

УДК 66.095.26:678.746

**КОНСТАНТЫ ГАММЕТА, АКТИВНОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *пара*-ЗАМЕЩЕННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА**

*A. B. Чернобай, Ж. X. Зеличенко*

В последнее время для количественной оценки реакционной способности органических соединений широко используется корреляция кинетических констант с постоянными уравнения Гамметта [1, 2]. Однако данных, связывающих энергии активации и термодинамические характеристики с уравнениями типа Гамметта, в литературе мало.

Представлялось интересным найти зависимости между константами Гамметта ( $\sigma$ ), энергиями активации и термодинамическими характеристиками процесса полимеризации винильных мономеров.

Целью настоящей работы явилось установление таких зависимостей для мономеров ряда замещенных стирола. В работе выведены уравнения, связывающие  $\sigma$  с энергиями активации, константами реакций полимеризации и их тепловыми эффектами.

Известно, что замещенные стиролы подчиняются правилу Гамметта в реакциях полимеризации и сополимеризации [3—6].

Связь между энергиями активации и параметрами уравнения Гамметта двух производных стирола, из которых один является стиролом ( $M_1$ ), можно вывести следующим образом. Примем, что энергия активации стирола ( $E_1$ ) известна; энергия активации замещенного стирола ( $E_2$ ) равна:  $E_2 = n \lg k_2 T_2 / k_1 T_1$ , где  $k_2 T_2$  и  $k_1 T_1$  — константы гомополимеризации замещенного стирола при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , а

$$n = \frac{2,303R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1},$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Уравнение Гамметта для гомополимеризации этих двух мономеров можно представить в виде:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \rho \sigma + a,$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы гомополимеризации стирола и замещенного стирола, соответственно;  $a$  — отрезок, отсекаемый корреляционной прямой на оси ординат зависимости  $\lg k_2 / k_1$  —  $\sigma$ .

Подставив значения  $\lg k_2$  при температуре  $T_1$  и  $T_2$  и сделав соответствующие преобразования, получим:

$$\rho^{T_1} - \rho^{T_2} = \frac{E_1 - E_2}{n\sigma} \quad (1)$$

По формуле (1) можно подсчитать энергии активации реакций сополимеризации, гомополимеризации и элементарных реакций, зная энергию активации двух мономеров и чувствительность при одной из температур (например  $\rho^{T_1}$ ).

Таблица 1

Энергии активации процесса полимеризации *пара*-замещенных производных стирола

Заместитель в <i>пара</i> -положении	Общая энергия активации полимеризации, ккал/моль	Энергия активации иницирования полимеризации ( $E_{\text{и}}^*$ ), ккал/моль	Энергия активации роста цепи в гомополимеризации ( $E_p$ ), ккал/моль	Энергия активации обрыва цепи в гомополимеризации ( $E_b$ ), ккал/моль	Энергия активации сополимеризации со стиролом ( $E_c$ ), ккал/моль	Тепловой эффект полимеризации ( $Q$ ), ккал/моль
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22112	31564	8620	4580	8200	11,52
OCH <sub>3</sub>	21663	31337	7860	3731	7670	14,56
H	21300	30900	7250	2800	7250	16,40
F	21216	30796	7110	2584	7150	17,56
Cl	20993	30535	6730	2009	6890	19,08
Br	20986	30527	6720	1995	6880	19,12
J	23926	30457	6620	1845	6810	19,52
CN	20450	29891	5810	611	6260	22,74
NO <sub>2</sub>	20247	29650	5470	96	6020	24,12

Определив чувствительность при второй температуре ( $\rho^{T_2}$ ), легко подсчитать энергию активации для всего ряда мономеров.

Энергии активации реакций сополимеризации. Разность энергий активации взаимодействия радикала полистирола с молекулой стирола и молекулой 4-хлорстирола равна 360 ккал/моль [7]. Чувствительность при 333° К для реакции сополимеризации стирола с *пара*-замещенными стиролами  $\rho = 0,575$  [6, 8].

Расчетная чувствительность  $\rho^{T_2}$  при 404° К равна 0,394. Энергию активации взаимодействия радикала полистирола с молекулой стирола принимаем равной 7250 ккал/моль [9].

