

КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
VII. ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОНОВ НА ИНИЦИРОВАННУЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

Ф. Тюдёши, Л. Шиманди, М. Азори

В предыдущем сообщении [1] были изложены результаты исследования кинетики ингибиции полимеризации стирола некоторыми производными бензохинона. Было установлено, что логарифм относительной реакционной способности хинонов находится в строгой линейной зависимости от их окислительно-восстановительного потенциала. Реакция, по терминологии Димрота, может быть названа «идеально симметричной». Стехиометрический коэффициент хинонов намного ниже теоретического (который равен 2) и с увеличением числа заместителей падает.

В этом сообщении будут изложены результаты исследования кинетики ингибиции галогензамещенными хинонами. Здесь будут затронуты некоторые вопросы, касающиеся относительной реакционной способности, стехиометрического коэффициента, а также регенерации цепи. Так как поведение этих хинонов во многом отличается от поведения остальных хинонов, о которых мы уже сообщали в предыдущей статье, то мы сочли целесообразным отдельно обсудить поведение галогенхинонов.

Брейтенбах с сотрудниками [2] подробно исследовали поведение хлоранила (XA). Этими авторами было установлено, что при термической полимеризации стирола в присутствии XA образуется полимер низкого молекулярного веса, в котором на одну молекулу полимера приходится больше, чем одна молекула ингибитора. Это указывает на то, что образующийся при взаимодействии XA с макрорадикалом новый радикал, в определенной степени, способен к реакции роста цепи (правильнее — регенерации цепи). К подобным выводам пришел и Прайс [3]. Бовей и Колтгофф [4] в дальнейшем подвергли сомнению правильность этих выводов, поскольку молекулярный вес образующегося продукта настолько мал, что последний не может уже рассматриваться как полимер.

Позднее Брейтенбах в своих исследованиях доказал возможность образования истинного сополимера в системе XA—стирол, а также вместе с Реннерром [5] показал, что по ходу реакции XA реагирует с образованием соединения типа эфира тетрахлоргидрохинона; молекулярный вес образующегося сополимера (определенный осмометрически) равен 9100—29700. Содержание XA в сополимере достигает 35 %, что соответствует молярному отношению компонентов 2 : 3 (XA : стирол). Эти выводы были подтверждены и ИК-спектроскопией [6]. В дальнейшем Брейтенбах и Карлингер [7] установили, что в системе XA—стирол высокомолекулярный сополимер можно получить лишь при полимеризации, инициированной перекисью; при термической полимеризации такого сополимера не образуется. Для объяснения различного поведения XA они предположили, что образующийся при термическом инициировании бирадикал, реагируя с XA, дает новый бирадикал, который вследствие пространственной близости реакционных центров с большой степенью вероятности циклизуется. При инициированной полимеризации образуются монорадикалы и поэтому в данном случае уже не нужно считаться с такого рода механизмом обрыва цепи. Однако Бемфордом [8] было отмечено, что это

объяснение не правильно, так как, согласно более поздним исследованиям, и при термополимеризации образуются монорадикалы.

Кайсом [9, 10] на основе подробного кинетического анализа было показано, что в случае метилметакрилата (ММА) и метилакрилата (МА) наблюдается регенерация цепи. Это явление особенно сильно проявляется в случае MMA, когда сополимеризуется около 80% ХА. Это, кажется, противоречит исследованиям Брейтенбаха и Фалли [11], согласно которым полимеры, образующиеся в системе MA — ХА, практически не содержат хлора.

Из всего сказанного выше видно, что здесь мы сталкиваемся с совершенно своеобразным случаем. Однако объяснение наблюдаемых закономерностей во многих отношениях не достаточно, поэтому нам казалось целесообразным провести подробные кинетические исследования поведения галогенхинонов. Для того чтобы выяснить, только ли один ХА ведет себя так своеобразно, нами были проведены исследования с различными по строению хинонами.

Экспериментальная часть

Методика кинетических измерений была подобна ранее описанной [12]; исследования проводили при 50°.

В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты. Для получения 2,5-дихлорбензохинона (*n*-ДХХ) пропускали хлористый водород через растворmonoхлорбензохинона в хлороформе. Первичный продукт, получаемый окислением полученного дихлоргидрохинона, трижды перекристаллизовывали из толуола; т. пл. 161,5—162,0°. 2,6-Дихлорбензохинон (*m*-ДХХ) получали окислением 2,4,6-трихлорфенола бихроматом калия в ледяной уксусной кислоте. Вещество очищали сублимацией в вакууме, т. пл. 120—122°.

Трихлорбензохинон получали в две стадии. Гидрохинон синтезировал по методу Томсона [13] присоединением хлористого водорода к молекуле *n*-ДХХ. Полученный продукт перекристаллизовывали из бензола; т. пл. 136—137°. Окислением бихроматом калия получали хинон и перекристаллизовывали из смеси лигроина — абсолютный спирт (2 : 1); т. пл. 168,5—169,0°. ХА такого же качества, что и в предыдущих исследованиях [14]. Тетрабромбензохинон (броманил) (БА) готовили бромированием гидрохинона в ледяной уксусной кислоте; окисление проводили азотной кислотой. Перекристаллизацию вели из бензола, а затем из смеси спирт — ацетон; т. пл. 300—301°. Тетрайодбензохинон (йоданил) (ЙА) получали из броманила галогенным обменом; продукт несколько раз перекристаллизовывали из этилацетата, т. пл. 282—284°. Чистоту веществ проверяли по содержанию галогена.

