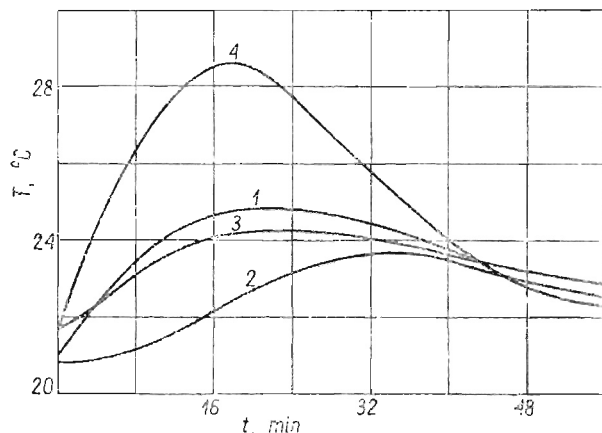




Rys. 8. Krzywe zmiany temperatury podczas utwardzania żywic poliestrowych i kompozycji opartych na tych żywicach: 1 — 100 cz. wag. Polimalu 109; 2 — 78 cz. wag. Polimalu 109, 20 cz. wag. Polimalu 153, 20 cz. wag. octanu trójbutylocyny; 3 — 80 cz. wag. Polimalu 162, 20 cz. wag. octanu trójbutylocyny; 4 — 100 cz. wag. Polimalu 162.

WNIOSKI

Omówiona wyżej metodyka wykreślania krzywych żelowania żywic poliestrowych w cienkich warstwach wynika jako jeden z wielu problemów związanych z badaniami wpływu przeszłości termicznej żywic poliestrowych na ich własności mechaniczne i fizyczne. Prace te, prowadzone w Instytucie Okrętowym PG, mają na celu uzyskanie danych optymalizujących proces utwardzania żywic poliestrowych w ich zastosowaniu na laminaty konstrukcyjne.

Jednocześnie metodyka wyznaczania krzywych żelowania żywic poliestrowych w cienkich warstwach może znaleźć praktyczne zastosowanie w badaniach nad żelkotami.

O jej wyborze zdecydowały: mała grubość tensometru, pozwalająca na umieszczenie go w warstwie żywicy grubości 1 do 2 mm, duża powierzchnia czujnika tensometrycznego pozwalająca na określenie średniej temperatury w badanej warstwie żywicy, możliwość dokładnego pomiaru małych zmian temperatury oraz użycia do pomiarów ogólnie dostępnych tensometrów standardowych. Punkty krzywych żelowania można znaleźć zerując każdorazowo mostek w określonych odstępach czasu, co zapewnia największą dokładność pomiaru, lecz jednocześnie zwiększa poważnie pracochłonność. Jeżeli mostek tensometryczny na to pozwala, można dokonać pomiarów z użyciem rejestratora piszącego, dzięki czemu otrzymujemy gotowy wykres zmian temperatury w trakcie żelowania w funkcji czasu.

Otrzymano 14.V.1969 r.

JAN BUŻNIAK*), TADEUSZ URBANŃSKI**)

Wpływ nitrozwiazków aromatycznych na opóźnianie polimeryzacji rodnikowej

I. WPŁYW NITROBENZENU

Mechanizm opóźniania polimeryzacji rodnikowej przez nitrozwiazki aromatyczne nie jest dotychczas dostatecznie wyjaśniony, czego wyrazem są dwa przeciwstawne poglądy, różnie oceniające rolę grupy nitrowej podczas polimeryzacji. Wg pierwszego z nich grupa nitrowa aktywuje pierścień aromatyczny w pozycjach orto i para, ułatwiając reakcje homolityczne tego pierścienia z polimeryzującymi rodnikami [1—3]. Wg drugiego poglądu grupa nitrowa wchodzi bezpośrednio w reakcję z makrorodnikami, ulegając najpierw redukcji do grupy nitrozowej, następnie zaś tworząc pochodne hydroksyloaminy [4—12].

Nie wszyscy jednak autorzy zgadzali się z przedstawionymi schematami sugerując, że działanie nitrozwiazków może polegać na kilku równocześnie przebiegających reakcjach [13—14].

Wobec powyższych rozbieżności podjęliśmy niniejszą pracę w celu dalszego wyjaśnienia roli grupy nitrowej w procesach polimeryzacji rodnikowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Część doświadczalną pracy oparliśmy na badaniach zmian parametrów charakteryzujących kopolimeryzację nienasyconych żywic poliestrowych, w obecności nitrobenzenu.

Do badań wybraliśmy żywice poliestrowe ze względu na szybki i egzotermiczny przebieg reakcji, pozwalający na osiągnięcie w krótkim okresie czasu dużych różnic temperatury w badanych próbkach. Każda zmiana czy zakłócenie tego procesu, np. przez dodanie związków nitrowych wpływa na wartość mierzonych parametrów.