Отсюда по уравнению (1) легко подсчитать энергию активации роста цепи при сополимеризации стирола с его *пара*-замещенными.

Данные расчета приведены в табл. 1, где мономеры расположены в порядке повышения активности их молекул к радикалу полистирола.

Из табл. 1 видно, что повышение активности молекулы мономера сопровождается уменьшением энергии активации роста цепи в сополимеризации.

Следует отметить, что расчетные энергии активации в этом случае, как и в других, не претендуют на точное совпадение с экспериментальными. Это связано с тем, что коэффициент корреляции зависимости  $\lg k_2 / k_1 - \sigma$  меньше единицы [6]. Однако они дают представление о направлении изменения энергии активации в ряду мономеров, а это позволяет сделать определенные выводы о связи строения мономеров с их реакционной способностью.

Предэкспоненциальные множители ( $B$ ) были рассчитаны для температуры 333° К по формуле (2), выведенной из уравнений Аррениуса и Гаммета:

$$\lg B = \lg k_{m_i m_i} + \rho \sigma + a + E / 2,303 RT, \quad (2)$$

где  $k_{m_i m_i}$  — константа роста цепи при гомополимеризации стирола, которая при 333° К равна 178 [10];  $\rho^{333 \text{ K}} = 0,575$  и  $a = 0,138$  [6]. Расчетные данные, приведенные в табл. 2, позволяют сделать вывод о росте  $B$  с повышением активности молекулы мономера и  $\sigma$ . Изменение  $B$  в ряду мономеров сравнительно небольшое — менее одного порядка.

Энергии активации роста цепи в гомополимеризации. Зная константы роста цепи 4-хлорстирола —  $k_{p(Cl)}^{303 \text{ K}} = 150$  [4] и  $k_{p(Cl)}^{333 \text{ K}} = 420$  [10], легко рассчитать энергию активации роста цепи в гомополимеризации, которая оказалась равной 6730 ккал/моль.

Чувствительность мономеров ряда *пара*-замещенных производных стирола в реакции роста цепи  $\rho_p^{333^\circ\text{K}} = 0,95$  [6]. Расчет чувствительности при  $303^\circ\text{K}$  по формуле (1) дает значение  $\rho_p^{303^\circ\text{K}} = 1,1$ . Приняв  $E_1 = 7250 \text{ ккал/моль}$ , можно рассчитать энергию активации для всего ряда *пара*-замещенных производных стирола. Расчетные данные (см. табл. 1) показывают, что рост активности молекулы и повышение  $\sigma$  сопровождается уменьшением энергии активации роста цепи ( $E_p$ ) при гомополимеризации этих мономеров. Общее изменение  $E_p$  в названном ряду, как и в случае роста цепи при сополимеризации, составляет примерно 2 ккал/моль.

Предэкспоненты (табл. 2) этих реакций изменяются в большей степени, чем при росте цепи в сополимеризации — примерно на два порядка.

Общие энергии активации и гомополимеризации. Интересно было определить энергию активации мономеров ряда *пара*-замещенных стирола в инициированной гомополимеризации. Данных по этому вопросу, за исключением стирола, мы не обнаружили.

Для расчета введено понятие температуры нулевой чувствительности. Из формулы (1) очевидно, что с повышением температуры чувствительность ( $\rho^{T_2}$ ) уменьшается. Температура  $T_2$ , при которой  $\rho^{T_2}$  равно нулю, и является температурой нулевой чувствительности. При  $\rho^{T_2} = 0$  и  $1/n\sigma = m$  (3),  $\rho^{T_1} = m(E_1 - E_2)$  (4). При сополимеризации  $\rho_c^{333^\circ\text{K}} = 0,575$ ,  $E_{1(\text{н})} = 7250 \text{ ккал/моль}$ ;  $E_{2(\text{NO}_2)} = 6020 \text{ ккал/моль}$  и по уравнению (4) параметр  $m = 4,67 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кал}$ . Температуру нулевой чувствительности находили по формуле (1) путем подстановки значения  $n$  и обычных преобразований

$$T_2^0 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - 2,303R\rho^{T_1}\sigma/(E_1 - E_2)} \quad (5)$$

Таблица 2

Коэффициенты скорости ( $k$ ) и предэкспоненты ( $B$ ) элементарных реакций полимеризации при  $333^\circ\text{K}$

