

УДК 541(64+515):547.538.141

**ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСНОГО  
ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ  
2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА**

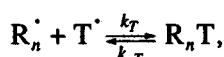
© 1997 г. М. Ю. Заремский, Ю. И. Стояченко, А. В. Плуталова,  
В. Б. Голубев, М. Б. Лачинов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы*

Поступила в редакцию 17.07.96 г.  
Принята в печать 01.08.96 г.

Реакции обратимого ингибирирования радикальной полимеризации нитроксильными радикалами были открыты Смирновым в конце 1980-х годов [1]. За короткое время они заняли ведущее место в области нетрадиционных методов синтеза полимеров прежде всего благодаря тому, что с их помощью удается получить ПС с уникально узким для радикальной полимеризации коэффициентом полидисперсности  $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.2$  [2–5].

Главной особенностью полимеризации в присутствии нитроксилов является то, что при высоких температурах (120°C и выше) взаимодействие растущих полимерных радикалов  $R_n^+$  с радикалами нитроксилов  $T^\cdot$  становится обратимым



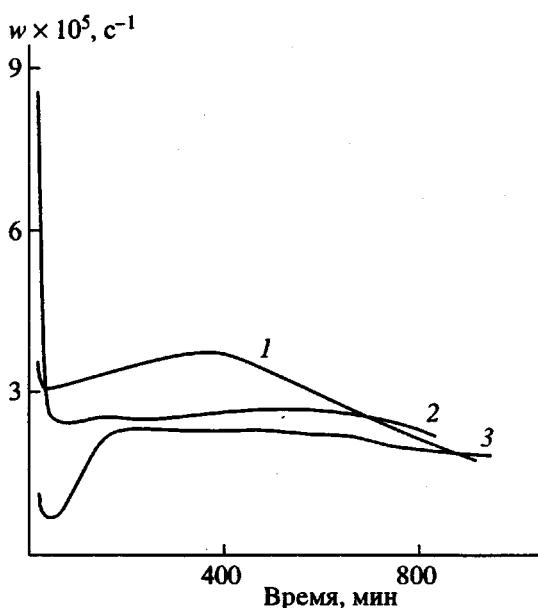
вследствие чего, процесс приобретает черты псевдоживого механизма. Степень проявления “живого характера” полимеризации зависит от константы равновесия  $K = k_{-T}/k_T$  распада аддукта  $R_n T$ , поэтому в последнее время предпринимались попытки ее определения [3, 5] или хотя бы оценки [4]. Однако исследования проводили в области нестационарного начального периода полимеризации, что неизбежно требовало принятия авторами ряда допущений.

В настоящей работе впервые определено значение  $K$  при полимеризации стирола, инициированной пероксидом бензоила в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО =  $T^\cdot$ ) при 120°C в стационарных условиях.

Кинетику полимеризации изучали методом изотермической калориметрии. На рис. 1 представлены кривые зависимости приведенной (отнесенной к текущей концентрации мономера) скоро-

сти полимеризации  $w$  от продолжительности реакции. На всех кинетических кривых выделяются два характерных участка. В течение первых 3–4 ч полимеризация протекает в нестационарном режиме, причем ее скорость может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от условий процесса. Затем скорость полимеризации становится постоянной.

Из значения  $w$  на стационарном участке легко определить стационарную концентрацию  $[R_n^+]_{\text{ст}}$



**Рис. 1.** Зависимость  $w$  от времени при концентрации ТЕМПО  $6 \times 10^{-4}$  (1),  $6 \times 10^{-3}$  (2) и  $3.6 \times 10^{-2}$  моль/л (3). [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.2 : 1.  $T = 120^\circ\text{C}$ .