В ходе исследований выяснилось, что стирол дает непрочное молекулярное соединение с галогенхинонами, на что указывало то обстоятельство, что эти хиноны в стирольном растворе дают гораздо более глубокое окрашивание, нежели, например, в бензольном или хлороформном растворах. Это явление исследовали фотометрически. В одной серии измерений готовили основной раствор хинона в стироле, определенные количества этого раствора переносили в мерные колбы, добавляли различные количества стирола и затем колбы заполняли хлороформом до метки. Оптические плотности растворов измеряли на фотометре Пульфириха с фильтрами S47 и S50. В другой серии измеряли оптическую плотность растворов хинонов в смеси хлороформ — стирол между 20 и 60° через каждые 10°. Эти измерения вели в запаянных кюветах во избежание испарения растворителя; температуру поддерживали постоянной с помощью ультратермостата. Так как исследуемые хиноны в растворе в хлороформе имеют некоторое поглощение в использованной области спектра, то необходимо было ввести поправку. Для увеличения точности определения этой поправки фотометрические измерения вели в намного более концентрированных растворах.

Кинетическая часть

Исследуемые галогенхиноны в условиях данных экспериментов ведут себя как чрезвычайно активные ингибиторы. В течение периода ингибирования скорость полимеризации ничтожно мала, а по окончании его она достигает стационарной скорости, равной скорости полимеризации в отсутствие ингибитора. Это подтверждается на рис. 1, на котором изображены кинетические кривые полимеризации в присутствии *m*-ДХХ. Такое кинетическое поведение находится в полном согласии с нашими предыдущими исследованиями [1]. Но вместе с тем, в данном случае мы

сталкиваемся с весьма важным отклонением: зависимость $t_i = f(z_0/x_0)$ не линейна, с увеличением концентрации ингибитора длительность периода ингибиования растет все в меньшей степени. Это явление наблюдается для всех хлорхинонов. На рис. 2 изображены опытные данные, полученные в присутствии трихлорхиона (ТХХ).

Подобное явление наблюдалось нами уже и в случае термополимеризации стирола в присутствии некоторых хинонов [14]. Причиной этого

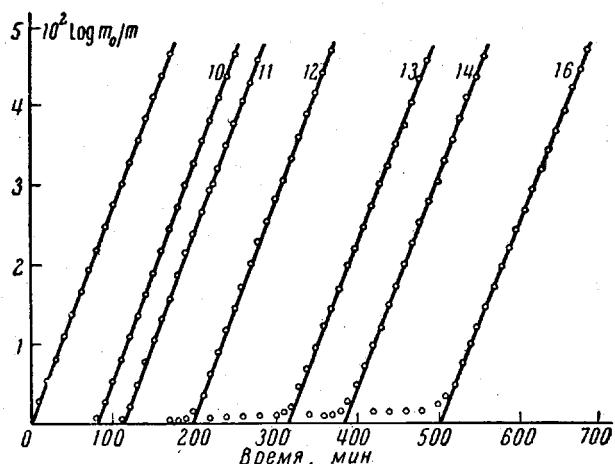


Рис. 1. Кинетические кривые в случае *m*-ДХХ.

Цифры на кривых обозначают номера опытов. Прямая, выходящая из начала координат, соответствует полимеризации стирола в отсутствие ингибитора

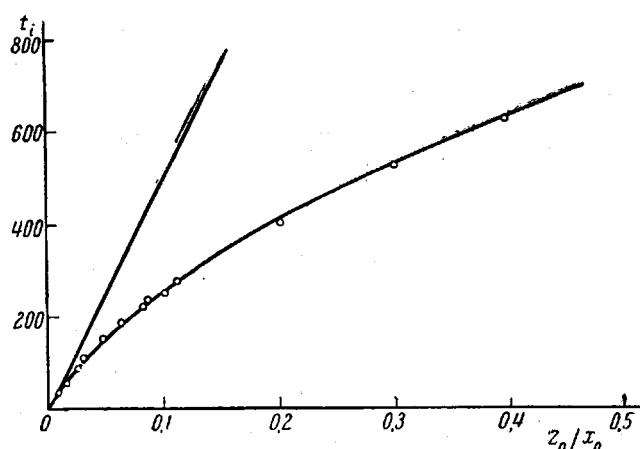


Рис. 2. Зависимость $t_i = f(z_0/x_0)$ в случае ТХХ

является то, что образующийся из ингибитора промежуточный радикал, реагируя с молекулой мономера, дает радикал, способный к продолжению цепи (по терминологии Багдасарьяна — регенерация цепи). Процесс может быть изображен следующим уравнением:



Кинетику ингибиования для данного случая мы подробно рассмотрели в более ранних работах [15, 16]. В данных исследованиях необходимо считаться с двумя важными особенностями: 1) инициирование не термическое; 2) в общем случае стехиометрический коэффициент хинонов не

равен 2, а принимает любые значения между 0 и 2 [1, 17]. Принимая во внимание первую особенность, в расчет вводится скорость инициирования (w_1) в следующем виде $2k_1fx_0$. Величина стехиометрического коэффициента может быть принята в расчет с учетом уже ранее упомянутой вероятности α ($\alpha = \mu/2$).