Заместитель в <i>пара</i> -положении	Гомополимеризация		Инициирование в гомополимеризации		Рост цепи		Обрыв цепи		Рост цепи при сополимеризации		$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^4$	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^4$		
	$k, \text{ моль}^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot 10^6$	$B \cdot 10^{-15}$	$k_H, \text{ сек}^{-1}$	$B_p \cdot 10^{-4}$	$k_b, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$B_0 \cdot 10^{-4}$	$k_b, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$B_0 \cdot 10^{-4}$	$k_p, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$B_0 \cdot 10^{-4}$				
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,3	4,1	15,7	7,23	4,9	71	52,5	1,3	13,5	111	25,3	2,0		
OCH <sub>3</sub>	6,4	6,0	11,8	7,45	3,6	147	35,2	3,8	11,0	141	14,4	2,3		
H	6,0	5,8	6,9	7,62	1,9	178	25,0	6,5	3,8	178	—	2,7		
F	9,7	8,6	8,7	11,6	2,5	302	17,4	11,4	5,6	263	12,3	2,9		
Cl	11,8	10,4	10,5	7,5	2,1	432	7,0	19,6	4,1	330	16,0	3,1		
Br	11,8	10,5	11,0	7,4	2,1	436	7,9	19,9	4,1	330	10,0	2,2		
J	12,4	11,0	11,4	7,2	1,5	472	5,3	23,0	3,8	355	9,8	3,1		
CN	19,2	16,4	16,4	8,1	24,9	1,3	1037	0,7	73,2	1,8	562	2,1		
NO <sub>2</sub>	23,0	19,5	19,5	4,5	30,5	1,1	1440	0,3	119,0	1,4	684	1,4		

При сополимеризации мономеров ряда *пара*-замещенных стирола со стиролом  $T_2 = 743^\circ\text{K}$ . Для роста цепи в гомополимеризации  $\rho_p^{333^\circ\text{K}} = 0,95$   $E_{1(\text{H})} = 7250 \text{ кал/моль}$ ;  $E_{2(\text{NO}_2)} = 5470 \text{ кал/моль}$ ;  $m = 5,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кал}$  и  $T_2 = 897^\circ\text{K}$ .

Сравнение данных, полученных для процесса сополимеризации и роста цепи при гомополимеризации, показывает, что повышение чувствительности сопровождается ростом параметра  $m$ ,  $\Delta E$  и температуры нулевой чувствительности.

Так как чувствительность в гомополимеризации ( $\rho^{343^\circ\text{K}} = 0,463$ ) близка к чувствительности в сополимеризации ( $\rho_c^{333^\circ\text{K}} = 0,575$ ), можно полагать, что температуры их нулевой чувствительности также близки.

Приняв температуру нулевой чувствительности для гомополимеризации равной  $T_2 = 743^\circ\text{K}$ , можно вычислить параметр  $m$  по уравнению (3) для пары мономеров стирол — 4-нитrostирол при  $343^\circ\text{K}$ ;  $m = 4,42 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кал}$ . Для полимеризации стирола  $E_1 = 21\,300 \text{ кал/моль}$  [9]. Зная  $E_1$ ,  $\rho^{T_1}$  и  $m$ , подсчитываем энергию активации гомополимеризации ( $E$ ) 4-нитrostирола по уравнению (4), которая оказывается равной  $20\,250 \text{ кал/моль}$ . По формуле (1) подсчитываем  $E$  всего ряда *пара*-замещенных производных стирола.  $\Delta E$  крайних членов ряда составляет приблизительно  $2 \text{ ккал/моль}$ .

Направление изменения энергий активации в инициированной гомополимеризации для мономеров изучаемого ряда совпадает с экспериментальными данными Котона для термической гомополимеризации [11].

Значения  $B$  были рассчитаны по формуле (2) так же, как и в предыдущих случаях. Как и при росте цепи в процессах гомополимеризации и сополимеризации, общая энергия активации и предэкспоненциальные множители с повышением активности молекулы мономера и константы Гамметта уменьшаются.