Dużą zaletą wybranej metody badań stanowi również możliwość obserwowania reakcji do chwili jej całkowitego zakończenia, co jest niemożliwe np. przy pomiarach wiskozymetrycznych lub dylatometrycznych. Należy nadmienić, że prostota powyższej metody stanowi jeszcze jedną jej zaletę. Do badań używaliśmy żywicy poliestrowej Polimal 109 (ZCh. w Sarzynie). Żywicę tę mieszałyśmy dodatkowo z niewielką ilością styrenu w stosunku wagowym 90/10. Mieszanka ta służyła jako wzorzec odniesienia.

Inicjator stanowił nadtlonek benzoulu cz., o zawartości 98,5% $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}]_2$ utarty do konsystencji pasty we ftalanie dwubutylovym w stosunku wagowym 50/50; dodatek pasty do żywicy wynosił 4 g/100 g (próbka wzorcowa).

Używany do badań nitrobenzen wykazywał wysoki stopień czystości (t.t. 5,1—5,5°C; $n_D^{20} = 1,5527$); jego dodatek do żywicy wynosił od 0,1 do 10 g/100 g żywicy.

Do poszczególnych pomiarów odważaliśmy żywicę z dokładnością do $\pm 0,02$ g, inicjator do $\pm 0,01$ g, a nitrobenzen do $\pm 0,002$ g.

Metoda badań była oparta na polskiej normie PN/C-89074. Polegała ona na rejestrowaniu w równych odstępach czasu wzrostu temperatury w 20-gramowych próbkach żywicy z dodatkiem nitrobenzenu, umieszczonych w termostacie o temp. $80 \pm 0,2^\circ\text{C}$, i porównaniu go z przebiegiem wzrostu temperatury próbki wzorcowej w analogicznych warunkach.

Pomiar rozpoczynaliśmy w chwili osiągnięcia przez badaną próbkę żywicy temp. 65°C i kończyliśmy w 1,5 min po osiągnięciu temperatury maksymalnej. Temperaturę odczytywaliśmy co 15 s, a w okolicy oczekiwanego maksimum co 5 s. Wyniki w postaci średniej arytmetycznej podawaliśmy

*) Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

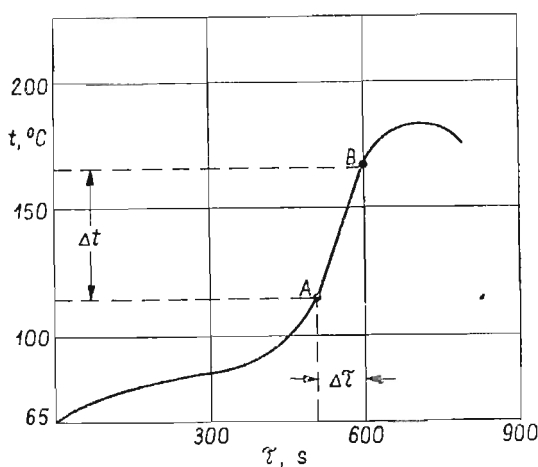
**) Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej.

my na wykresie zależności temperatury (t) od czasu (τ), z którego odczytywaliśmy cztery parametry, tzn.:

- 1) maksymalną temperaturę kopolimeryzacji, t_m °C,
- 2) czas wzrostu temperatury od 65° do 90°C^{*)}, τ_z s,
- 3) czas wzrostu temperatury od 65°C do temperatury maksymalnej^{**)}, τ_u s,
- 4) maksymalną szybkość wzrostu temperatury, v_m °C/min.

Pierwsze trzy wskaźniki są powszechnie znane i używane do badań egzotermiczności polimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych [15–19]. Możliwość ich zastosowania w niniejszych badaniach oparto na pracy Buźniaka [15], w której została dokonana zarówno analiza błędów, jak i zbadany wpływ hydrochinonu, stosowanego powszechnie do stabilizacji nienasyconych żywic poliestrowych [16–19].

Parametru maksymalnej szybkości wzrostu temperatury v_m nie używano dotychczas do badań nienasyconych żywic poliestrowych. Określiliśmy v_m jako największy przyrost temperatury w jednostce czasu w danym pomiarze, a jego wartość obliczaliśmy w sposób graficzny jako $\Delta t/\Delta \tau$ (rys. 1).



Rys. 1. Sposób wyznaczania maksymalnej szybkości wzrostu temperatury (v_m) podczas kopolimeryzacji nienasyconej żywicy poliestrowej w układzie $t=f(\tau)$, gdzie $v_m = \frac{\Delta t}{\Delta \tau}$

Analiza błędów wielkości v_m wykazała, że średni procent błędów rzędu 8% jest większy od analogicznych błędów wielkości t_m , τ_z i τ_u , w wypadku których nie przekroczyły one 1%. Szczegółową analizę błędów tych wielkości przedstawiliśmy w poprzedniej pracy [15].

Pomimo jednak stwierdzenia dużego rozrzutu v_m posługiwaliśmy się w niniejszej pracy tą wielkością ze względu na jej charakterystyczne zmiany pod wpływem nitrobenzenu.

Posługując się opisaną metodą zbadaliśmy wpływ nitrobenzenu na przebieg kopolimeryzacji nienasyconych żywic poliestrowych w szerokim zakresie stężeń od 0,1 do 10 g/100 g żywicy oraz porównaliśmy wpływ jego i niektórych innych jednopodstawionych pochodnych benzenu na przebieg polimeryzacji rodnikowej.

