

УДК 541.64:542.952:547.567

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ХИНОНОВ¹

© 2005 г. Д. Ф. Гришин*, А. А. Щепалов*, В. К. Черкасов**

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского

603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

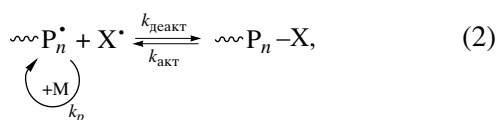
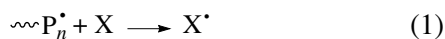
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 30.08.2004 г.

Принята в печать 26.04.2005 г.

Изучено влияние 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинонов-1,2 на кинетические параметры радикальной полимеризации метилметакрилата и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия радикалов роста с исследуемыми пространственно затрудненными хинонами, а также бензохиноном-1,2 и бензохиноном-1,4. Оценено влияние пространственного строения хинонов на их ингибирующую активность.

Проблема управления стадией роста цепи в условиях радикального иницирования, в том числе путем регулирования кинетических параметров полимеризации (мет)акриловых мономеров с целью осуществления процесса в безгелевом режиме, относится к числу приоритетных направлений синтетической химии высокомолекулярных соединений [1]. Один из путей решения этой проблемы связан с использованием стабильных радикалов или их источников в качестве регулирующих добавок [2]. Такими реагентами могут служить нитрозосоединения [3], нитроны [4, 5], металлосоодержащие мономеры [6] и другие соединения, способные взаимодействовать с радикалами роста с образованием относительно устойчивых спин-аддуктов, регулирующих рост цепи по механизму обратимого ингибирования:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32688) и Научно-технической программы Министерства образования РФ “Университеты России” (проект УР 05.01.018).

E-mail: grishin@ichem.unn.runnet.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

где $\sim\sim P_n^{\bullet}$ – растущий полимерный радикал, X – регулирующая добавка, X^{\bullet} – стабильный радикал, например нитроксил, $k_{\text{деакт}}$ – константа скорости реакции акцептирования радикалов роста стабильными радикалами, $k_{\text{акт}}$ – константа скорости реакции распада аддукта радикалов роста со стабильными радикалами.

В плане развития теоретических основ и практических приложений контролируемого синтеза полимеров в условиях радикального иницирования несомненный интерес представляет поиск новых эффективных регуляторов роста цепи, обеспечивающих безгелевое проведение синтеза макромолекул и целенаправленное формирование молекулярно-массовых характеристик. Как известно [7–10], для регулирования кинетических параметров полимеризации и молекулярно-массовых характеристик высокомолекулярных соединений нередко используют бензохинон, хлоранил и их аналоги. Существенным недостатком применения указанных соединений является то, что они эффективно работают лишь при полимеризации стирола, а в случае ряда других мономеров проявляют склонность к сополимеризации, встраиваясь в полимерную цепь. В целом поведение хинонов, особенно пространственно затрудненных, в процессах полимеризации изучено недостаточно, и в свете новых взглядов на проблему управления

ростом цепи в условиях радикального инициирования [1] требует дальнейшего изучения. В этой связи представлялось перспективным исследование полимеризации метилметакрилата (**ММА**), как одного из наиболее промышленно значимых мономеров, в присутствии хинонов различного строения, в том числе пространственно затрудненных.

В нашей работе в качестве объектов исследования были выбраны пространственно затрудненные хиноны – 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (**35Q**) и 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (**36Q**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА очищали по известной методике [11] многократным промыванием 5–10 %-ным раствором щелочи, дальнейшим отмыванием до нейтральной среды дистиллированной водой, сушили над прокаленным хлоридом кальция и перегоняли при пониженном давлении. Физико-химические константы соответствовали литературным данным. **35Q** и **36Q** синтезировали по методике [12]. **ДАК**, использованный в качестве инициатора, очищали по стандартной методике [13].

Образцы для полимеризации дегазировали в стеклянных ампулах путем трехкратного замораживания-размораживания в жидком азоте при остаточном давлении 1.6 Па, после чего ампулы запаивали. Соотношение [**ДАК**]:[хинон] варьировали в диапазоне (1: 0.1) – (1: 3).

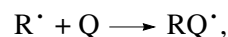
Полимеризацию проводили при 343 К. Контроль за кинетикой процесса осуществляли гравиметрическим, dilatометрическим [14] и калориметрическим [15] методами.

Молекулярную массу **ПММА** определяли вискозиметрически [16] (растворитель хлороформ). Для расчета использовали уравнение Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = 3.995 \times 10^{-6} M_{\eta}^{1.251}$. Анализ ММР образцов осуществляли методом ГПХ на установке с набором пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 1×10^5 , 3×10^4 , 1×10^4 , 1×10^3 и 250 \AA (“Waters”, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (“Waters”), элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные **ПС**-стан-

дарты. Пересчет средних ММ от калибровки по **ПС**-образцам к **ПММА** проводили по формуле $\lg(M_{\text{ПММА}}) = 1.019 \lg(0.644M_{\text{ПС}})$ [17].

