ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
1969
Том (А) XI № 3

УДК 678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ АНТИОЗОНАТА — N-ФЕНИЛ-N′-ИЗОПРОПИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

С. Д. Разумовский, Л. С. Баташова

Растрескивание резиновых изделий под действием атмосферного озона является одним из наиболее распространенных видов старения полимерных материалов. Отмечено, что ряд соединений, в основном производных *n*-фенилендиамина и хинолина, обладают способностью замедлять этот процесс [1]. Проведено большое число работ по оценке относительной эффективности различных соединений [2], исследованию физики процесса растрескивания [3], методов защиты резин от действия озона [4] и механизму действия антиозонантов [3—6].

Существуют следующие предположения о механизме действия антиозонантов: 1) антиозонант рассматривается как катализатор разложения озона. Это предположение нельзя считать правильным, поскольку становится непонятным временной характер защитного действия антиозонанта; 2) антиозонант реагирует либо с озоном, либо с продуктами его взаимодействия с полимером, образуя на поверхности пленку, препятствующую проникновению озона к полимерному материалу; 3) антиозонант (как правило — бифункциональное соединение) реагирует с продуктами присоединения озона к полимеру, связывая концы разорванных цепей; 4) антиозонант, накапливаясь на поверхности резины за счет плохой растворимости в каучуке, конкурирует с полимерным веществом в реакции с озоном.

Опубликованный экспериментальный материал не позволяет сделать выбор между приведенными механизмами. Ниже на примере наиболее широко используемого антиозонанта — N-фенил-N′-изопропил-*n*-фенилендиамина (ФИПФ) исследовано взаимодействие в системах полимер — озон — антиозонант с целью уточнения механизма защитного действия.

Озон получали пропусканием кислорода через зону тлеющего разряда в озонаторе, представляющем собой два концентрических металлических электрода с вложенной между ними стеклянной трубкой. Максимальная концентрация озона ($2{,}7 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) достигалась при напряжении 8,5—9 *кв*; рабочая ($4{,}0 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*) — при ~ 5 *кв*. Концентрацию озона измеряли спектрофотометрически при 254 и 300 *ммк* в проточной кювете с длиной оптического хода 100 *мм* и кварцевыми окнами. Порог чувствительности методики — $1 \cdot 10^{-7}$ *моль/л*, ошибка измерения ±2% (относительных) в рабочем диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$–10^{-5} *моль/л*.

Гексен-1 марки «чистый» (d_4^{20} 0,6730, n_D^{20} 1,3886) по хроматографическому анализу содержал более 97% основного компонента.

Полибутадиеновые полимеры получены полимеризацией бутадиена на комплексных катализаторах (триэтилалюминий и четыреххлористый титан) в бензине [7]. В работе использовали фракции полимера с молекулярными весами 4000 и 60 000.

N-Фенил-N′-изопропил-*n*-фенилендиамин синтезирован восстановительным алкилированием 4-аминофенил-*n*-фенилендиамина ацетоном [8]. 214 *г* 4-аминофенил-*n*-фенилендиамина в 3 *л* ацетона приливали к 50 *мл* восстановленного меднохромового катализатора и нагревали в автоклаве и при давлении H_2 50 *атм* до 160° в течение 6 час. Затем ацетон отгоняли, высококипящие продукты перегоняли в вакууме и перекристаллизовывали из спирта. Выход ФИПФ — 85%, т. пл. 80°. Найдено, %: C 78,9, H 8,8, N 12,3. На рис. 1 приведен ИК-спектр ФИПФ, в котором максимум при 3380 $см^{-1}$ можно приписать колебаниям связей N—H; при 1600, 1520 и 1500 $см^{-1}$ — ароматическому кольцу и при 1310, 1260 и 1180 $см^{-1}$ — связи C—N.