W tym ostatnim wypadku posługiwaliśmy się względnymi wartościami parametrów używanych w niniejszej pracy wg następujących wzorów:

$$\begin{aligned}\Delta t_m &= t_m - t'_m \\ \Delta \tau_z &= \tau'_z - \tau_z \\ \Delta \tau_u &= \tau'_u - \tau_u \\ \Delta v_m &= v_m - v'_m\end{aligned}$$

gdzie: t_m , τ_z , τ_u i v_m — parametry żywicy wzorcowej,
 t'_m , τ'_z , τ'_u i v'_m — parametry tej samej żywicy wzorcowej z dodatkiem badanego związku.

Wartości względne powyższych parametrów nadawały się znacznie lepiej do porównywania ze sobą wpływu różnych związków aromatycznych na przebieg polimeryzacji

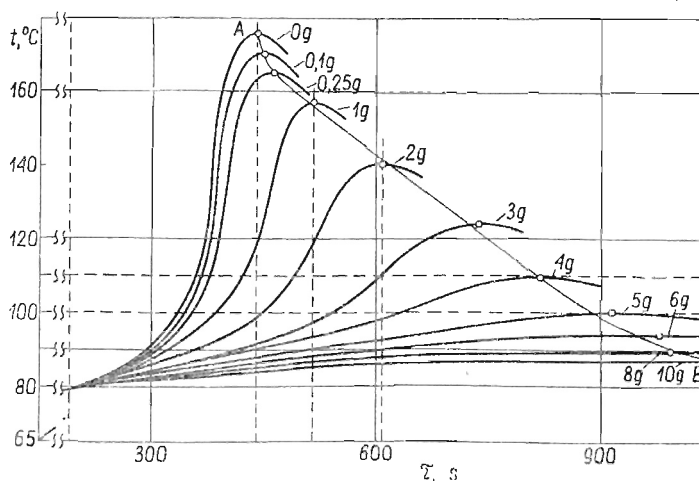
rodnikowej głównie ze względu na pewną niestabilność żywicy wzorcowej i stopniową zmianę jej parametrów bezwzględnych podczas jej przechowywania. Niestabilność żywicy wzorcowej wymagała stałej kontroli tej żywicy. W razie stwierdzenia odchylenia przekraczającego błąd doświadczalnego, wyznaczaliśmy nowe parametry wzorcowe, do których odnosiliśmy dane porównawcze.

Niezależnie od powyższych badań wykonaliśmy analizę jakościową utwardzonej żywicy poliestrowej na nitrobenzenie, dodany do żywicy przed kopolimeryzacją.

W tym celu 75 g żywicy wzorcowej, zawierającej 1,3% nitrobenzenu i nadtlenek benzoulu w 1,5-krotnym nadmiarze molowym w stosunku do nitrobenzenu, poddaliśmy kopolimeryzacji w 80°C. Po reakcji żywica została rozdrobniona, następnie zaś poddana destylacji z parą wodną. Produkt ekstrakcji i destylacji miał charakterystyczny zapach nitrobenzenu i współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,5520$ (teoretycznie 1,55261); poddany redukcji i acetylowaniu przekształcał się w acetanilid o t. t. 111–112°C.

DYSKUSJA

Przebieg kopolimeryzacji żywicy poliestrowej wobec nitrobenzenu



Rys. 2. Krzywe kopolimeryzacji żywicy wzorcowej w funkcji $t=f(\tau)$ przy różnej zawartości nitrobenzenu, wyrażonej w g/100 g żywicy wzorcowej.

W miarę wzrostu zawartości nitrobenzenu w żywicy (rys. 2), stopniowo obniża się maksymalna temperatura kopolimeryzacji (t_m) tej żywicy i zmniejsza maksymalną szybkość wzrostu temperatury (v_m) przy jednoczesnym przedłużeniu τ_z i τ_u .

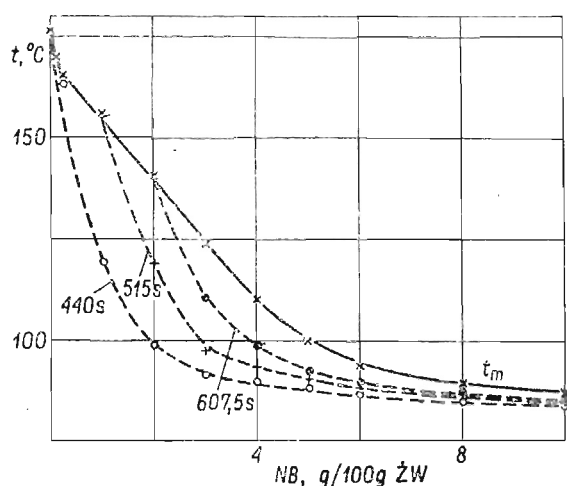
Jak wykazuje również rys. 2, podczas kopolimeryzacji żywicy poliestrowej w obecności nitrobenzenu nie występował okres indukcji tak charakterystyczny dla dodatków inhibitujących [15–21]. Z tego też powodu nitrobenzen zalicza się do typowych opóźniaczy polimeryzacji rodnikowej, co zostało potwierdzone w niniejszej pracy w szerokim zakresie stężeń tego związku w ośrodku polimeryzującym. Jak wiadomo, podział związków na inhibitory i opóźniacze polimeryzacji rodnikowej został zaproponowany przez Foorda [20], a rozwinięty przez Edwardsa i Bramera [21]. Ze wzrostem zawartości nitrobenzenu w próbkach przedłuża się czas osiągnięcia maksimum temperatury, a jednocześnie maleje wartość temperatury maksymalnej. W pewnym zakresie składu mieszanki żywicy z nitrobenzenem, odpowiadającym zawartości 1–4 g tego związku na 100 g żywicy, temperatura maksymalna opada prostoliniowo w miarę przedłużania się czasu jej osiągnięcia.