Реакции иницирования гомополимеризации мало отличаются по характеру от реакции сополимеризации. Поэтому можно ожидать, что она, как и реакция сополимеризации, подчиняется правилу Гамметта и температура ее нулевой чувствительности  $T_2$  близка к температуре нулевой чувствительности реакции сополимеризации ( $T_{2c}$ ). По уравнению Гамметта, зная, что  $k_{i(\text{Cl})} = 3,97 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$  и  $k_{i(\text{H})} = 2,98 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$  при  $343^\circ\text{K}$  [12], рассчитываем  $\rho_i$ , которое оказалось равным 0,55. Параметр  $\rho^{343^\circ\text{K}}$  для пары стирол — 4-нитrostирол равен  $4,42 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кал}$  и  $E_1 - E_2 = 1250 \text{ кал/моль}$ . Исходя из этих данных, по уравнениям (1) и (4) находим  $\rho^{T_2}$  и далее рассчитываем энергию активации инициирования реакции гомополимеризации ( $E_i$ ) и  $B$  при температуре  $333^\circ\text{K}$ . Направление изменения  $E_i$  и  $B$  в реакциях инициирования (табл. 1 и 2) одинаковое, как в гомо-, так и в сополимеризации.

Энергии активации реакции обрыва цепи при гомополимеризации ( $E_0$ ) находили по формуле:

$$E_0 = E_i - 2 \cdot (E - E_p) \quad (6)$$

Как и в предыдущих случаях  $E_0$  с повышением активности молекулы мономера и константы Гамметта уменьшается.  $\Delta E$  для первого и последнего членов ряда *пара*-замещенных производных стирола по сравнению с другими реакциями — наибольшая ( $\sim 4,5 \text{ ккал/моль}$ ).

Константы роста цепи в сополимеризации, гомополимеризации и обрыва цепи (табл. 2) определяли по формуле:

$$\lg k_x = \lg k_{i(\text{H})} + \rho\sigma + a, \quad (7)$$

где  $k_{i(\text{H})} = 178 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ,  $\rho_c = 0,575$ ,  $a_c = 0,138$ ,  $\rho_p = 0,95$ ,  $a_p = 0,17$ ,  $k_{0(\text{H})} = 6,54 \cdot 10^7$ ,  $a_0 = 0,15$  (индексы с, р, о относятся к сополимеризации, росту и обрыву цепи в гомополимеризации).  $k_i$  в гомополимеризации рассчитывали по энергии активации и  $k_{i(\text{H})}$  при  $343^\circ\text{K}$ . Константа инициирования полимеризации стирола при  $333^\circ\text{K}$  оказалась равной  $7,52 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ . Далее по уравнению Гамметта, зная, что  $\rho_i^{333^\circ\text{K}} = 0,584$ , рассчитывали  $k_i$  для всего ряда мономеров.

Как и в других случаях, повышение активности молекулы мономера и константы Гаммета приводит к росту  $k_0$  (табл. 2).

Отношение  $k_p / k_0^{1/2}$  при повышении активности молекулы и  $\sigma$  увеличивается, а  $k_p / k_0$  — уменьшается.

Как и следовало ожидать,  $k_0$  с ростом активности молекулы увеличивается с большей скоростью, чем  $k_p$ . Однако  $k_p / k_0^{1/2}$  и  $k_i^{1/2}$  с ростом активности молекулы и константы Гаммета увеличиваются, определяя возрастание общей константы ( $k$ ), которая рассчитана по уравнению Гаммета и элементарным константам ( $k = k_p \cdot k_i^{1/2} / k_0^{1/2}$ ).

Сравнение данных показывает, что в обоих случаях расчета  $k$  довольно близки (табл. 2).

Сопоставляя полученные данные, можно сделать вывод о том, что повышение активности молекул *пара*-замещенных производных стирола и  $\sigma$  уменьшают  $B$  и  $E$  элементарных и общей реакций полимеризации. Как и следовало ожидать, преимущественное влияние на повышение констант скоростей полимеризации оказывает изменение энергий активации, а не изменение предэкспоненциальных множителей.

Понижение энергии активации процессов полимеризации с ростом активности молекулы мономера по отношению к полимерному радикалу указывает на преимущественное влияние на этот процесс активности молекулы, а не полимерного радикала.

**Термодинамические характеристики.** Интересно было выяснить связь между активностью мономеров в полимеризации и термодинамическими характеристиками.