## Кинетические параметры полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО, 120°C

$[T]_0 \times 10^3$ моль/л	$[\text{Пероксид бензоила}] \times 10^3$ моль/л	$[T]_0$ [пероксид бензоила]	$[T']_{\text{ст}} \times 10^5$	$[R_n^\cdot]_{\text{ст}} \times 10^8$ моль/л	$K \times 10^{10}$ , моль/л
			моль/л		
36.0	30.0	1.2/1	52.0	1.1	1.6
6.0	5.0	1.2/1	3.0	1.3	0.6
0.6	0.5	1.2/1	0.1	1.7	0.3
6.0	5.2	1.15/1	1.4	1.2	0.3
7.0	5.2	1.35/1	1.7	1.0	0.2
8.0	5.2	1.54/1	2.3	1.0	0.3

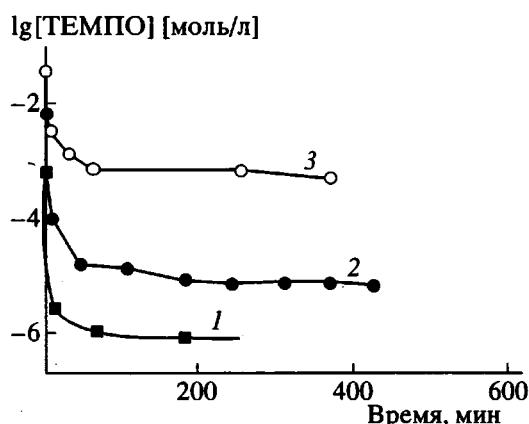


Рис. 2. Изменение концентрации радикалов ТЕМПО от времени при их начальной концентрации  $6 \times 10^{-4}$  (1),  $6 \times 10^{-3}$  (2) и  $3.6 \times 10^{-2}$  моль/л (3). [ТЕМПО] : [пероксид бензоила] = 1.2 : 1.  $T = 120^\circ\text{C}$ .

радикалов  $R_n^\cdot$ , используя соотношение<sup>1</sup>  $w = k_p [R_n^\cdot]_{\text{ст}}$ . Найденное таким способом значение  $[R_n^\cdot]_{\text{ст}}$  составляет  $\sim 10^{-8}$  моль/л и слабо зависит от абсолютных концентраций ТЕМПО и пероксида бензоила.

Параллельно с кинетическими исследованиями методом ЭПР было определено изменение концентрации ТЕМПО в полимеризующейся системе (рис. 2). Видно, что и на кривых расхода ТЕМПО можно выделить два участка. В начальный короткий промежуток времени ( $\sim 10$ – $13$  мин) происходит быстрое понижение концентрации радикалов ТЕМПО, связанное с распадом пероксида бензоила. (По нашим данным, период полураспада пероксида бензоила в исследуемых условиях составляет 5 мин.) Однако уменьшение  $[T']$  продолжается (хотя и не столь быстрое) и по окончании полного исчерпания инициатора. Причина

этого явления пока неясна; в частности, она может быть связана с протеканием различных побочных реакций. Начиная с некоторого момента времени, концентрация ТЕМПО становится постоянной, причем время выхода  $[T']$  на стационарное значение  $[T']_{\text{ст}}$  совпадает с переходом в стационарную область и кинетики полимеризации.

Рассчитанное по формуле

$$K = \frac{k_{-T}}{k_T} = \frac{[R_n^\cdot]_{\text{ст}} [T']_{\text{ст}}}{[R_n T]}$$

значение  $K$  (в предположении независимости  $K$  от длины цепи и  $[R_n T] = [T'] - [T']_{\text{ст}}$ ) составляет порядка  $10^{-10}$  моль/л (таблица) в широком интервале концентраций и близко к определенному ранее в работе [3]; однако при более высоких концентрациях значение константы несколько завышено. Подставляя известное значение  $k_T = 1.5 \times 10^{-7}$  л/моль с [3], получаем константу скорости распада аддукта (или константу реинициирования)  $k_{-T} \approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Столь высокая величина константы реинициирования объясняет сходство полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО с идеальными "живыми" ионными процессами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов Б.Р. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 583.
- Veregin R.P.N., Georges M.K., Hamer G.K., Kazmaier P.M. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 13. P. 4391.
- Veregin R.P.N., Odell P.G., Michalak L.M., Georges M.K. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 7. P. 2746.
- Matyjaszewski K., Gaynor S., Greszta D., Mardare D., Shigemoto T. // J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8. P. 306.
- Fukuda T., Terauchi T. // Chem. Letters. 1996. № 4. С. 293.
- Buback M., Gilbert R. // J. Macromol. Chem., Phys. (in press).

<sup>1</sup> Используемое значение  $k_p$  составляет 2040 л/моль с [6].