Na rys. 3–5 przedstawiliśmy wielkości t_m , τ_z , τ_u i v_m w zależności od ilości dodanego nitrobenzenu.

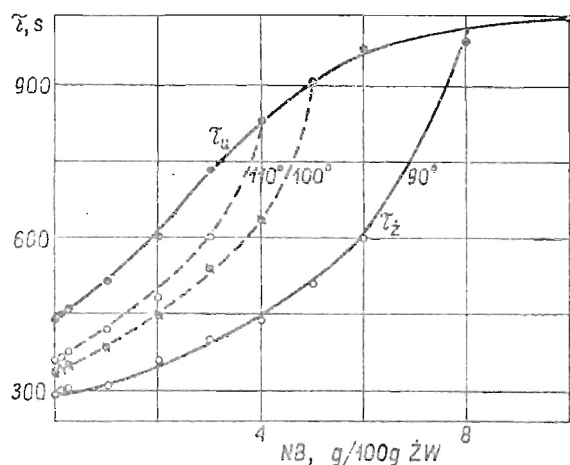
Na rys. 3, oprócz zależności maksymalnej temperatury kopolimeryzacji od ilości nitrobenzenu są również przedsta-

^{*)} W literaturze anglosaskiej nieściśle zwany „gel time” — czas żelowania.

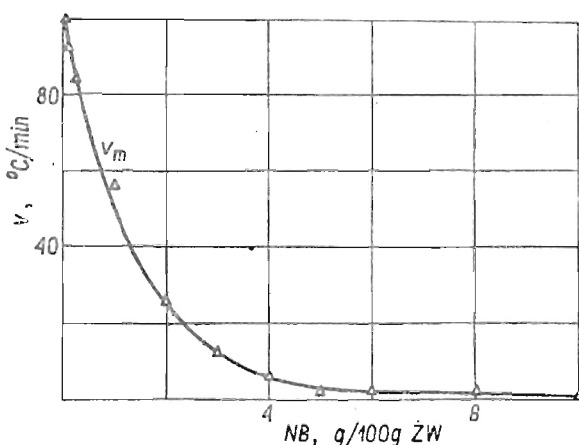
^{**)} J. w. „cure time” = czas utwardzania.



Rys. 3. Zależność maksymalnej temperatury kopolimeryzacji (t_m) żywicy wzorcowej (linia ciągła) oraz krzywe izochroniczne (linie przerywane) odpowiadające czasowi 440, 515 i 607,5 s, od zawartości nitrobenzenu (NB) wyrażonej w g/100 g żywicy wzorcowej (ZW).



Rys. 4. Zależność czasu żelowania (τ_z) i czasu utwardzania (τ_u) żywicy wzorcowej (linie ciągłe) oraz krzywe izotermiczne (linie przerywane) w temp. 100 i 110°C od zawartości nitrobenzenu (NB) wyrażonej w g/100 g żywicy wzorcowej (ZW).



Rys. 5. Zależność maksymalnej szybkości wzrostu temperatury (v_m) żywicy wzorcowej od zawartości nitrobenzenu (NB) wyrażonej w g/100 g żywicy wzorcowej (ZW).

wione krzywe izochroniczne, odpowiadające przerywanym liniom pionowym na rys. 2. Krzywe te otrzymaliśmy biorąc za ich początek temperaturę maksymalną osiągniętą kolejno przez badane próbki żywicy o zawartości nitrobenzenu 0, 1 i 2 g na 100 g żywicy.

Stwierdziliśmy (podobnie jak na rys. 2), że na pewnym odcinku, oznaczającym wzrost zawartości nitrobenzenu w granicach 1–4 g na 100 g żywicy spadek temperatury maksymalnej jest wprost proporcjonalny do zawartości tego nitrozwiązku w badanej żywicy. Wszystkie krzywe na rys. 3 odpowiadające większej od 4 g zawartości nitrobenzenu zbliżają się asymptotycznie do prostej wyrażającej stałą temperaturę układu badawczego (80°C).