По правилу Поляни [9] энергия активации роста цепи при полимеризации составляет некоторую долю от теплового эффекта процесса ( $Q$ ):

$$E_p = A - aQ, \quad (8)$$

где  $A$  и  $a$  — постоянные. Для взаимодействия радикала с двойной связью константа  $a = 0,25$  [13].

Тепловой эффект реакции полимеризации стирола  $Q_{(H)} = 16,4$  ккал/моль [14],  $E_{p(H)} = 7,25$  ккал/моль. Из формулы (8) находим константу  $A = 11,35$  ккал/моль, которая близка к литературным данным — 11,5 ккал/моль [13].

По формуле (1) энергия активации замещенного стирола

$$E_{p(x)} = E_{p(H)} - n_\sigma (\rho^{T_1} - \rho^{T_2}),$$

где  $x$  — заместитель в *пара*-положении. Подставив значение  $E_{p(x)}$  вместо  $E$  в формулу (8), получим

$$Q = \frac{A - E_{p(H)} + n_\sigma (\rho^{T_1} - \rho^{T_2})}{a} \quad (9)$$

Эта формула дает связь теплового эффекта с параметрами уравнения Гаммета. Исходя из формул (8) и (9), были подсчитаны тепловые эффекты для всего ряда изучаемых мономеров. Данные расчета приведены в табл. 1, из которой следует, что повышение активности молекулы и  $\sigma$  сопровождается увеличением  $Q$  реакции гомополимеризации.

Зависимость между константой скорости, энергией и энтропией активации можно выразить

$$k = e \frac{k' T}{h} e^{\Delta S^\neq / R} \cdot e^{-E / RT}, \quad (10)$$

где  $k'$  — постоянная Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $\Delta S^\neq$  — энтропия активации; или

$$B = e \frac{k' T}{h} \cdot e^{\Delta S^\neq / R}, \quad (11)$$

Таблица 3

Термодинамические характеристики переходного состояния мономеров ряда *пара*-замещенных производных стирола в реакциях полимеризации при 333° К

Заместитель в <i>пара</i> -положении	Свободная энергия активации, ккал/моль				Энталпия активации, ккал/моль				Энтропия активации, ккал/моль					
	$F_p^\neq$	$F_o^\neq$	$F_u^\neq$	$F_c^\neq$	$H^\neq$	$H_p^\neq$	$H_o^\neq$	$H_u^\neq$	$H_c^\neq$	$-S^\neq$	$-S_p^\neq$	$-S_o^\neq$	$-S_u^\neq$	$-S_c^\neq$
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	26243	16120	8733	27388	16443	21449	7951	3917	30901	7547	14,379	26,1	14,46	10,54
$\text{OCH}_3$	25994	16259	8008	27367	16283	21000	7197	3068	30674	7007	14,996	27,21	14,83	9,93
H	26011	16650	7653	27360	16130	20737	6587	2,31	30337	6587	15,84	28,61	16,56	8,93
F	25745	15781	7286	27075	16025	20553	6447	1921	30133	6487	15,59	28,03	16,11	9,18
Cl	25625	15544	6929	26928	15722	20330	6067	1346	29872	6227	15,9	28,46	16,76	8,84
Br	25617	15538	6918	26923	15722	20323	6057	1332	29864	6217	15,897	28,47	16,77	8,83
J	25587	15487	6822	26884	15532	20263	5957	1182	29794	6147	15,97	28,62	16,94	8,75
CN	25521	14965	6051	26570	15454	19787	5157	-52	29232	5597	16,62	29,45	18,34	7,99
$\text{NO}_2$	25208	14746	5769	26419	15240	19584	4807	-567	28987	5357	16,888	29,85	19,62	7,71

а

$$\Delta S^\neq = R \ln \frac{Bh}{ek'T} \quad (12)$$

Отсюда видно, что энтропия активации и предэкспонент изменяются симбатно.

Так как  $k$  полимеризации с повышением  $\sigma$  изменяется антибатом  $B$ , то с ростом активности молекулы  $\Delta S^\neq$  уменьшается.