На основе этого процесс может быть описан с помощью обычно применяемых упрощений в виде следующей системы дифференциальных уравнений:

$$-\frac{dm}{dt} = k_2mr + k_6ym, \quad (2)$$

$$-\frac{dz}{dt} = k_5zr, \quad (3)$$

$$\frac{dr}{dt} = w_1 + k_8m_0y - \alpha k_5zr - k'_5yr = 0, \quad (4)$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha k_5zr - k_6m_0y - k'_5yr = 0. \quad (5)$$

(В уравнении (4) можно пренебречь членом, характеризующим бимолекулярный обрыв макрорадикалов, вследствие сильного ингибиования). Концентрация промежуточного радикала из уравнения (5) будет:

$$y = \frac{\alpha k_5zr}{k_6m_0 + k'_5r}. \quad (6)$$

Решая совместно уравнения (4) и (5), получаем:

$$w_1 - 2k'_5yr = 0, \quad (7)$$

откуда

$$y = \frac{w_1}{2k'_5r}. \quad (8)$$

Решая совместно уравнения (6) и (8), получаем следующее выражение для концентрации макрорадикалов:

$$r = \frac{a}{z} \{1 + \sqrt{1 + cz}\}, \quad (9)$$

где

$$a = \frac{w_1}{2\mu k_5} \quad (10)$$

$$c = \frac{4\mu m_0 k_6 k_5}{k'_5 w_1}. \quad (11)$$

Совместное решение (3) и (9) дает следующее дифференциальное уравнение для скорости расходования ингибитора:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{w_1}{2\mu} \{1 + \sqrt{1 + cz}\}. \quad (12)$$

Интегрируя последнее, получаем [16]:

$$I(z) \equiv \sqrt{1 + cz} - 1 + \log 2 \frac{\sqrt{1 + cz} - 1}{cz} = \text{const} - \frac{w_1 c}{4\mu} t, \quad (13)$$

которое в неявном виде дает зависимость концентрации ингибитора от времени. При дальнейших расчетах следует обратить внимание на то, что c по уравнению (11) не является действительной постоянной, а зависит от x_0 . Пусть

$$c = c' / x_0, \quad (14)$$

тогда функция $I(z)$ будет зависеть не от z , а от отношения z/x_0

$$I(z/x_0) = \sqrt{1 + c'z/x_0} - 1 + \log 2 \frac{\sqrt{1 + c'z/x_0} - 1}{c'z/x_0} = \text{const} - \frac{2k_1fc'}{4\mu} t. \quad (15)$$

Принимая во внимание начальные условия ($t = 0, z = z_0$), определяем постоянную интегрирования и получаем следующую зависимость:

$$I(z/x_0) = I(z_0/x_0) - \frac{2k_1fc'}{4\mu} t, \quad (16)$$

где согласно уравнению (16), при некотором $t = t_{i,r}, z = 0$. Отсюда получаем следующее выражение для длительности периода ингибирирования:

$$t_{i,r} = \frac{4\mu}{2k_1fc'} I(z_0/x_0), \quad (17)$$

где $t_{i,r}$ зависит не от отдельных концентраций, а от их отношения, так же как и в отсутствие регенерации цепи. Последнее выражение целесообразно представить в следующем виде:

$$t_{i,r} = \frac{\mu z_0}{2k_1fx_0} \cdot \frac{4x_0}{z_0c'} I(z_0/x_0). \quad (18)$$

Учитывая, что в отсутствие регенерации цепи $t_i = \mu z_0 / 2k_1fx_0$, уравнение (18) принимает вид:

$$t_{i,r} = t_i \frac{4x_0}{c'z_0} I(z_0/x_0) \equiv t_i I^*(z_0/x_0). \quad (19)$$

Функция $I(z_0/x_0)$ и $I^*(z_0/x_0)$, определенные уравнениями (15) и (19), являются такими общими функциями, которые зависят только от

Таблица 1
Значения функций

$c'z_0/x_0$	$I(z_0/x_0)$	$I^*(z_0/x_0)$	$c'z_0/x_0$	$I(z_0/x_0)$	$I^*(z_0/x_0)$
0	0	1	6,0	1,0455	0,6970
0,2	0,0488	0,9762	8,0	1,3068	0,6534
0,4	0,0955	0,9550	10	1,5471	0,6188
0,6	0,1404	0,9360	15	2,0837	0,5557
0,8	0,1838	0,9190	20	2,5562	0,5112
1,0	0,2259	0,9036	24	2,9014	0,4834
1,2	0,2666	0,8887	35	3,747	0,4282
1,4	0,3065	0,8757	48	4,614	0,3845
2,0	0,4201	0,8402	63	5,496	0,3490
2,3	0,4742	0,8247	80	6,391	0,3196
2,6	0,5267	0,8103	99	7,295	0,2947
3,0	0,5945	0,7927	:	:	:
3,5	0,6761	0,7727	90600	294,98	0,01302
4,0	0,7548	0,7548			

одной единственной переменной $c'z_0/x_0$. Таким образом, целесообразно рассчитать их значения, так как их можно использовать во всех дальнейших расчетах. Значения этих функций при заданных $c'z_0/x_0$ помещены в табл. 1.

Из анализа зависимости $I(z_0/x_0)$ видно, что при $c'z_0/x_0 \ll 1$ первая линейно зависит от z_0/x_0 [16]. В обратном случае, если $c'z_0/x_0 \gg 1$ (практически $c'z_0/x_0 > 10^2$) эта функция опять существенно упрощается и принимает вид:

$$I(z_0/x_0) \cong \sqrt{c' \frac{z_0}{x_0}}. \quad (20)$$

Функция $I^*(z_0/x_0)$ может принимать значения от 1 до 0, поскольку

$$\lim_{c'z_0/x_0 \rightarrow 0} I^*(z_0/x_0) = 1 \quad (21)$$

и

$$\lim_{c'z_0/x_0 \rightarrow \infty} I^*(z_0/x_0) = 0. \quad (22)$$

Таким образом, на основе зависимостей (19) и (21):

$$\lim_{z_0/x_0 \rightarrow 0} \frac{t_{i,r}x_0}{z_0} = \frac{\mu}{2k_1f}. \quad (23)$$

Уравнение (23) можно использовать для определения μ , но гораздо более точный результат дает экстраполяция по уравнению:

$$\lim_{z_0/x_0 \rightarrow 0} \left(\frac{z_0}{t_{i,r}x_0} \right)^3 = \left(\frac{2k_1f}{\mu} \right)^3 \quad (24)$$

Это основано на том, что зависимость $I^{*-3}(z_0/x_0)$ при $c'z_0/x_0 < 30$ с хорошим приближением может быть написана в следующем виде:

$$I^{*-3}(z_0/x_0) = 1 + 0,324c' \frac{z_0}{x_0} \quad (25)$$

соответственно

$$\left(\frac{z_0}{t_{i,r}x_0} \right)^3 = \left(\frac{2k_1f}{\mu} \right)^3 \left(1 + 0,324c' \frac{z_0}{x_0} \right). \quad (26)$$

Константа c' может быть определена из тангенса угла наклона этой зависимости, построенной на основе экспериментальных данных.