Из 3%-ного раствора полибутадиена в CCl_4 (мол. вес 60 000) и 0,1% продуктов исчерпывающей реакции ФИПФ с озоном были приготовлены пленки толщиной 20 *мк* выливанием дозированной порции раствора на поверхность ртути и последующим испарением растворителя. Пленки затем подвергали действию озона (концентрация $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*) в термостатированной при 20° камере, куда одновременно помещали до 20 образцов. Кинетика поглощения озона и кинетика изменения молекулярного веса для образцов, содержащих и не содержащих продукты реакции

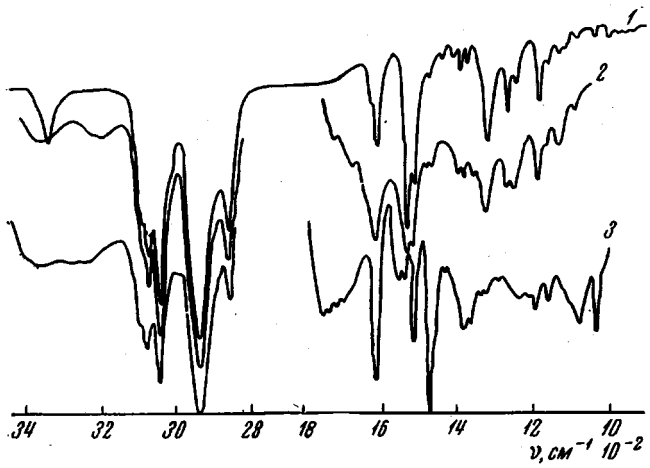
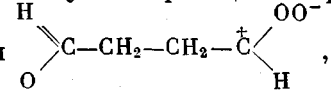
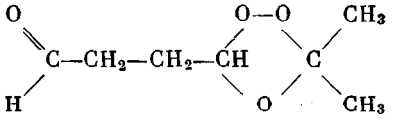


Рис. 1. ИК-спектры ФИПФ (*1*) и продуктов его реакции с озоном (*2* и *3*); пропущено 3(*2*) и 5(*3*) молей O_3 на моль амина. Спектры сняты на приборе UR-10; образцы нанесены на пластинку KBr из раствора в ацетоне

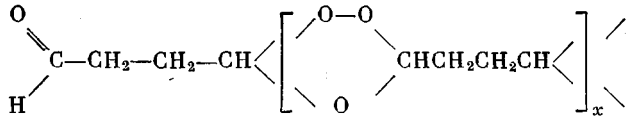
ФИПФ с озоном, совпадали. Таким образом, предположение о том, что антиозонант или продукты его реакции с озоном или полимером являются физическим препятствием для реакции озона с полимером нельзя признать справедливым. Это же подтверждают опыты, в которых вместо продуктов реакции ФИПФ с озоном в полимер вводили чистый ФИПФ, образец выдерживали в камере до конца защитного (индукционного) периода и затем вынимали из камеры на 1 час. За это время озон, растворенный в поверхностной пленке, весь успевал прореагировать. После внесения этого образца в камеру деструкция его шла без защитного периода. Это означает, что поверхностная пленка, сформировавшаяся в начале опыта, не является эффективным барьером. Были синтезированы также озониды гексена, циклогексена и полибутадиена [9]. Поскольку последний озонид нерастворим в CCl_4 и других растворителях, озонирование проводили в CCl_4 в присутствии ацетона. Ацетон вступал в реакцию с промежуточным продуктом — биполярным ионом



, а полученный озонид имел строение

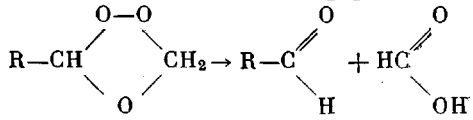


вместо



и хорошо растворялся. Часть этих озонидов была термически разложена,

при этом образовались кислоты и альдегиды [9]:



Было исследовано взаимодействие ФИПФ как с продуктами разложения, так и с исходными озонидами. Продукты разложения смешивали с раствором ФИПФ в CCl_4 и периодически анализировали хроматографически на содержание свободных кислот и альдегидов [9] (таблица).

