_b/k_2 , а $W_{\text{rel},0}$ — относительную начальную скорость полимеризации, уравнение которой:

$$W_{\text{rel},0} = \frac{1}{\varphi_0 + \sqrt{1+\varphi_0^2}}. \quad (12)$$

Эта величина в довольно сложной форме содержит константу k_b и, кроме того, зависит от значения μ , которое, согласно нашим опытам, изменяется. Помимо того, определить $W_{\text{rel},0}$ — особенно в случае наиболее реакционноспособных хионов — можно только с большой ошибкой (обычно положительной). Следует также отметить, что эти измерения выполнялись при одной концентрации ингибитора, что не может решить вопрос о том, существует ли регенерация цепи. По Кайсу [30], в случае полимеризации метилакрилата и метилметакрилата в присутствии бензохиона этой реакцией можно пренебречь; однако в случае менее реакцион-

носспособных ингибиторов (как было показано нами [31]) с регенерацией цепи необходимо уже считаться. Следовательно, результаты этих исследований носят приближенный характер.

По данным Брейтенбаха, в отличие от наших исследований, уравнение (10) применимо лишь в случае метилхинонов, и тангенс угла наклона прямой при $50^\circ \approx 8,6$ (теоретически 7,8), а в случае термополимеризации ≈ 6 (теоретически 6,95). Учитывая приближенность данных Брейтенбаха, эти результаты вполне приемлемы. В случае метилакрилата величина тангенса угла наклона 3,6 (теоретически 7,8). Отсюда можно сделать вывод, что если в случае стирола α и равно $1/2$, то это значение α нельзя распространять на другие мономеры без экспериментальной проверки.

Кажется интересным отметить, что в случае неполярного мономера (стирол) соблюдается идеальная симметрия, а в случае мономеров с полярным заместителем (метилакрилат) идеальная симметрия нарушается.

В связи с модельными реакциями следует вернуться к исследованиям Шварца [19], по мнению которого метильный радикал атакует не атом кислорода, а присоединяется по связи $C=C$. Введение заместителей в цикл приводит к блокированию реакционных центров, чем можно объяснить экстремально низкую реакционную способность тетразамещенных хинонов (хлоранил, дурохинон). Влияние заместителей в большинстве случаев аддитивно. Величина реакционной способности одного реакционного центра как в ряду метилхинонов, так и в ряду хлорхинонов, с достаточной степенью точности постоянна и не зависит от окислительно-восстановительного потенциала. Следовательно, влияние заместителей сводится к влиянию стерических факторов (к уменьшению предэкспоненциального коэффициента в константе скорости) и поэтому трудно согласиться с возражениями Багдасарьяна [32]. Но, тем не менее, не понятна и непоследовательность самих авторов, заключающих, что «все-таки» между окислительно-восстановительным потенциалом хинонов и их метильным сродством существует монотонная зависимость. Если в реакции с метильным радикалом хиноидная структура не перестраивается в бензоидную, то теоретически нельзя и ожидать однозначной зависимости от окислительно-восстановительного потенциала.

Подобным образом не обосновано сравнение метильного сродства со стирильным, так как механизмы этих реакций отличаются принципиально (в одном случае атака по связи $C=C$, а в другом — по связи $C=O$). Далее, не убедительно звучит обоснование зависимости метильного сродства от окислительно-восстановительного потенциала энергией активации, если в случае метильного сродства решающими являются стерические факторы.

И, наконец, остановимся на стехиометрическом коэффициенте. Вследствие хорошей линейной зависимости $t_i = f(z_0/\bar{x})$ и хорошей воспроизведимости процесса величина случайной ошибки не превышает $\pm 2-3\%$. Та систематическая ошибка, которую мы вносим в расчет с постоянной $2k_1f$, тоже не может быть больше предыдущей. Стехиометрический коэффициент — в отличие от исследований Кохена [8] — ни в одном из случаев не равен 2. В наших предыдущих исследованиях с нитросоединениями нами также не были получены тривиальные величины.

Все эти факты указывают, что это явление является общим, и подтверждают наше мнение о том, что часть промежуточных радикалов, образующихся из молекулы ингибитора, мгновенно реагирует с молекулой мономера, давая радикал типа R' . Эта регенерация цепи, если реакция является реакцией типа присоединения, ведет к частичной сополимеризации хиона и в этом случае в полимерную цепь встраивается больше чем одна молекула ингибитора. Число встроенных молекул ингибитора равно $2/\mu$; в случае бензохиона эта величина $2/1,26 = 1,59$. Напомним, что Бевингтоном было получено значение около 1,70—1,85. Это совпадение, в пределах экспериментальной ошибки, можно считать удовлетворитель-

ным. Согласно этому представлению отпадает необходимость в мало вероятном объяснении Бартлетта и Квартса [20], по которым можно объяснить значение стехиометрического коэффициента только в пределах от 1 до 2.