Эти зависимости использовались нами для оценки опытных данных в случае всех хлорхинонов. В случае БА и ЙА с регенерацией цепи считаться не приходится, так как t_i линейно зависит от концентрации ингибитора. Поэтому оценку экспериментальных данных для этих хинонов производили с помощью ранее выведенных уравнений [1].

Относительная реакционная способность при $c'z_0/x_0 \gg 1$ также не может быть определена с помощью ранее выведенных уравнений. Причины этого следующие: во-первых, концентрация ингибитора не линейно изменяется во времени (см. уравнение (16)); во-вторых, дифференциальное уравнение для расхода мономера в этом случае не одночленно, а состоит из двух членов. В данном случае мы вновь имеем дело с сильными ингибиторами, так что пренебрежение $k_6y \ll k_2r$, действительное в случае замедлителей [9], не может быть применено.

Для расчета уравнение (2) перепишем в следующем виде:

$$-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = k_2r + \frac{1}{m} k_6zr \approx k_2r + \frac{1}{m_0} k_6zr. \quad (27)$$

Из этого уравнения с учетом уравнения (3) можно исключить величину r

$$-\frac{d}{dt} \log m = \frac{k_2}{k_6} \frac{d}{dt} \log z - \frac{1}{m_0} \frac{dz}{dt}. \quad (28)$$

В результате интегрирования при начальных условиях $t = 0$, $m = m_0$ и $z = z_0$ уравнение (28) принимает вид:

$$\log \frac{m_0}{m} - \frac{z_0}{m_0} \left(1 - \frac{z}{z_0} \right) = \frac{k_2}{k_6} \log \frac{z_0}{z}. \quad (29)$$

Второй член левой части этого уравнения учитывает расход мономера в реакции (1), но так как мы измеряем величины m и t , а не z , то целесообразно ввести еще некоторые преобразования в это уравнение:

ние. Если $c'z_0/x_0 \gg 1$, то расход ингибитора с учетом уравнения (20) описывается следующей зависимостью:

$$z = z_0\tau^2, \quad (30)$$

где вспомогательная функция:

$$\tau = 1 - t/t_{i,r}, \quad (31)$$

поскольку длина периода ингибирования в этом случае:

$$t_{i,r} = \frac{4\mu}{2k_1 f \sqrt{c'}} \sqrt{\frac{z_0}{x_0}}. \quad (32)$$

И, наконец, для практических расчетов уравнение (29) с помощью (30) можно представить в следующем виде:

$$\log \frac{m_0}{m} - \frac{z_0}{m_0} (1 - \tau^2) = \frac{2k_2}{k_5} \log \tau^{-1}. \quad (33)$$

Результаты измерений

В предыдущем сообщении [1] мы уже упоминали о том, что моноклорхинон ведет себя точно так же, как и остальные хиноны, в случае же *n*-ДХХ и *m*-ДХХ уже наблюдается заметная регенерация цепи. Результаты измерений приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2
n-Дихлорхинон
($x_0=0,1200$)

$z_0 \cdot 10^3$	$z_0/x_0 \cdot 10^3$	$t_{i,r}$	$K \cdot 10^3$
1,44	1,20	69	—
3,03	2,52	141	—
4,47	3,73	193	—
6,07	5,06	255	—
6,44	5,36	291	1,82
8,99	7,48	370	1,75
9,56	9,56	423	1,75
13,31	11,09	500	1,73
16,00	15,04	609	1,72
Среднее		1,75	

Таблица 3
m-Дихлорхинон
($x_0=0,1198$)

$z_0 \cdot 10^3$	$z_0/x_0 \cdot 10^3$	$t_{i,r}$	$K \cdot 10^3$
1,49	1,24	78	1,85
2,05	1,71	110	1,85
4,12	3,44	195	1,84
7,33	6,12	311	1,75
9,45	7,89	381	1,78
10,31	8,61	414	—
12,37	10,83	498	1,68
13,69	11,43	536	—
Среднее		1,79	

Величины $t_{i,r}$, учитывая сильное ингибирование, мы определяли непосредственной экстраполяцией кривых $\log(m_0/m) = f(t)$ (т. е. $t_{i,r} = t'$) и вводили поправку на период нагревания [18]. Данные для $t_{i,r}$ из таблиц, изображенные согласно уравнению (26), дают хорошую прямую. Эта зависимость в случае *m*-ДХХ изображена на рис. 3. (С помощью этой же экстраполяции были определены значения μ и c' для TX и МОХ в предыдущей работе [1]. Значения параметра $c' = 32$ (TX) и $c' = 14$ (МОХ).)

Регенерация цепи в случае TX и XA наблюдается в еще большей степени. Здесь экстраполяцию по уравнению (26) проводили из нескольких первых точек $t_{i,r} = f(z_0/x_0)$, так как в последующих точках уже не соблюдается неравенство $c'z_0/x_0 < 30$. Подробные данные измерений даны в табл. 4 и 5.