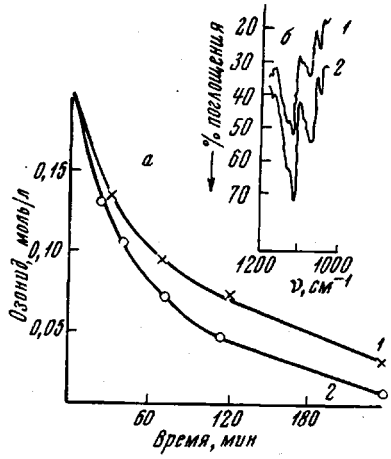


Рис. 2. *а* — Кинетика реакции озонида гексена-1 с ФИПФ: *1* — 18; *2* — 26°; *б* — изменение интенсивности поглощения характеристических частот озонида во времени: через 60 (*1*) и 15 мин. (*2*) при 18°

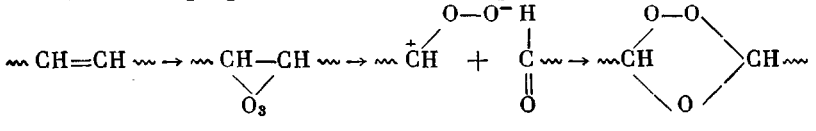
Аналогично ведут себя и продукты разложения озонидов циклогексена и полибутадиена: кислоты исчезают в течение 5 мин., в то время как альдегиды обнаруживаются в течение 20 мин. Кинетику реакции озонидов с ФИПФ исследовали двумя способами. Смесь, содержащую 0,036 *г* озонида и 0,124 *г* ФИПФ в 5 *мл* CCl_4, выдерживали при 20° и периодически отбирали пробы, которые отмывали водным раствором HCl от ФИПФ и анализировали на содержание активного кислорода [9]. Параллельно часть смеси вводили в спектральную кювету и расход озонида измеряли по уменьшению интенсивности характеристических полос озонида (1060 и 1100 $см^{-1}$) в ИК-спектре [9]. Скорость реакции невелика и половина взятого озонида разрушалась в течение 40—60 мин. На рис. 2 приведены кинетические кривые для реакции озонида гексена с ФИПФ при 26 и 18°.

Была поставлена серия опытов по исследованию поведения продуктов реакции ФИПФ с озоном по отношению к озонидам и продуктам их распада. Оказалось, что они не реагируют друг с другом. Как будет показано ниже, пока ФИПФ присутствует в системе, модельные олефины и

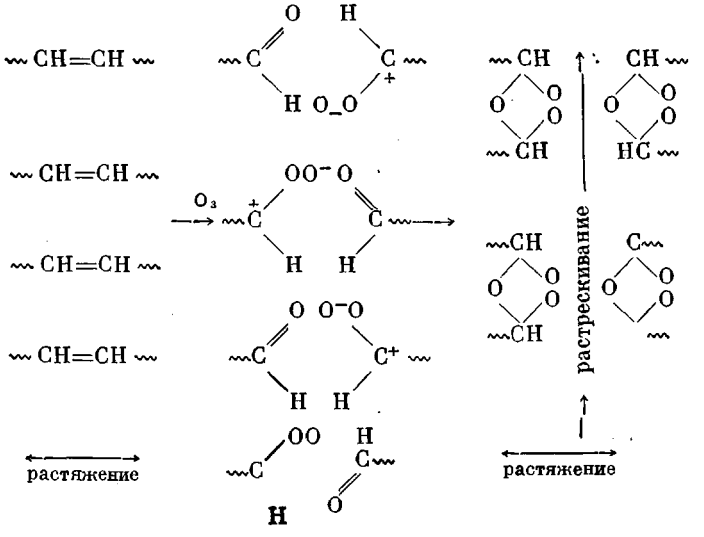
Содержание кислот и альдегидов (вес. %) в смеси продуктов разложения озонида гексена и ФИПФ

