3. Предполагается, что роль щелочи сводится к разложению гидроперекисей без разрыва макромолекулы.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Склярова, Е. С. Арутюнян, В. В. Едемская, А. Г. Лисина, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1967, № 1, 40.
2. J. Mizutaki, K. Jamamoto, S. Matsuoka, H. Ihara, Chem. High Polymers, 22, 97, 1965.
3. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 150, 309, 1963.
4. Л. А. Дудина, Л. А. Агаянц, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 1245, 1963.
5. H. Cherdron, L. Höhr, W. Kern, Makromolek. Chem., 52, 48, 1962.
6. Е. Г. Склярова, А. Ф. Луковников, Докл. АН СССР, 175, 1297, 1967.
7. В. А. Сухов, А. А. Батурина, Л. А. Никитина, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., A11, 824, 1969.
8. N. Korblum, H. E. DeLamare, J. Amer. Chem. Soc., 73, 880, 1951.

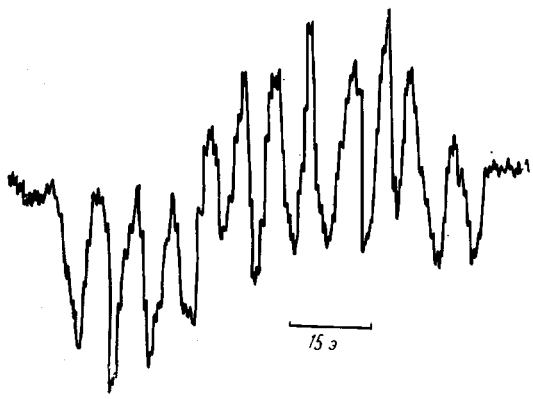
УДК 541.64:678.746

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

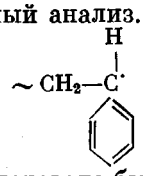
С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, В. Н. Шадрин

Метод ЭПР широко применяется при изучении свободных радикалов. Однако чувствительность существующих ЭПР-спектрометров до настоящего времени оказывалась недостаточной для изучения такой «классической» радикальной реакции, как реакция инициированной полимеризации винильных мономеров в жидкой фазе. Поэтому все сведения, которыми мы располагаем (в частности, значения кинетических констант реакций полимеризации), получены на основании косвенных измерений.

Нами были сконструированы и построены балансные резонаторы для ЭПР-спектрометров, обладающие глубоким частотно-независимым балансом и большими значениями добротности и коэффициента заполнения. Применение этих резонаторов повысило чувствительность ЭПР-спектрометра настолько, что позволило нам приступить к изучению свободных радикалов в реакциях гомогенной жидкофазной полимеризации. Мы начали эту работу с исследования полимеризации стирола. Мономер очищали перегонкой в вакууме непосредственно перед полимеризацией. Инициатором служила дважды перекристаллизованная и высушенная в вакууме перекись бензоила. Концентрация инициатора составляла 3 мол.%; полимеризацию проводили непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра. Приводимые ниже результаты относятся к температуре полимеризации 85°. Сразу же после нагревания образ-



ЭПР-спектр радикалов растущих полимерных цепей стирола

ца записывался спектр ЭПР свободных радикалов; запись повторяли несколько раз в ходе полимеризации. Через 20 мин. нагревание прекращали, образец извлекали из резонатора, лиофильно высушивали и взвешиванием определяли количество образовавшегося полимера. В наших опытах оно составило 30% от исходного количества мономера. Для доказательства того, что наблюдаемые нами спектры действительно принадлежат радикалам растущих полимерных цепей, мы до той же самой температуры в резонаторе нагревали мономер без инициатора и инициатор в нейтральном растворителе (бензол, гептан). И в том и в другом случае спектры ЭПР не наблюдались. Спектр исчезал также и в том случае, если нагревание полимеризационной смеси прекращалось. При возобновлении нагревания спектр восстанавливался. Этот спектр (рисунок) представляет собой мультиплет, состоящий из 12 неполностью разрешенных линий. Неполное разрешение спектра затрудняет его строгий количественный анализ. Если предположить, что в растущем макрорадикале стирола  концевая группа свободно вращается вокруг С—С-связи, то следовало бы ожидать, что из-за взаимодействия неспаренного электрона с α-протоном и двумя эквивалентными β-протонами спектр будет содержать 6 линий. Наличие же в спектре значительно большего числа линий свидетельствует либо о неэквивалентности β-протонов (а, следовательно, о невозможности свободного вращения концевой группы растущего макрорадикала), либо о дополнительном расщеплении линий из-за взаимодействия неспаренного электрона с протонами бензольного кольца. Концентрация радикалов определялась графическим интегрированием спектра и сравнением его со спектром раствора дифенилпикрилгидразила в стироле. Она оказалась равной $(2{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$ *моль/л*. Зная стационарную концентрацию свободных радикалов, время полимеризации и количество образовавшегося полимера, легко определить константу скорости роста k_p. Действительно, уравнение стационарной кинетики полимеризации имеет вид

$$d\mathrm{M} / dt = - k_p \mathrm{M}\dot{\mathrm{R}},$$

где M и $\dot{\mathrm{R}}$ — концентрация мономера и свободных радикалов, а $d\mathrm{M}/dt$ — скорость полимеризации. Подставляя в это уравнение численные значения входящих в него величин, находим, что $k_p = (1000 \pm 200)$ *л/моль·сек*. Таким образом, из данных по ЭПР удалось определить константу скорости роста полимерных цепей стирола. Интересно сравнить полученное нами значение константы скорости роста полимерной цепи с имеющимися в литературе данными, экстраполировав их к 85°. Получаются следующие значения: 390 [1], 750 [2] и 2300 *л/моль·сек* [3]. Можно полагать, что разработанная методика окажется плодотворной для изучения различных реакций свободных радикалов в жидкой фазе.

Выводы

1. Получены ЭПР-спектры макрорадикала растущей цепи полистирола на ранних стадиях полимеризации.
2. Впервые прямым методом измерена константа роста полимерных цепей в реакции полимеризации стирола.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacgua, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1700, 1951.
2. M. Morton, P. P. Salatiello, H. J. Landfield, J. Polymer Sci., 8, 297, 1952.
3. W. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3695, 1948.