Свободная энергия активации ( $\Delta F^\neq$ ) [15]

$$\Delta F^\neq = \Delta F_0^\neq - RT\sigma_p, \quad (13)$$

где  $\Delta F_0^\neq$  — свободная энергия активации стандартного соединения, в нашем случае стирола. Из (13) следует, что повышение активности молекулы и  $\sigma$  уменьшает  $\Delta F^\neq$  процессов полимеризации и сополимеризации.

Энталпия процесса активации ( $\Delta H^\neq$ ) может быть представлена как

$$\Delta H^\neq = E - RT, \quad (14)$$

т. е. уменьшение энергии активации снижает также энталпию активации полимеризации.

Для подтверждения указанных положений о взаимозависимости между активностью молекулы мономеров и термодинамическими характеристиками нами были подсчитаны  $\Delta F^\neq$ ,  $\Delta H^\neq$ ,  $\Delta S^\neq$  процесса полимеризации мономеров ряда *пара*-замещенных производных стирола.

Все расчетные данные приведены в табл. 3. Стандартную свободную энергию активации полимеризации стирола подсчитывали по формуле:

$$\Delta F^\neq = RT \cdot 2,303 \lg \frac{k'T}{Rh} \quad (15)$$

и далее находили  $\Delta F^\neq$  и  $\Delta H^\neq$  для всего ряда.

Энтропийный член рассчитывали по формуле

$$\Delta S^\neq = \frac{\Delta H^\neq - \Delta F^\neq}{T} \quad (16)$$

Полученные данные полностью подтверждают предположение об уменьшении свободной энергии, энталпии и энтропии активации процесса полимеризации с ростом активности молекулы мономера.

## Экспериментальная часть

При расчете энергий активации и констант скоростей наибольшие допущения сделаны для реакции инициирования. Поэтому была проведена экспериментальная проверка этой реакции, для которой были взяты стирол с т. кип. 145° (760 мм),  $n_D^{20}$  1,5470 и 4-хлорстирол с т. кип. 60° (5 мм),  $n_D^{20}$  1,5655.

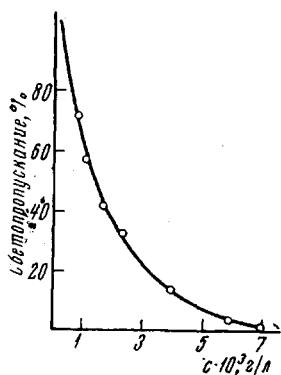


Рис. 1. Зависимость между светопропусканием раствора и концентрацией ( $c$ ) комплекса хлорного железа с роданистым аммонием для толщины слоя в 1 см

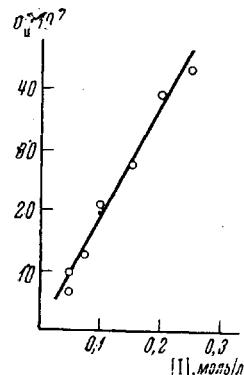


Рис. 2. Влияние концентрации динитрила азоизомасляной кислоты ( $I$ ) на скорость инициирования полимеризации стирола в диметилформамиде при 70°. Концентрация стирола — 1 моль/л

Скорость инициирования ( $v_i$ ) определяли при помощи замедлителя полимеризации — хлорного железа по методу Бэмфорда с стр. [16].

Концентрацию образовавшегося при восстановлении хлористого железа в отличие от [16] определяли по изменению концентрации хлорного железа в реакционной смеси. Последнее переводили в окрашенный комплекс роданистым аммонием и определяли колориметрически. Реакции проводили в N,N-диметилформамиде (т. кип. 154–155°,  $n_D^{20}$  1,4330) в присутствии очищенного динитрила азоизомасляной кислоты.

Содержание хлорного железа в растворе определяли по калибровочной кривой зависимости «светопропускание — концентрация хлорного железа». Калибровочную кривую строили по стандартным растворам железоаммиачных квасцов (рис. 1).

Так как каждый макрорадикал восстанавливает одну молекулу хлорного железа, то по количеству восстановившегося железа можно судить о  $v_i$ .

На рис. 2 представлена зависимость между скоростью инициирования и концентрацией инициатора  $I$ . Эта зависимость близка к линейной; следовательно,  $v_i = k_i I$ .