Компонент	Время, мин.					
	0	2	5	10	15	20
Валериановый альдегид	3,0	2,9	2,6	1,8	0,7	0,3
Муравьиная кислота	2,6	1,0	0,5	0	0	0
Валериановая кислота	4,4	2,0	0,5	0	0	0

C=C-связи в полимерной цепи с озоном не реагируют, а продукты реакции ФИПФ с озоном уже не способны реагировать далее с озонидами и продуктами их распада. Поэтому гипотеза о сшивании фрагментов полимерной цепи, разорванной озоном, вряд ли является приемлемой. Кроме этого, следует иметь в виду, что присоединение озона к двойной связи сопровождается ее разрывом на одной из промежуточных стадий:



При этом оба конца растянутой цепи расходятся со скоростью колебательной релаксации ($\tau = 10^{-13}$ сек.), превышающей скорость любых химических реакций, в том числе и рассмотренных выше. Связывание концевых групп возможно при случайной встрече, однако в напряженных образцах оно будет сопровождаться перестройкой структуры. Действительно, в ненапряженных образцах движение распавшихся концов равновероятно во все стороны и в этом случае наиболее часто будет идти соединение «своих» концов за счет клеточного эффекта, который отмечался и для низкомолекулярных олефинов [10]. В напряженных образцах вероятность расхождения концов распавшейся молекулы намного повышается. При этом будет идти соединение преимущественно «чужих» концов с глубокой перестройкой структуры и появлением трещин, что иллюстрирует следующая схема:



Присутствие сшивающих агентов в системе не может существенно изменить эту картину, поскольку концентрация их не столь велика, чтобы обеспечить сшивку еще в «клетке», даже если скорость сшивания будет соизмерима с временами релаксации.

Поскольку из сказанного выше следует, что действие антиозонанта обязательно должно быть связано с сохранением цепи полимерной молекулы как физического целого, была проведена экспериментальная проверка возможности реакции антиозонатов с первичным продуктом присоединения озона к C=C-связи — молозонидом [11].

Известно, что в ряде случаев удавалось восстановить молозониды в диолы [12], в том числе и с помощью гидридов металлов, которые рекомендованы и как антиозонанты [13]. Были приготовлены модельные диолы из озонида гексена-1 и низкомолекулярного полибутадиена смешиванием их с раствором 60%-ной H_2O_2 в муравьиной кислоте, выдерживанием в течение 5 суток, разложением избыточной H_2O_2 платиновой чернью и отгонкой муравьиной кислоты и воды в вакууме [10]. Полученные гександиол-1,2 и полимерный диол использовали как эталоны для хроматографической и спектральной идентификации диолов в системе. Однако при действии озона на растворы гексена-1 и полибутадиена в присутствии ФИПФ диолы обнаружить не удалось, в то время как введенные заранее диолы обнаруживались легко.

Были приготовлены пленки полибутадиена, содержащие ФИПФ и без него, и исследовано уменьшение молекулярного веса в течение периода действия озона (рис. 3). При озонировании нестабилизированных пленок быстро образовывались гели (полимерный озонид), вязкость раствора рос-

ла и требовалось подогревание до 90° в течение 30 мин. для разрушения озонидов. При сопоставлении результатов видно, что стабилизированные пленки в течение длительного времени сохраняют молекулярный вес постоянным, в то время как нестабилизированные быстро деструктируют.

Исследовали также реакцию озона с раствором полибутадиена в CCl_4 в барботажном реакторе. Во избежание образования полимерных озони-