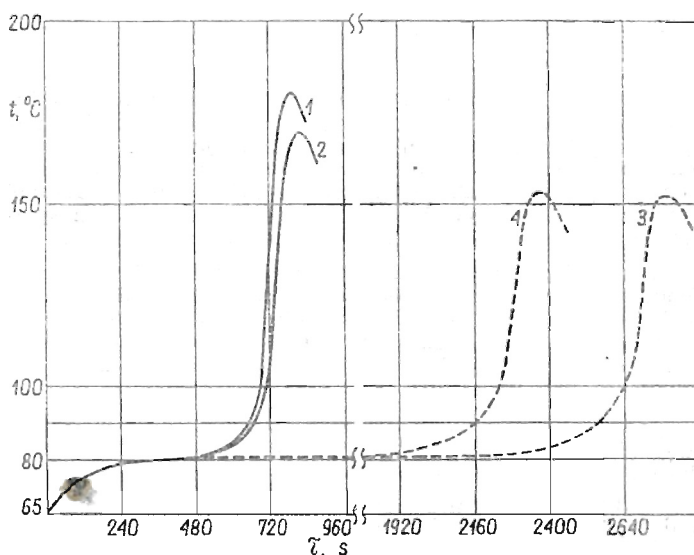
Rys. 4 ilustruje zależność τ_z i τ_u od ilości dodanego nitrobenzenu. Dla porównania z krzywą τ_z przedstawiliśmy inne krzywe izotermiczne charakteryzujące temperatury 100 i 110°C, a zaznaczone na rys. 2 poziomymi liniami przerywanymi.

Wzrost τ_u , początkowo dość szybki, maleje przy większej zawartości nitrobenzenu w żywicy, zbliżając się do stałej wartości.

Rys. 5 przedstawia zależność v_m od ilości dodanego nitrobenzenu. Początkowo szybki spadek wartości tej wielkości stopniowo maleje zbliżając się do zera przy wysokiej zawartości nitrobenzenu w żywicy.

Wszystkie omówione zależności potwierdzają opóźniające oddziaływanie nitrobenzenu na polimeryzację rodnikową, wzrastające stopniowo z jego stężeniem.

Badania wykonaliśmy stosując żywicę wzorcową pochodzącą z tej samej partii. W wypadku użycia różnych partii żywicy uzyskaliśmy niewielkie odchylenia od wartości bezwzględnych, natomiast ogólny zarys krzywych pozostał niezmieniony. Stwierdziliśmy przy tym, że różnice szybkości polimeryzacji można wyeliminować nieco zmieniając stężenie inicjatora. Okazało się bowiem, że spadek liniowy t_m , zależny od zawartości nitrobenzenu w żywicy, można regulować stężeniem inicjatora (rys. 6).



Rys. 6. Zależność maksymalnej temperatury kopolimeryzacji (t_m) żywicy wzorcowej od zawartości nitrobenzenu (NB) przy różnych ilościach inicjatora: I — 3 g; II — 4 g; III — 5 g/100 g żywicy wzorcowej (ZW).

W badaniach naszych przyjęliśmy, że spadek liniowy t_m wynosił zawsze 12°C/g nitrobenzenu w zakresie stężeń 1–4 g tego nitrozwiązku na 100 g żywicy. W zależności więc od jakości użytej partii żywicy ilość inicjatora w dalszych badaniach może się nieco różnić od ilości 4 g/100 g żywicy założonej na początku pracy.

Porównanie wpływu nitrobenzenu na polimeryzację rodnikową z niektórymi innymi jednopodstawionymi pochodnymi benzenu

Dla lepszego naświetlenia roli grupy nitrowej w jej działaniu opóźniającym polimeryzację rodnikową porównaliśmy ze sobą w identycznych warunkach wpływ nitrobenzenu i niektórych innych jednopodstawionych pochodnych benzenu. Stężenia molowe badanych związków były zawsze jednakowe: $2 \cdot 10^{-5}$ gramocząstek/g żywicy. Wyniki tych badań podaje tabela 1.

Tabela 1. WPŁYW JEDNOPODSTAWIONYCH POCHODNYCH BENZENU NA ZMIANY WARTOŚCI t_m , τ_z , τ_u i v_m PRÓBKII WZORCOWEJ

Badany związek $2 \cdot 10^{-5}$ gramocząstek/g żywicy	Δt_m °C	$\Delta \tau_z$ s	$\Delta \tau_u$ s	Δv_m °C/min
Nitrobenzen	10	15	25	16
Toluen	0	0	0	0
Dwufenyl	0	0	0	0
Alkohol benzyłowy	1,5	-22,5	-30	-4
Aldehyd benzoowy	0	0	0	0
Kwas benzoowy	0	5	2,5	4
Fenol	1	22,5	42,5	12
Anizol	0	0	0	0
Chlorobenzen	0	5	7,5	4
Bromobenzen	0	2,5	5	0
Anilina	brak powtarzalności wyników			
N-metyloanilina	działa jako aktywator			
N,N-dwumetyloanilina	działa jako aktywator			
Acetanilid	3,5	-12,5	0	8
N-metyloacetanilid	0	0	0	0
Benzonitryl	-2	0	-10	0

Jedynie nitrobenzen wyraźnie zmniejsza wartość t_m żywicy wzorcowej, natomiast na podwyższenie wartości τ_z i τ_u wpływa także szereg innych związków, jak np. fenol czy kwas benzoowy. W przeciwieństwie do tych związków benzonitryl czy — jak stwierdzono to już dawniej — alkohol benzyłowy [22] wpływał w niewielkim stopniu na przyspieszenie polimeryzacji rodnikowej (ujemna wartość $\Delta \tau_u$).