Вследствие значительной регенерации цепи величины μ и c' могут быть определены лишь приблизительно. С помощью нескольких приближенных расчетов в дальнейшем легко найти такую пару значений μ и c' , с помощью которых можно отлично аппроксимировать. На рис. 2 приведены результаты такого расчета, где прямая соответствует случаю

без регенерации цепи. Кривая проведена на основании расчета по уравнению (17) (расчет производили при $c' = 210$). Теоретическая кривая отлична согласуется с данными измерений, что говорит о правильности кинетического анализа.

В случае ХА, где регенерация цепи еще более значительна, для получения достаточной продолжительности периодов ингибиования необходимо

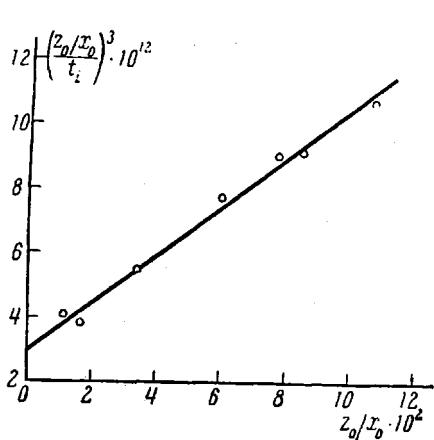


Рис. 3

Рис. 3. Опытные данные, изображенные согласно линейному уравнению (26) для определения μ и c' ; ингибитор — *м*-ДХХ

Рис. 4. Определение относительной реакционной способности в случае регенерации цепи; ингибитор — ХА.

По левой оси $10^3 \cdot \log m_0/m$ (A); по правой оси $10^3 \cdot [\log \frac{m_0}{m} - \frac{z_0}{m_0} (1 - \tau^2)]$ (B)

димо было применять очень большие концентрации ингибитора. В этом случае измерения вели в двух сериях; для достижения экстремально больших значений z_0/x_0 концентрацию инициатора снижали в 20 раз. Из первой серии измерений $\mu \sim 0,5$ ($c' \approx 260$), а из второй — $c' = 570$. Причиной

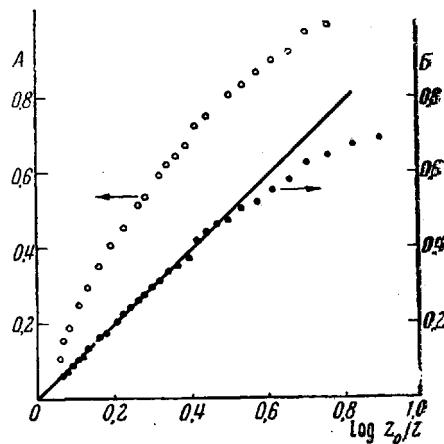


Рис. 4

Таблица 4

Трихлорхинон

 $(x_0 = 0,1200)$

$z_0 \cdot 10^3$	$z_0/x_0 \cdot 10^3$	$t_{i,r}$	$K \cdot 10^3$
1,02	0,85	35	—
1,79	1,49	58	1,84
3,02	2,52	89	—
3,78	3,15	114	—
5,74	4,78	153	1,82
7,59	6,32	188	—
9,98	8,32	226	—
10,20	8,50	232	1,83
12,12	10,10	253	—
14,12	11,17	278	—
24,02	20,00	403	1,76
36,00	30,00	529	—
47,66	39,72	636	—
Среднее			1,81

Таблица 5

Хлоранил

$z_0 \cdot 10^3$	$z_0/x_0 \cdot 10^3$	$t_{i,r}$	$K \cdot 10^3$
$x_0 = 0,1200$			
2,92	2,43	48	—
3,93	3,27	60	—
4,92	4,10	72	—
5,86	4,89	86	—
7,03	0,86	93	—
$x_0 = 0,00748$			
29,3	39,2	205	1,84
39,4	52,7	280	1,93
49,0	65,5	320	1,93
58,7	78,4	360	1,88
68,0	90,9	395	1,89
Среднее			1,89

расхождения этих результатов является то, что при малых концентрациях инициатора необходимо считаться с термополимеризацией. Так как значения этих двух параметров в данном случае можно определить

лишь приблизительно, то дальнейшие измерения с целью повышения точности значений этих параметров и не производились.

В случае ХА для определения k_b/k_2 был проведен один опыт. Для достижения достаточной точности измерения опыт проводили в дилатометре емкостью 200 мл. Данные опыта изображены на рис. 4. (Значения $\log m_0/m$ изображены кружками, а значения $\log [(m_0/m) - (z_0/m_0)] (1-t^2)$ изображены точками.) Следует отметить, что первая кривая ни в одном из своих участков не приближается к прямой, в то время как корректирован-

Таблица 6

Броманил
($x_0=0,00749$)

$z_0 \cdot 10^4$	$z_0/x_0 \cdot 10^4$	t_i, r	k_b/k_2	$K \cdot 10^3$
0,46	0,62	70	—	1,85
0,92	1,23	194	—	1,84
1,63	2,18	320	—	1,77
2,09*	2,76	418	630	—
2,36	3,15	447	—	1,69
2,55*	3,37	492	606	—
3,24	4,34	630	—	1,67
Среднее		618		1,76

* $x_0=0,00756$.

Таблица 7

Йоданил
($x_0=0,00644$)

$z_0 \cdot 10^4$	$z_0/x_0 \cdot 10^4$	t_i, r	k_b/k_2	$K \cdot 10^3$
1,34	2,08	98	—	2,16
2,31	3,59	149	—	2,08
3,91	6,07	243	—	2,12
5,15	8,00	314	—	2,07
6,55	10,17	373	—	1,94
7,49	11,63	436	—	1,99
8,21*	12,75	484	2770	1,98
10,02*	13,37	555	2710	2,05
Среднее			2740	2,05

* $x_0=0,007495$.