Отсюда были рассчитаны константы инициирования для стирола и 4-хлорстирола при различных температурах. На рис. 3 приведены температурные зависимости  $k_i$ .  $E_a$  гомополимеризации по этим данным для стирола равна 30,5 и для 4-хлорстирола — 29,3 ккал/моль. Эти значения  $E_a$  довольно близки к расчетным данным, что свидетельствует о надежности методики расчета.

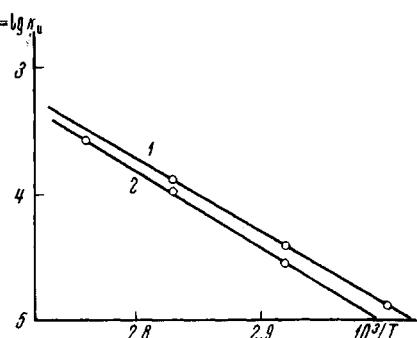


Рис. 3. Температурная зависимость константы инициирования полимеризации стирола (1) и 4-хлорстирола (2) в растворе диметилформамамида

## Выводы

1. Найдены зависимости между параметрами уравнения Гаммета, константами скоростей и энергиями активации реакций полимеризации *пара*-замещенных производных стирола.

2. Показано, что с ростом активности молекулы мономера и константы Гамметта увеличиваются константы всех реакций гомополимеризации и сополимеризации, а предэкспоненциальные множители и энергии активации указанных реакций уменьшаются. Преимущественное влияние на повышение константы скоростей полимеризации оказывает изменение энергии активации, а не изменение предэкспоненциальных множителей. Понижение энергии активации процессов полимеризации с ростом активности молекулы мономера указывает на преимущественное влияние на этот процесс активности молекулы мономера, а не полимерного радикала.

3. Достоверность найденных зависимостей подтверждена экспериментально при изучении реакции инициирования.

4. Выведено уравнение, связывающее константы Гамметта с тепловым эффектом реакции полимеризации, а также подсчитаны теплоты полимеризации мономеров ряда *p*-замещенных производных стирола. Показано, что с повышением активности молекулы мономера к макрорадикалу и увеличением константы Гамметта тепловой эффект реакции гомополимеризации увеличивается.

5. Рассчитаны свободная энергия, энтропия и энтальпия активации процесса полимеризации ряда *p*-замещенных производных стирола. С ростом активности молекулы и константы Гамметта они уменьшаются.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт стеклопластиков  
и стекловолокна

Поступила в редакцию  
26 VII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. У. Т а ф т, мл, Пространственные эффекты в органической химии, Изд-во иностр. лит., 1960.
2. В. А. П а ль м, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967.
3. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948.
4. M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, Makromolek. chem., **86**, 217, 1965.
5. M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, Makromolek. chem., **94**, 238, 1966.
6. А. В. Чернобай, Ж. Х. Зеличенко, Высокомолек. соед., A11, 1470, 1969.
7. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1519, 1948.
8. Б. А. Зайдев, Высокомолек. соед., A9, 1802, 1967.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
10. Ю. А. С п и р и н, Кинетика и катализ, 8, 38, 1967.
11. М. М. К о т о н, Химич. пром-сть, 1961, № 6, 1.
12. А. В. Ч е р н об ай. Высокомолек. соед., A10, 1716, 1968.
13. Н. Н. С е м е н о в, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН ССР, 1958.
14. К. М о р т и м е р, Теплоты реакций и прочность связей, изд-во «Мир», 1964.
15. К. Л ей д л е р, Кинетика органических реакций, изд-во «Мир», 1966.
16. C. H. Bamford, A. D. Genkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., A239, 214, 1957.

#### HAMMETT'S CONSTANTS, ACTIVITY AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS IN POLYMERIZATION OF *p*-SUBSTITUTED STYRENES A. V. Chernobai, Zh. Kh. Zeltchenko

##### Summary

Correlation of activation energies and thermodynamic characteristics of polymerization of *p*-substituted styrenes with parameters in Hammett's equation has been shown. Total and elementary activation energies, heat free energy, enthalpy and entropy of activation of polymerization have been determined. Growth of the monomer activity and of Hammett's constant are accompanied by increase of copolymerization constants, preexponent factors, heats, free energies and activation enthalpy and entropy of polymerization. The main effect on polymerization is caused not by the radical but by the monomer activity. Experimental data on activation energies of initiation confirm theoretical calculations.