Szczególnie duże zwiększenie wartości $\Delta \tau_z$ i $\Delta \tau_u$ przez fenol można wytłumaczyć silnie utleniającym środowiskiem, w którym odbywa się polimeryzacja rodnikowa (nadtlenek benzoilu w 80°C). W tych warunkach istnieje możliwość przekształcenia tego związku w pochodne chinoidowe, które jak wiadomo silnie inhibują polimeryzację rodnikową.

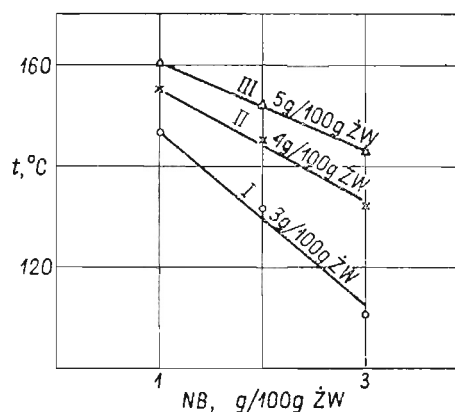
Należy nadmienić, że zbadanie zachowania się w podobnych warunkach aniliny, N-metyloaniliny i N,N-dwumetyloaniliny okazało się niemożliwe.

Anilina w sposób wzrokowo dostrzegalny utleniała się pod wpływem nadtlenu benzoilu, powodując ściemnienie żywicy i nie dając powtarzalnych wyników.

Z kolei N-metyloanilina i N,N-dwumetyloanilina w badanych stężeniach powodowały żelowanie żywicy w ciągu kilku minut w temperaturze otoczenia, działając jako aktywatory inicjowanej polimeryzacji rodnikowej. Właściwości powyższych związków są zresztą znane i opisane w literaturze [23—25].

Wyniki te potwierdzają specyficzne oddziaływanie grupy nitrowej, opóźniające polimeryzację rodnikową.

Porównaliśmy również wpływ nitrobenzenu z nitrobenzenem w identycznych warunkach co poprzednio, ponieważ, jak wiadomo z danych literatury, istnieje możliwość opóźniania polimeryzacji rodnikowej na drodze redukcji grupy nitrowej do nitrozowej [8]. Wyniki tych badań znajdują się na rys. 7 i w tabeli 2.



Rys. 7. Wpływ nitrobenzenu (2) oraz nitrozobenzenu (3) i (4) (krzywa 3 po upływie 0,5 h, krzywa 4 po upływie 2,0 h od chwili dodania tego związku do żywicy) użytych w stosunku $2 \cdot 10^{-5}$ gramocząst./g żywicy, na przebieg kopolimeryzacji żywicy wzorcowej (1).

Tabela 2. WPŁYW NITROBENZENU I NITROZOBENZENU NA ZMIANY WARTOŚCI t_m , τ_z , τ_u i v_m PRÓBKII WZORCOWEJ

Badany związek $2 \cdot 10^{-5}$ gramocząstek/g żywicy	Δt_m °C	$\Delta \tau_z$ s	$\Delta \tau_u$ s	Δv_m °C/min
Nitrobenzen	10	15	25	16
Nitrozobenzen (po 0,5 h)*	28	1910	1965	52
Nitrozobenzen (po 2,0 h)*	27	1505	1575	52

*) p. rys. 7

Oddziaływanie nitrobenzenu i nitrozobenzenu było zdecydowanie odmienne. Wpływ nitrozobenzenu charakteryzuje długi okres indukcji, tak bardzo typowy dla inhibitorów (rys. 7). Jednak okres ten skracał się wyraźnie w miarę przedłużania czasu od chwili zmieszania żywicy wzorcowej z nitrozobenzenem do chwili rozpoczęcia pomiaru, jak wykazuje porównanie krzywych 3 i 4.

Należy przypuszczać, że aktywność inhibicyjna nitrozobenzenu maleje z upływem czasu wskutek tego, że substancja ta wstępuje w reakcje ze składnikami żywicy. Reakcje te przejawiały się zmianą zabarwienia roztworu żywicy początkowo intensywnie zielonego na żółty. Trzeba dodać, że inicjator nie mógł być powodem skracania się okresu indukcji, ponieważ dodawaliśmy go za każdym razem oddzielnie 15 min przed każdym pomiarem.

W odróżnieniu od nitrozobenzenu podczas pomiarów kopolimeryzacji z udziałem nitrobenzenu nie stwierdziliśmy żadnego okresu indukcji, nawet przy dużym stężeniu tego związku w żywicy, sięgającym 10 g/100 g żywicy. Było to stężenie ok. 40-krotnie większe niż w badaniach porównawczych z nitrobenzenem (rys. 2 i 7).