ная кривая на протяжении трех четвертых периода ингибиования является прямой. В конце периода ингибиования, когда концентрация ингибитора падает до достаточно малых значений, уже неприменимо условие $c'z/x_0 > 10^2$, и, таким образом, не выполняется уравнение (30). Этим и объясняются те отклонения, которые наблюдаются при $\log z_0/z > 0,6$.

В случае БА и ЙА регенерация цепи не наблюдалась и зависимость $t_i = f(z_0/x)$ была отличной прямой. Данные этих измерений приведены в табл. 6 и 7.

Как уже упоминалось в экспериментальной части, изученные галогенхиноны образуют со стиролом непрочное молекулярное соединение. В простейшем случае отношение компонентов может быть равно 1:1. Пусть начальная концентрация ингибитора будет z_0 , концентрация ингибитора, находящегося в молекулярном соединении, z' , тогда для константы равновесия этого процесса (K') получим следующую зависимость (при $m_0 \gg z_0$):

$$K' = \frac{z'}{m_0 (z_0 - z')} , \quad (34)$$

откуда

$$\frac{1}{z'} = \frac{2}{K'm_0 z_0} + \frac{1}{z_0} . \quad (35)$$

Поскольку в данном случае коэффициент экстинции молекулярного соединения велик, то $D = Ez'$ (где D — исправленная оптическая плотность), и, таким образом, уравнение (35) целесообразно представить в следующем виде:

$$\frac{z_0}{D} = \frac{1}{K'E} \frac{1}{m_0} + \frac{1}{E} . \quad (36)$$

Следовательно, если отношение z_0/D изобразим в зависимости от $1/m_0$, то из отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат, получим величину E , а из тангенса угла наклона — величину K' . На рис. 5 изображена эта зависимость в случае ТХХ.

Измерения вели при 20 и 50° и с двумя фильтрами. Полученная линейная зависимость однозначно указывает на то, что соотношение компонентов в соединении равно 1 : 1. Величина коэффициента молярной экстинции равна $E = 400$; 408 (S 47) и $E = 143$; 151 (S 50). Константа равновесия $K' = 0,430$; 0,443 (20°) и $K' = 0,275$; 0,280 (50°). Рассчитанная из этих данных теплота ассоциации $\Delta H = -2,93$ ккал.

Тепловой эффект ассоциации может быть определен и значительно проще. Если $z' \ll z_0$, то

$$K \approx \frac{z'}{m_0 z_0} = \frac{D}{m_0 z_0 E}. \quad (37)$$

В этом случае теплоту ассоциации рассчитывают из тангенса угла наклона зависимости $\log D = f(1/T)$. Последнее условие $z' \ll z_0$ обеспечить весьма легко, например, разбавлением. Поэтому измерения вели в растворе состава: стирол — хлороформ 1 : 9 (по объему). Результаты этих измерений приведены на рис. 6. Измерения вели одновременно с двумя фильтрами; для лучшей наглядности и во избежание наложения кривых при изображении величины D умножали на произвольный фактор. В случае TXX можно сравнить величины теплоты ассоциации, полученные двумя различными способами (см. табл. 8). Можно отметить их хорошее совпадение (ошибка измерения $\Delta H = \pm 0,2$ — 0,3 ккал).

Рис. 5. Графическое определение константы равновесия реакции ассоциации в случае TXX:
1—20°, S 47; 2—50°, S 47; 3—20°, S 50; 4—50°, S 50

Наконец, значения μ , k_5/k_2 , c' и ΔH , полученные различными путями, сведены в табл. 8. Там же приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов некоторых хинонов на основе данных Квалнеса [19].

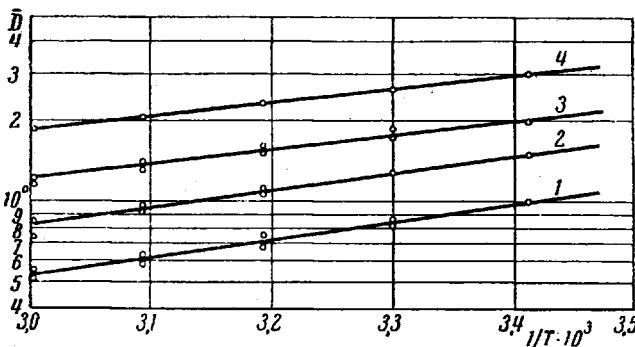
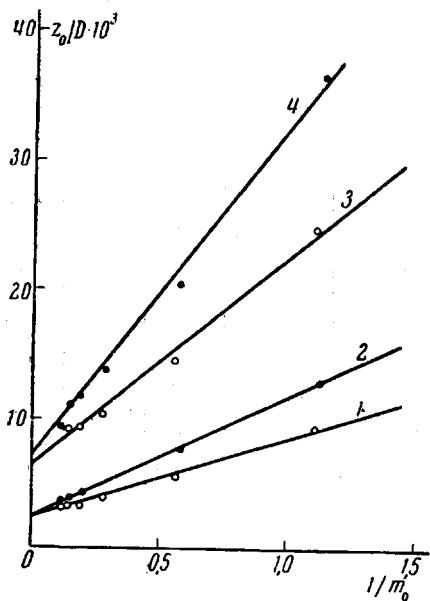


Рис. 6. Зависимость оптической плотности стирольных растворов от температуры:
1 — ДХХ; 2 — ТХХ; 3 — ХА; 4 — БА

Обсуждение результатов

Из табл. 8 видно, что ни у одного из хинонов стехиометрический коэффициент не достигает тривиального значения. По существу, наблюдается та же самая тенденция, как и раньше [1]: с увеличением числа замести-

телей величина стехиометрического коэффициента падает. При одном и том же числе заместителей, но с увеличением объема последних μ опять-таки падает (сравните ХА и БА). В случае БА стехиометрический коэффициент особенно низок; в действительности лишь одна восьмая часть ингибитора вызывает ингибирование. В случае же ИА стехиометрический коэффициент неожиданно повышается, откуда следует, что вышеупомянутая закономерность не выполняется строго.