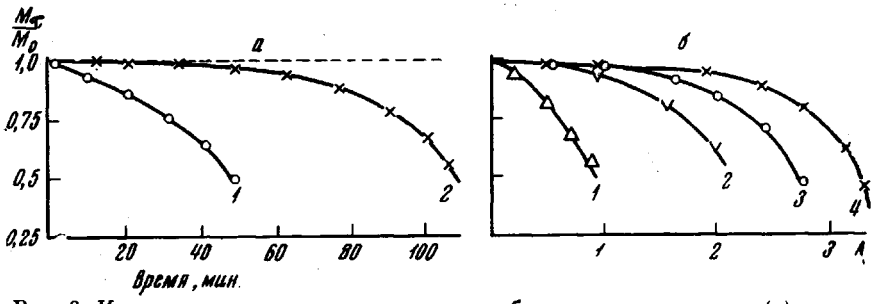
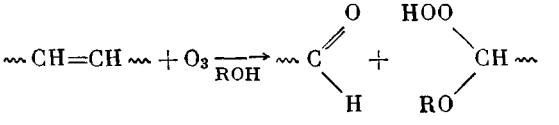


Рис. 3. Изменение молекулярного веса полибутадиеновых пленок (*а*) и полибутадиена в CCl_4 (*б*) с 5% *изо*-C_3H_7OH при действии озона. Температура 20°, концентрация O_3—$4 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. Концентрация ФИПФ (*моль/л* $\cdot 10^{-3}$): *1*—0; *2а*—3, *2б*—2,7; *3б*—*4б*—5,3 Мол. вес. полибутадиена: *1б*—*3б*—60 000; *4б*—400; концентрация полимера в CCl_4: *1б*—*3б*—0,5, *4б*—1,8%. *А* — газовая смесь, *л*

дов, которые плохо растворяются и искажают соответствие между числом актов реакции, числом разрывов цепи и молекулярным весом, в систему добавляли ацетон или изопропиловый спирт



При небольшом числе разрывов цепи концевые группы существенно не влияют на вязкость и это позволило получить сравнительные данные для стабилизированной и нестабилизированной систем не прибегая к нагреванию (рис. 3,*б*). В растворе, в присутствии ФИПФ так же наблюдается значительный период относительного постоянства молекулярного веса, который зависит от количества присутствующего ФИПФ. Полимер, имеющий меньший молекулярный вес, начинает деструктироваться несколько позже, чем высокомолекулярный. Результаты обработки озоном модельной смеси 5 *мл* CCl_4, 5 *мл* гексена-1 и 1,5 *г* ФИПФ представлены на рис. 4. Анализ гексена проводили хроматографически (твердый носитель ИНЗ-600; жидкая фаза — СКТ — 15%; 80°; гелий, 100 *мл/мин.*). В присутствии ФИПФ гексен не расходуется, в то время как без ФИПФ концентрация гексена начинает уменьшаться с самого начала опыта. Как следует из рис. 3 и 4, при действии озона на пленку или раствор полимера наблюдается его интенсивная деструкция, а гексен-1 количественно реагирует с озоном. При введении в систему ФИПФ озон начинает реагировать преимущественно с ним, в то время как полимер и олефин не расходуются. По исчерпании ФИПФ озон начинает реагировать с полимером и олефином обычным образом. В модельной системе с гексеном и ФИПФ после исчерпания последнего начинает накапливаться озонид, который был обнаружен как хроматографически по продуктам распада, так и спектрально.

Полученный результат является неожиданным, поскольку взаимодействие озона с олефином — одна из наиболее быстрых химических реакций [15] с $k_{20} = 10^5$ *л/моль·сек* и $E = 0{,}6$—2 *ккал/моль*, поэтому трудно было ожидать, что ФИПФ реагирует с озоном быстрее олефина. Нами был разработан метод оценки скорости реакции озона с различными олефинами в растворах по началу нарастания проскока озона (рис. 5) при озонировании исследуемого соединения. Эта методика была исполь-

зована для оценки относительной скорости реакции ФИПФ с озоном, которая оказалась в области —78—20° в 50—100 раз больше, чем у гексена-1 ($k_{-78°} \approx 5 \cdot 10^6$ против $0{,}8 \cdot 10^5$ *л/моль·сек*), а энергия активации этой реакции — менее 2 *ккал/моль*. Используя данные об уменьшении молекулярного веса при озонировании растворов полибутадиена (рис. 3), можно приближенно оценить реакционную способность ФИПФ по сравнению с C=C-связью в полимерной цепи. Если принять, что на отрезке с постоянным молекулярным весом расходуется только