Również wartości liczbowe określające różnice w oddziaływaniu nitrobenzenu i nitrozobenzenu, przedstawione na rys. 7 i tab. 2 wykazują, że nitrozobenzen był związkiem znacznie bardziej aktywnym. O ile wpływ nitrobenzenu w porównaniu z nitrobenzenem w tym samym stężeniu $2 \cdot 10^{-5}$ g-cząst./g żywicy na obniżenie maksymalnej temperatury kopolimeryzacji (t_m) i szybkość wzrostu temperatury (v_m) był zaledwie ok. 3-krotnie większy, to wpływ jego na przedłużenie τ_z i utwardzania τ_u był ok. 100 razy większy.

Powyższe wyniki sugerują zatem, że mechanizm reakcji obydwu omawianych związków w ośrodku polimeryzującym jest odmienny, przy czym nitrobenzen działa znacznie słabiej niż nitrozobenzen.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych przez nas badań należy wnioskować, że opóźnienia polimeryzacji rodnikowej przez nitrobenzen nie można całkowicie wyjaśnić za pomocą dotychczas proponowanych schematów reakcji [1—14].

Hipotezę o opóźniającym oddziaływaniu nitrozwiązków na polimerizację rodnikową w drodze reakcji homolitycznych z pierścieniem benzenowym podwazyli już Hammond i Bartlett [5]. Byli oni zdania, że główna rola w takim działaniu przypada grupie nitrowej. Swoją pogląd oparli przede wszystkim na zachowaniu się dwinitrodurenu, który mimo braku atomów wodoru przy pierścieniu benzenowym opóźniał polimerizację rodnikową.

Pogląd ten poparli Inamoto i Simamura [8] oraz Sinicyna i Bagdasarian [10] sądząc, że zasadniczy mechanizm opóźniania polimerizacji rodnikowej polega na redukcji grupy nitrowej do nitrozowej.

Inamoto i Simamura otrzymali nawet pochodne hydroksyloaminy przez redukcję nitrozwiązków za pomocą rodników 2-cyano-2-propylenowych powstałych podczas rozkładu dwinitrylu kwasu azoizomaskowego w nitrobenzenie i dwinitrobenzenie. Wydajność jednak pochodnych hydroksyloaminy była niewielka i w wypadku redukcji nitrobenzenu wynosiła zaledwie 2,8%. Identycznie przeprowadzona reakcja nitrozobenzenu z tymi samymi rodnikami przez Gingrasa i Watersa [7] dała w wyniku tę samą pochodną hydroksyloaminy z wydajnością 75%.

Porównanie tych danych nasuwa wątpliwości, czy rzeczywiście główny mechanizm oddziaływania rodników z nitrozwiązkami polega na ich redukcji.

Porównanie w niniejszej pracy nitrobenzenu z innymi monopostawionymi pochodnymi benzenu nasuwa przypuszczenie, że istotnie grupa nitrowa jest głównym czynnikiem opóźniającym polimerizację rodnikową. Jeżeli jednak nitrobenzen ulega redukcji do nitrozobenzenu, to jedynie w niewielkim stopniu, gdyż w przeciwnym razie nitrozwiązki oddziaływałyby inhibitorycznie, a nie opóźniająco jak to wynika z naszych obserwacji.

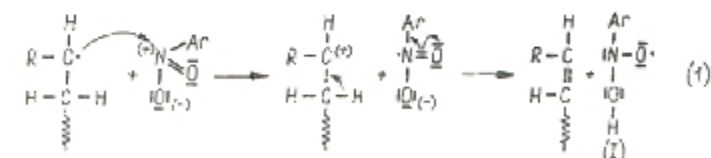
Ponadto w pracy niniejszej używaliśmy silnie utleniającego inicjatora, jakim jest nadtlenuk benzoilu. W tych warunkach redukcja grupy nitrowej była mało prawdopodobna.

Pewną oporność nitrobenzenu do wchodzenia w reakcję z rodnikami potwierdza również wynik analizy jakościowej utwardzonej żywicy poliestrowej, kopolimeryzowanej w obecności nitrozwiązku.

Analizę wykonaliśmy niestety jedynie w sposób jakościowy z powodu niemożności rozpuszczenia utwardzonej żywicy. Niemniej należy sądzić, że tylko nieznaczna część nitrobenzenu ulega reakcji zmieniającej strukturę tego związku lub też, że nitrobenzen ulega reakcji prowadzącej do takiego związku przejściowego, z którego następnie regeneruje się.

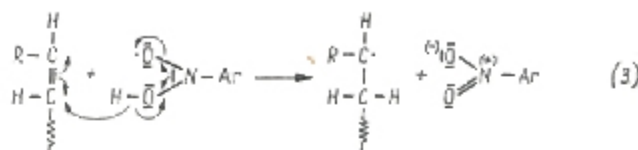
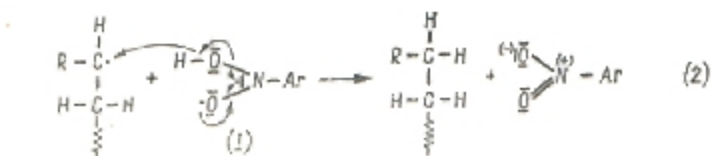
Pewną sugestię odnośnie regeneracji grupy nitrowej wysunęli już Mingin i Pausacker, badając reakcje podstawiania homolitycznego związków aromatycznych z udziałem nitrobenzenu [26]. Autorzy ci nie przedstawili jednak żadnych konkretnych propozycji mechanizmu reakcji.