Из табл. 2 вытекает также, что с введением заместителей стехиометрический коэффициент постепенно уменьшается (за исключением ТХ); кроме того, его величина существенно зависит и от положения заместителя (см. *o*- и *n*-КХ).

Выражаем благодарность Азори Марии, Турчани Бела, Фюлоп Эдит и Фюлоп Ибоя за помощь, оказанную в экспериментальной работе.

Выводы

Были проведены кинетические измерения ингибирующего влияния бензохинона и некоторых его производных на инициированную полимеризацию стирола. Было установлено, что логарифм относительной реакционной способности хинонов находится в строгой линейной зависимости от их окислительно-восстановительных потенциалов. Тангенс угла наклона прямой равен $\alpha F/RT$ и $\alpha = 1/2$. Таким образом, реакция по терминологии Димрота может быть названа идеально симметричной. Стехиометрический коэффициент хинонов намного меньше теоретического и с увеличением числа заместителей уменьшается. Это взято в основу объяснений процесса сополимеризации.

Центральный научно-исследовательский
институт химии АН Венгрии, Будапешт

Поступила в редакцию
28 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. S. G. Foord, J. Chem. Soc., 1940, 48.
2. G. Goldfinger, M. Skeits, H. Mark, J. Phys. Chem., 47, 578, 1943.
3. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, Chem. News., 42, 491, 1948.
4. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6133, 1953.
5. F. R. Mayo, Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., II секция, стр. 11.
6. K. Kirchner, Симпозиум по макромолекулярной химии, материалы III секции, т. 1, Висбаден, 1959.
7. R. R. Hiatt, P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1149, 1959.
8. S. G. Cohen, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1057, 1949.
9. A. F. Bickel, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1950, 1764.
10. B. A. Gingras, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1954, 1920.
11. J. C. Bevington, N. A. Ghanem, H. W. Melville, J. Chem. Soc., 1955, 2822.
12. J. C. Bevington, N. A. Ghanem, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 51, 946, 1955.
13. E. P. Bonstall, L. Valentine, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 49, 686, 1953.
14. Дж. Бевингтон, Х. Мелвилл, Успехи химии, 25, 1436, 1956.
15. J. W. Breitenbach, H. Breitenbach, Z. phys. Chem., 190A, 361, 1942.
16. J. W. Breitenbach, Z. Elektrochem., 60, 286, 1956.
17. J. W. Breitenbach, A. Fallay, Monatsh. Chem., 84, 319, 1953.
18. P. D. Bartlett, G. S. Hammond, H. Kwart, Disc. Faraday Soc., No 2, 342, 1942.
19. A. Rembaum, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4468, 1955; R. P. Buckley, A. Rembaum, M. Szwarc, J. Chem. Soc., 1958, 3442.
20. P. D. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1051, 1950.
21. F. Tüdös, Fürst, V.-nè M. Azori, MTA KKKI Közleményei, No 3, 3, 1959.
22. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, No 5, 13, 1961.
23. F. Tüdös, V. Fürst, Acta Chim., Hung., 15, 417, 1958.
24. O. H. Emerson, L. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 62, 141, 1940.
25. R. M. Husban, C. D. Logan, C. B. Purves, Canad. J. Chem., 33, 68, 1955.
26. F. Tüdös, MTA KKKI Közleményei, No 2, 51, 1959.
27. F. Tüdös, T. Bereznich, M. Azori, Acta Chim. Hung., 24, 91, 1960.
28. D. E. Kvalnes, J. Amer. Chem. Soc., 56, 667, 1934; 56, 670, 1934.

29. O. Dimroth, Angew. Chemie, 46, 571, 1933.
30. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954; J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.
31. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, No 6, IV.
32. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации. Изд. АН СССР, М., 1959.
33. L. J. Smith, J. W. Opie, S. Wawzonek, W. W. Prichard, J. Organ. Chem., 4, 321, 1939.
34. W. M. Clark, Oxidation—Reduction Potentials of Organic Systems. The Williams and Wilkins Co., Baltimore, 1960, 371.

**KINETICS OF INHIBITION OF RADICAL POLYMERIZATION. V. EFFECT
OF *p*-BENZOQUINONE AND ITS DERIVATIVES ON THE INDUCED
POLYMERIZATION OF STYRENE**

F. Tüdös, L. Shimandi

Summary

Kinetic measurements have been carried out of the inhibiting effect of benzoquinone and some of its derivatives on the induced polymerization of styrene. It was found that the logarithm of the relative reactivities of the quinones are in strictly linear relation to their oxidoreduction potentials. The slope of the line is equal to $\alpha F/RT$ and $\alpha = -1/2$. According to Dimroth's terminology the reaction may be called ideally symmetric. The stoichiometric coefficient for the quinones is much less than the theoretical and falls with increase in the number and in the size of the substituents. This lies at the basis of our interpretation of the copolymerization reaction.