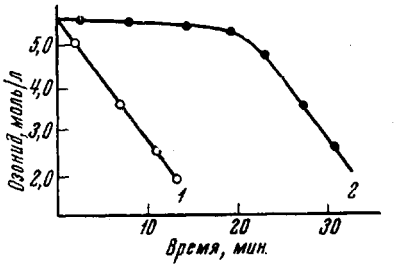


Рис. 4

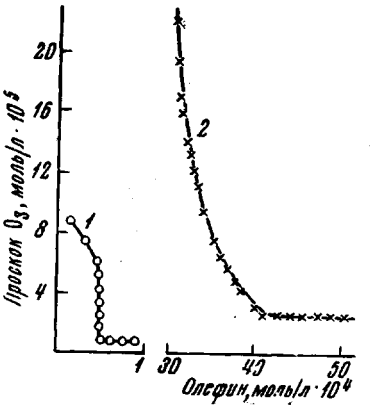


Рис. 5

Рис. 4. Озонирование гексена-1 в CCl_4 без ФИПФ (*1*) и в присутствии 0,6 *моль/л* ФИПФ (*2*) $[O_3] = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*

Рис. 5 Зависимость содержания озона на выходе от концентрации реагента в системе: *1* — $0{,}9 \cdot 10^{-1}$ *моль/л* ФИПФ; *2* — $3{,}6 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* гексена-1. $[O_3] = 4{,}0 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, ацетон, —78°

ФИПФ, а на отрезке резкого уменьшения молекулярного веса озон реагирует как с ФИПФ, так и с полимером, то в области перегиба скорости этих конкурирующих реакций равны:

$$K_{\text{дифф}} \cdot k_1 [O_3] [2\text{ФИПФ}] = K_{\text{дифф}} \cdot k_2 \cdot [O_3] [\text{П}],$$

где $K_{\text{дифф}}$ — коэффициент, учитывающий диффузные факторы; k_1 и k_2 — константы скорости, соответственно ФИПФ и двойных связей; [2ФИПФ] — концентрация ФИПФ с учетом двух реакционноспособных групп в молекуле; [П] — концентрация звеньев цепи, содержащих C=C-связь. Из вышеприведенного уравнения не трудно найти

$$k_1 / k_2 = [\text{П}] / [2\text{ФИПФ}] \approx 150.$$

Аналогичное отношение k_1 / k_2 получается и в том случае, если уменьшать концентрацию ФИПФ в растворе вплоть до полного исчезновения защитного периода.

Был определен стехиометрический коэффициент реакции озона с ФИПФ, который оказался равным 3, т. е. на одну молекулу ФИПФ затрачивается 3 молекулы озона. На кинетической кривой (рис. 5) ясно видно, что скорость реакции двух первых молекул O_3 намного превосходит скорость присоединения третьей. После того, как ФИПФ прореагировал с двумя молекулами озона, его защитное действие прекращается.

Продукты реакции ФИПФ с озоном сложны и, по-видимому, реакция протекает в несколько стадий, в пользу чего свидетельствует перегиб на кинетической кривой (рис. 5). По элементарному составу (C 71%, N 11,2% и H 7,8%), а также по привесу продуктов реакции (22 *г* на 1 моль прореагировавшего ФИПФ) было установлено, что в их состав входит кислород. При исследовании механизма действия антиозонантов на модельные вещества [6] предполагалось, что основными продуктами должны быть окиси аминов. Можно было ожидать, что реакционноспособны-

