

УДК 541.64:542.952:547.538.141

## ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРИ ПСЕВДОЖИВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛА<sup>1</sup>

© 2001 г. Е. В. Черникова, Е. А. Леонова, Е. С. Гарина,  
М. Ю. Заремский, В. Б. Голубев

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

Поступила в редакцию 12.09.2000 г.  
Принята в печать 21.09.2000 г.

Известно, что полимеризация стирола в присутствии нитроксилов при высоких температурах протекает по псевдоживому радикальному механизму [1]. Основной количественной характеристикой этого процесса является значение константы равновесия  $K$ , равное отношению значений констант скорости процессов реинициирования  $k_{-x}$  и обратимой рекомбинации радикала роста цепи  $P^\cdot$  с нитроксильным радикалом  $X^\cdot$  – агентом обратимого ингибиования  $k_x$



Для наиболее подробно изученного случая – псевдоживой полимеризации стирола в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксида (**ТЕМПО**) значение  $K$  при 120–125°C было определено рядом авторов; по этим данным значение  $K$  лежит в интервале  $(1\text{--}6) \times 10^{-11}$  моль/л [1–4]. Значение  $k_{-x} = 5 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> было найдено при 114°C в работе [5]. Отсюда для константы скорости ингибиования получено значение  $k_x \approx 10^7$  л/моль с. Мы провели прямое определение этой величины в независимом эксперименте.

Известно, что константа  $k_{-x}$  распада аддукта  $PX$  сильно зависит от температуры, и при 60°C процесс реинициирования фактически не происходит [6]. В то же время реакция рекомбинации радикалов роста цепи  $P^\cdot$  с радикалами  $X^\cdot$  практически безактивационна. Это обстоятельство позволяет определить значение  $k_x$  в отсутствие реакции реинициирования.

Мы провели полимеризацию стирола, инициированную перекисью бензоила, в присутствии ТЕМПО при 60°C. Время полимеризации (4–8 мин) выбирали таким образом, чтобы концентрация ТЕМПО по данным ЭПР менялась не более чем на 10–15%. За это время конверсия мономера составила не более 0.01%. Образовавшийся в присутствии ингибитора ТЕМПО полимер лиофильно высушили и проанализировали методом ГПХ. Значение  $k_x$  рассчитали по формуле

$$\bar{P}_n = \frac{k_p[M]}{k_x[X^\cdot]},$$

где  $k_p = 380$  л/моль с [7].

Результаты трех экспериментов при разных значениях концентрации ТЕМПО  $X^\cdot$  приведены в таблице. Видно, что найденные значения константы рекомбинации удовлетворительно совпадают друг с другом и отвечают ожидаемому значению  $k_x$ , полученному на основании литературных данных для значений  $K$  и  $k_{-x}$ .

Значение константы скорости рекомбинации радикалов роста с ТЕМПО и степени полимеризации образующегося полимера, определенное при 60°C при разных концентрациях ингибитора ([стирол] = 8.7 моль/л, [ПБ] =  $4 \times 10^{-4}$  моль/л)

| [ТЕМПО] × 10 <sup>6</sup> ,<br>моль/л | $\bar{P}_n$ | $k_x \times 10^{-7}$ , л/моль с |
|---------------------------------------|-------------|---------------------------------|
| 2.0                                   | 230         | 0.77                            |
| 3.7                                   | 120         | 0.74                            |
| 10.0                                  | 40          | 0.83                            |

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33358).

Определенное значение константы  $k_x$  скорости рекомбинации радикалов роста стирола с нитроксилом ТЕМПО оказалось также очень близким к найденному нами недавно независимо и совершенно другим методом (методом спиновой ловушки) значению константы скорости рекомбинации этого радикала с другим нитроксилом R-CH<sub>2</sub>-CH-N-*tert*-Bu [8] ( $k_x = 0.4 \times 10^7$  л/моль с Ph O· при 35°C).

Найденное значение  $k_x$  замыкает цепочку определенных независимо значений параметров, характеризующих процесс псевдоживой полимеризации стирола в присутствии ТЕМПО, и тем самым резко увеличивает степень достоверности найденных ранее значений этих параметров, определение которых было связано с заметным количеством допущений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментального естествознания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 389.
2. Заремский М.Ю., Стояченко Ю.И., Плуталова А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 1. С. 165.
3. Королев Г.В., Марченко А.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
4. Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsuji Y., Miyamoto T., Kobatake S., Yamada B. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6393.
5. Goto A., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5183.
6. Ильин А.А., Смирнов Б.Р., Голиков И.В., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 597.
7. Buback M., Kuchta F.D. // Prepr. 2 IUPAC-sponsored Int. Symp. on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanisms. Italy, 1996. P. 94.
8. Голубев В.Б., Петрухина О.О., Зубов В.П. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия (в печати).

Сдано в набор 23.10.2000 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Тираж 329 экз.

Подписано к печати 29.12.2000 г.

Усл. кр.-отт. 8.1 тыс.

Зак. 4326

Формат бумаги 60 × 88<sup>1/8</sup>

Уч.-изд. л. 23.8

Бум. л. 12.0

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,  
Отделение общей и технической химии РАН,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6