W wyniku powyższych rozważań proponujemy następujący mechanizm opóźniania polimerizacji rodnikowej, stanowiący odmianę reakcji zaproponowanej przez Sinicynę i Bagdasarian [10]:



Na możliwość występowania związku I wskazywałaby praca Chachaty i Schmidta, którzy za pomocą badań elektronowego rezonansu paramagnetycznego stwierdzili, że nitrobenzen w temp. 77°K pod wpływem atomowego wodoru daje intensywne pasmo [27]. Dowodzi to obecności rodnikowego połączenia nitrobenzenu i wodoru atomowego. Z połączenia takiego może zregenerować się nitrozwiązek.

Należy przypuszczać, że w zależności od warunków związek (I) może ulegać następującym reakcjom regeneracji:



dzięki czemu regeneracja grupy nitrowej następuje bez potrzeby jej redukcji do grupy nitrozowej.

Reakcje (1) i (2) prowadzą w efekcie do zakończenia budowy łańcucha, a reakcje (1) i (3) do przeniesienia reakcji łańcuchowej. Zregenerowana grupa nitrowa może ponownie brać udział w dalszych reakcjach.

Przypuszczalnie mechanizm reakcji wg równań (1) i (3) jest znacznie mniej prawdopodobny, ponieważ nitrozwiązek występowałby w nich jako przenośnik reakcji łańcuchowej. Reakcji takiej nie można jednakże całkowicie wykluczyć.

Podsumowując więc, proponowana rola grupy nitrowej, przedstawiona w reakcjach (1) i (2) lub (1) i (3) sprowadza się do przerywania lub przenoszenia łańcucha reakcji na drodze utworzenia przejściowego i regenerującego grupę nitrową adduktu z atomem wodoru.

LITERATURA

- Price C. C., Durham D. A.: J. Am. Chem. Soc. 65, 757 (1943).
- Price C. C.: J. Am. Chem. Soc. 65, 2380 (1943).
- Price C. C., Read D. H.: J. Polymer Res. 1, nr 1, 44 (1946).
- Bartlett P. D., Kwart H.: J. Am. Chem. Soc. 72, 1051 (1950).
- Hammond G. S., Bartlett P. D.: J. Polymer Sci. 6, 617 (1951).
- Hammond G. S., Ravve R.: J. Am. Chem. Soc. 73, 1891 (1951).
- Gingras B. A., Waters W. A.: J. Chem. Soc. 1954, 1920.
- Inamoto N., Simamura O.: J. Org. Chem. 23, 408 (1958).
- Ihrig J. L., Wong R. K. L.: J. Polymer Sci. 33, 457 (1958).
- Sinicyna Z. A., Bagdasarian C. S.: Z. fiz. chim. 32, 2663 (1958).
- Norris W. P.: J. Am. Chem. Soc. 81, 4239 (1959).
- Bevington J. C., Ghanem N. A.: J. Chem. Soc. 1959, 1071.
- Jackson R. A., Waters W. A.: J. Chem. Soc. 1960, 1658.
- Szye-Lewańska K., Syczewski M.: Tetrahedron, Suppl. 1, 20, 257 (1964).
- Bużniak J.: Polimery 14, 487 (1969).
- Bjorsten J., Tovey H., Harker B., Henning J.: „Polyesters and Their Applications”. Reinhold Publ. Corp., New York 1950.
- Litwin J., Beacham H. H.: Proc. Ann. Tech. Management Conf., Reinforced Plastics Div., Soc. Plastics Ind. 20, (2-F), 1 (1965).
- Mleziwa J.: Polimery 11, 366 (1966).
- Foster L. P., Miller S. B.: Mod. Plastics 44, nr 7, 163 (1967).
- Foord S. G.: J. Chem. Soc. 1940, 48.
- Edwards D. L., Bramer P. T.: Proc. Ann. Tech. Management Conf., Reinforced Plastics Div., Soc. Plastics Ind. 17 (3-B), 1 (1962).
- Szye-Lewańska K.: praca niepublikowana.
- Nozaki K., Bartlett P. D.: J. Am. Chem. Soc. 68, 1688 (1946).
- Horner L., Schwenk E.: Angew. Chem. 61, 411 (1949).
- Berndtsson B., Turunen L.: Kunststoffe 44, 430 (1954).
- Mingin M., Pausacker K. H.: Australian J. Chem. 18, nr 6, 821; 18, nr 6, 831 (1965).
- Chachaty C., Schmidt M. C.: J. Chim. Phys. 62, nr 5, 527 (1965).

Otrzymano 11.XII.1969 r.