ми по отношению к озону будут C=C-связи ароматического кольца. Однако из рассмотрения ИК-спектров продуктов реакции следует, что ароматическое кольцо остается незатронутым (максимумы при 1600, 1520 и 1500 $см^{-1}$), а характеристические частоты N-окисей (970—950 и 1200—1300 $см^{-1}$) в спектре отсутствуют. Исчезают также частоты, характерные для связей N—H (3380 и 1540 $см^{-1}$); нарастает интенсивность частот C—N=O (1360—1380 и 1560 $см^{-1}$). Максимумы поглощения при 1460 и при 1680—1750 $см^{-1}$ приписать конкретным структурам не удалось, хотя известно, что при 1680—1750 $см^{-1}$ поглощают многие соединения азота (оксимы и другие). Поскольку продукты реакции ФИПФ с озоном плохо растворимы в CCl_4, для снятия спектра продукты наносили на пластинку KBr из ацетона, растворитель испаряли, пластинку выдерживали 30 мин. в вакууме, после чего снимали ИК-спектр. Появление интенсивной темной окраски в процессе озонирования и переход ее в темно-красную в конце опыта, интенсивный сигнал ЭПР, отвечающий азотокисному радикалу ($A = 11{,}5 \pm 0{,}5$, $B = 7{,}8 \pm 0{,}5$, достигает максимума при поглощении 1,5—2 эквивалентов озона и исчезает при поглощении 3 эквивалентов O_3) и увеличение числа молекул в растворе в конце опыта в 1,5 раза позволяют представить последовательность протекания реакций в следующем порядке:

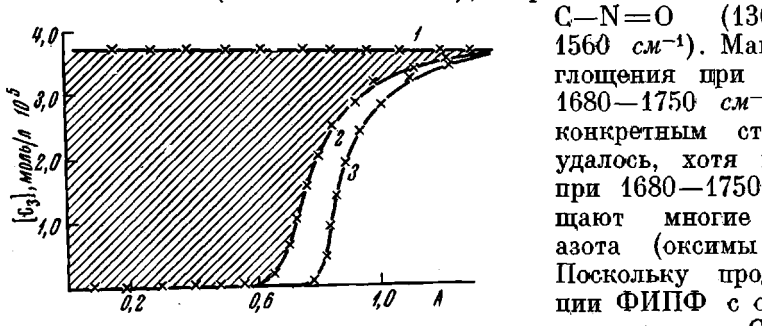
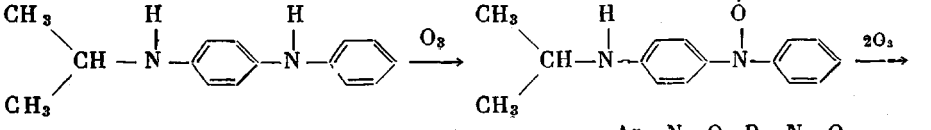
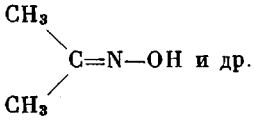


Рис. 6. Зависимость содержания озона на выходе из реактора

1 — опыт без полимера; *2* — полибутадиен без ФИПФ; *3* — с 3% ФИПФ, мол. вес полимера — 60 000. *А* — газовая смесь, *л*



→ нитрозоалкилы, нитрозоарилы, оксимы Ar—N=O, R—N=O



Представлялось также интересным оценить количество озона, присоединившегося к поверхности пленки. Для этого в цилиндрическом реакторе объемом 100 *мл* были размещены полоски пленки общей поверхностью 1000 $см^2$ и через них продували струю озона. Количество присоединившегося озона вычисляли по площади, ограниченной осями и кривыми *1* и *2* (рис. 6, заштрихованный участок). Концентрацию двойных связей на поверхности можно оценить следующим образом: если принять, что молекулы на поверхности расположены в виде решетки из длинных нитей или бус с расстоянием между нитями 3,3 Å, отрезком между бусами на нити — 1,54 Å и периодом чередования C=C-связей — через 4 бусины [16], то на 1000 $см^2$ поверхности будет находиться $0{,}5 \cdot 10^{13}$ C=C-связей ($0{,}9 \cdot 10^{-6}$ молей). В то же время к этой поверхности присоединяется от $30 \cdot 10^{-6}$ моля озона. Поскольку в условиях реакции взаимодействие озона с насыщенными участками цепи практически не протекает, можно предполагать, что в реакции с озоном участвуют и участки молекул, находящиеся на некотором удалении от поверхности. Это возможно благо-

даря подвижности сегмента полимера. Полимер, содержащий ФИПФ, имел небольшое увеличение расхода озона (кривая *2*, рис. 6) по сравнению с контрольным (опыт без ФИПФ).