Таблица 8
Хиноны

Ингибитор	μ	k_1/k_2	E°	$-\Delta H$	c'
п-ДХХ	1,12	$>2 \cdot 10^{-4}$	0,746	3,05	60
м-ДХХ	1,21	—	0,740	—	79
ТХХ	0,89	$>10^4$	0,755	2,85	210
ХА	0,50	2040	0,742	2,50	570
БА	0,26	618 ± 10	0,737	2,28	~ 0
ИА	0,62	2740 ± 30	—	—	~ 0

Фотометрические измерения показали, что галогенхиноны образуют молекулярное соединение со стиролом в отношении 1 : 1. Эти молекулярные соединения можно рассматривать как хингидроны так же, как, например, молекулярное соединение ХА с тетра- или гексаметилбензолом [20]. Дальнейшая аналогия имеется и между молекулярными соединениями, образовавшимися из нитросоединений и ароматических или ненасыщенных углеводородов. Состав последних тот же — 1 : 1, и теплота образования $\Delta H = -2-5$ ккал. Общим является также то, что кривая поглощения во время ассоциации смещается в область более длинных волн. По терминологии Малликэна [22] эти комплексы называются «charge transfer» комплексами.

Брейтенбах и Грубер [21] также наблюдали подобное комплексообразование в системах: ХА — стирол, ХА — винилацетат. Соотношение компонентов в комплексе, по их измерениям, 1 : 2. В системах ТХ — стирол и м-ДХХ — стирол молекулярного соединения они не обнаружили. Этими авторами измерялась диэлектрическая постоянная в толуольных растворах ($0,1-0,2 M$) при 20° . Согласно же нашим исследованиям, все галогенхиноны способны к комплексообразованию, даже ХХ, хотя комплекс последнего настолько слаб, что если ассоциация и может быть еще обнаружена фотометрически, то теплота образования уже не может быть точно измерена. В системе ХА — винилацетат ассоциацию фотометрически обнаружить не удалось.

Рассмотрим какова ассоциация в наших экспериментальных условиях. Доля ингибитора, связанного в комплексе (z'/z_0), из уравнения (35) будет:

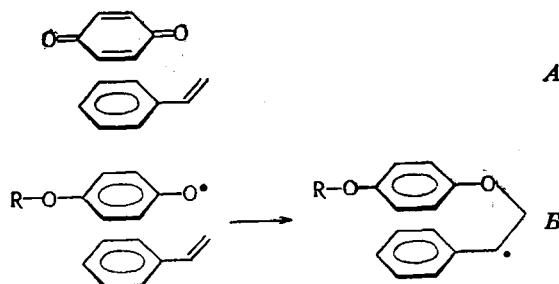
$$\frac{z'}{z_0} = \frac{K'm_0}{1 + K'm_0}. \quad (38)$$

В случае ТХХ при 20° в стироле ($m_0 = 8,7$) $z'/z_0 = 0,79$, т. е. 79 % ингибитора находится в комплексе. При разбавлении и с повышением температуры положение, однако, сильно меняется. В опытах Брейтенбаха и Грубера всего 4–8 % вещества занято в комплексе; таким образом, становится понятным, почему не во всех случаях им удалось обнаружить ассоциацию.

Результаты экспериментов хорошо согласуются со следующими представлениями. Два кольца — бензольное и хинонное — расположены параллельно друг над другом, давая молекулярное соединение (см. схему А). Необходимым условием ассоциации, по-видимому, является то, чтобы хинон содержал электроноакцепторные заместители, а другой компонент должен иметь большое π-электронное облако. Самый сильный комп-

лекс, судя по величинам ΔH , образуется в случае ДХХ; с дальнейшим увеличением числа атомов хлора в некоторой степени уменьшается теплота ассоциации. Последнее, скорее всего, можно объяснить увеличением расстояния между двумя кольцами. Подтверждением этого служат данные, полученные для БА и ЙА. У БА, который обладает четырьмя большими атомами брома, ΔH продолжает падать; в случае же ЙА молекулярное соединение настолько непрочно, что определить ΔH нам уже не удалось.

На основе всего этого регенерацию цепи можно представить следующим образом. Растущий макрорадикал взаимодействует с хиноном, находящимся в молекулярном соединении, давая семихиноненный радикал. Если этот промежуточный продукт не распадается сразу же в момент образования на свои компоненты, то велика вероятность внутримолекулярного взаимодействия по схеме *B*:



Эта реакция кинетически является реакцией регенерации цепи, так как промежуточный радикал Y^{\cdot} превращается в радикал типа R^{\cdot} , способный к продолжению цепи.

Для протекания реакции, однако, также необходимо, чтобы стереохимические факторы (расстояние между двумя реакционными центрами и расположение колец относительно друг друга), а также угол образующейся связи С—О—С были оптимальны. Этим можно объяснить тот факт, что между ΔH и c' нет строгого параллелизма. В случае БА и ЙА расстояние между двумя реакционными центрами, по-видимому, слишком велико, и поэтому вероятность регенерации цепи, несмотря на ассоциацию, слишком мала. Все это хорошо совпадает с результатами наших измерений.

На основе всего сказанного выше, действительным ингибитором полимеризации является не сам галогенхинон, а соответствующий ему комплекс; регенерация цепи является не бимолекулярным процессом [1], а мономолекулярной реакцией:



Это обстоятельство изменяет кинетический анализ лишь в том, что в уравнениях вместо $k_{6\text{то}}$ следует писать k_6 .