Выводы

1. Проведена экспериментальная проверка ряда гипотез о механизме действия антиозонантов.
2. Установлено, что в пленке и растворе полибутадиена, а также в смеси с модельным олефином, озон вначале реагирует с N-фенил-N′-изопропил-*n*-фенилендиамином, чем и обусловлено его защитное действие.
3. Снята кинетика проскока озона при реакции N-фенил-N′-изопропил-*n*-фенилендиамина с озоном в растворе при —78° и определена относительная скорость реакции.
4. В продуктах реакции N-фенил-N′-изопропил-*n*-фенилендиамина с озоном найдены азотокисные радикалы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Зуев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 288, 1966.
2. М. А. Отопкова, Ф. Ф. Кошелев, М. М. Донская, Б. В. Унковский, О. П. Коренькова, Синтез и исследование эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, Воронеж, 1964, стр. 125.
3. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, изд-во «Химия», 1964.
4. B. S. Biggs, Rubber Chem. and Technol., 31, 1015, 1958.
5. Ю. С. Зуев, В. Ф. Малофеевская, Тр. НИИРП, 6, 27, 1960; R. W. Murray, D. R. Story, Rubber Plast Age, 89, 115, 1961; E. N. Andrews, M. Braden, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1003, 1963.
6. O. Lorenz, C. R. Parks, Rubber Chem. and Technol., 36, 194, 1963.
7. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль, Химич. наука и пром-сть, 2, 392, 1957.
8. S. Ward, S. A. Lamb, M. A. E. Hodgson, Англ. пат. 804113; 78329, 1960.
9. С. Д. Разумовский, Л. В. Березова, Н. Д. Гильтенок, О. М. Оранская, Ю. Н. Юрьев, В. К. Цысковский, Ж. орган. химии, 1942, 1966; С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Ж. орган. химии, 3, 251, 1967.
10. А. Т. Меняйло, М. В. Поспелов, Успехи химии, 36, 662, 1967.
11. С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 207.
12. R. Criegee, G. Schröder, Chem. Ber., 93, 689, 1960; F. Greenwood, J. Organ. Chem., 29, 1321, 1964.
13. H. T. Stewart, Пат. США 2999831; Chem. Abstrs, 56, 3618, 1957.
14. P. S. Bailey, Chem. Revs., 58, 925, 1958; С. Д. Разумовский, Ю. Н. Юрьев, Нефтехимия, 6, 737, 1966.
15. J. J. Buffalini, A. P. Altschuller, Canad. J. Chem., 43, 2243, 1965.
16. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 66.

STUDYING OF MECHANISM OF PROTECTIVE EFFECT OF ANTIOZONATE N-PHENYL-N′-ISOPROPYL-*p*-PHENYLENEDIAMINE

S. D. Razumovskii, L. S. Batasheva

Summary

Action of ozone on systems olefin-solvent, olefin-solvent-antiozonate, polybutadiene-solvent, polybutadine-solvent-antiozonate, polybutadiene film — antiozonate has been studied. Reaction of ozone with double bonds does not occur in presence of antiozonate because the rate of ozone reaction with antiozonate exceeds the one with double bonds by 150 times. It accounts for mechanism of its protective action. The other hypethesis about mechanism of the protective action have been considered. Infrared and ESR spectra of products of ozon reaction with antiozonate have been recorded and proposal about their nature have been made. Using special technique, rate constant of the reaction has been measured ($K_{-78^\circ} = 5 \cdot 10^5$ l/mol·sec).