Имея в виду связь регенерации цепи с комплексообразованием, становится понятным наблюдение Брейтенбаха и Карлингера [7], что высокомолекулярный сополимер стирола с ХА образуется только в случае инициированной полимеризации. Так как термополимеризация обычно ведется при сравнительно высоких температурах, то молекулярное соединение практически полностью диссоциировано, в результате чего вероятность регенерации цепи мала. Действительно, как показали наши более ранние исследования [14], в этих условиях (120°) регенерации цепи уже не происходит и ХА ведет себя кинетически так же, как и другие хиноны.

Наконец, рассмотрим данные, касающиеся относительной реакционной способности. В случае *n*-ДХХ, *m*-ДХХ и ТХХ реакционная способность настолько велика, что практически не измерима. У тетрагалоген-

хинонов k_5/k_2 уже можно измерить, но и в этом случае оно больше той величины, которую можно ожидать по зависимости от окислительно-восстановительного потенциала. Отметим, что для этих соединений необходимо считаться со значительными стерическими затруднениями.

Такое значительное увеличение реакционной способности опять-таки можно объяснить комплексообразованием. В процессе ассоциации п-электронное облако молекулы хиона возмущается, что облегчает переход хиноидной структуры в бензоидную. Поскольку эта реакция не требует энергии активации [1], то это однозначно повышению трансмиссионного коэффициента. (На реакционной способности молекулярных соединений мы остановимся подробнее в наших последующих сообщениях.)

Выводы

Было изучено поведение шести галогензамещенных хинонов. Установлено, что в случае хлорхинонов наблюдается значительная регенерация цепи, причем с увеличением числа атомов хлора последняя возрастає. С помощью подробного анализа процесса были выведены основные кинетические уравнения. Экспериментальные данные отлично подчиняются теоретическим зависимостям.

Было установлено, что изученные галогенхиноны образуют со стиролом молекулярное соединение («charge transfer» комплекс), отношение компонентов в котором равно 1 : 1. На основе этих представлений нами была разработана модель механизма регенерации цепи. Образование комплекса в большой степени увеличивает реакционную способность хинонов, что можно приписать увеличению трансмиссионного коэффициента.

Стехиометрический коэффициент, так же как и в предыдущих работах, нетривиальная величина и уменьшается с увеличением числа и объема заместителей.

Выражаем благодарность Баркич Марии за микроанализ использованных хинонов, Жадон Белане и Фюлён Эдит за оказанную помощь в экспериментальной работе.

Центральный научно-исследовательский
институт химии АН Венгрии, Будапешт

Поступила в редакцию
28 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Tüdös, L. Simándi, MTA KKKI Közleményei, № 7 (V. és VI).
2. J. W. Breitenbach, H. Schneider, Ber., 76B, 1088, 1943.
3. C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2380, 1943; C. C. Price, D. Read, J. Polymer Research, 1, 44, 1946.
4. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, Chem. News., 42, 491, 1948.
5. J. W. Breitenbach, A. J. Renner, Canad. J. Research, 28B, 507, 1950.
6. J. W. Breitenbach, H. Tschamler, Monatsh. Chem., 82, 179, 1951.
7. J. W. Breitenbach, H. Karlinger, Monatsh. Chem., 82, 95, 1951.
8. C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. O'yon, The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, p. 188.
9. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
10. J. L. Kice, J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.
11. J. W. Breitenbach, A. Fallay, Monatsh. Chem., 84, 319, 1953.
12. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, № 5, 13, 1961.
13. R. H. Thomson, J. Chem. Soc., 1953, 1196.
14. F. Tüdös, V. Fürst, Acta Chim. Acad Scient. Hung., 15, 417, 1958.
15. Ф. Тюдёш. Кандидатская диссертация, Ленинград, 1956.
16. F. Tüdös, J. Polymer Sci., 30, 343, 1958; F. Tüdös, N. I. Smirnov, Acta Chim. Acad. Scient. Hung., 15, 409, 1958.
17. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori, MTA KKKI Közleményei, № 7 (IV).
18. F. Tüdös, K. Gál, Magyar Kém. folyóirat, 64, 270, 1958.
19. D. E. Kvalnes, J. Amer. Chem. Soc., 56, 667, 1934.
20. В. Юкель, Теоретические основы органической химии, т. 1. Изд. ин. лит., 1955, стр. 119–122.
21. J. W. Breitenbach, K. Gruberg, Monatsh. Chem., 86, 877, 1955.
22. G. Briegleb, J. Czeckala, Angew. Chem., 72, 401, 1960; R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 74, 811, 1952.

KINETICS OF INHIBITION OF RADICAL POLYMERIZATION
VII. EFFECT OF HALOGENATED QUINONES ON THE INITIATED
POLYMERIZATION OF STYRENE

F. Tüdös, L. Simandi, M. Azori

S u m m a r y

The behavior of six halogenated quinones in the initiated polymerization of styrene has been investigated. It has been found that considerable chain regeneration occurs in the presence of chloroquinones, the process augmenting with increase in the number of chlorine atoms in the quinone molecule. Kinetic equations have been derived, based on a detailed analysis of the process. Experimental data are in excellent agreement with the theoretical expressions. It was found that the halogenoquinones form molecular compounds with styrene in the ratio of 1 : 1. On the basis of these findings a model of the chain regeneration mechanism has been developed. The complex augments to a considerable extent the reactivity of the quinones; this can be ascribed to an increase in the transmission coefficient. The stoichiometric coefficient, as in the previous studies, is not a trivial quantity and diminishes with increase in number and size of the substituents.