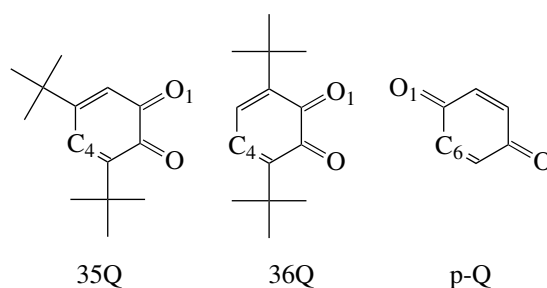
Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре АЭ-4700 в специальных ампулах. Методика исследования аналогична описанной в работе [18]. В качестве спиновой ловушки использовали 2-метил-2-нитропропан (**МНП**).

Квантово-химическое моделирование взаимодействия хинонов различного строения с радикалами роста выполняли с использованием в качестве модельного радикала частицы $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, содержащей в своем составе аналогично **ПММА**-радикалу третичный атом углерода, метильную и сложноэфирную группы:



где **Q** – хинон, соответствующего строения, **R**^{*} – радикал $\text{CH}_3\text{C}^*(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$.

Рассмотрены и проанализированы возможные направления атаки радикалом молекулы хинона, в том числе присоединение по атому кислорода (**O**₁) и по атому углерода в бензольном кольце в положении 4 (**C**₄) для бензохинона-1,2 и его ди-*трет*-бутильных производных (**35Q** и **36Q**), а также в положении 6 (**C**₆) для бензохинона-1,4:



При проведении квантово-химических расчетов использовали программу Gaussian 98 [19]. Расчеты выполняли в рамках теории функционала плотности [20, 21]. Использовали нелокальный обменный функционал Becke 1988 [22] совместно с градиентным корреляционным функционалом Perdew 86 [23] – B3P86 с базисным набором 6-31G(d). Для всех рассчитываемых молекул и радикалов найден минимум потенциальной энергии, стациона-

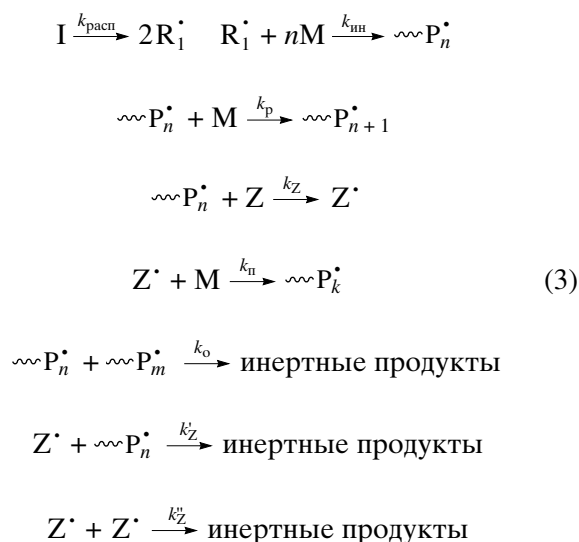
Таблица 1. Влияние концентрации 36Q и 35Q на скорость полимеризации ММА на начальных степенях конверсии ([ДАК] = 8.85 ммоль/л), $T = 343$ К)

Добавка	[Z], моль/л	$v \times 10^4$, моль/л с	$v/[M] \times 10^5$, 1/с
–	0	7.08	8.00
36Q	4.43	5.09	5.75
	8.85	3.98	4.50
	13.28	3.38	3.82
	17.70	2.80	3.16
	26.55	2.29	2.59
35Q	0.89	1.48	1.67
	1.77	0.72	0.81
	2.40	0.63	0.71
	2.66	0.52	0.59
	3.60	0.42	0.47
	4.80	0.27	0.31

нарные точки охарактеризованы расчетом колебательных частот.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В общем виде при полимеризации мономера М в присутствии инициатора I и нерадикальной ингибирующей добавки Z можно записать следующую систему уравнений.



Здесь $k_{\text{н}}$ – константа скорости реакции продолжения цепи (включение молекулы ингибитора Z в полимерную цепь).

При кинетическом анализе схемы (3) в работах [24, 25] было получено уравнение

$$\begin{aligned}
 \frac{\Phi^2[Z]}{1-\Phi^2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{1-\Phi^2}{\Phi^2 \Phi^2}} \right) &= \\
 = \frac{k_o v}{k_p k_z [M]} \sqrt{1 + \frac{1-\Phi^2}{\Phi^2 \Phi^2}} + \frac{k_n k_o [M]}{k'_z k_z}, & \quad (4)
 \end{aligned}$$

где v – скорость полимеризации в присутствии ингибитора, $[Z]$ – концентрация ингибитора (моль/л), $[M]$ – концентрация мономера, $\Phi = v/v_0$ (v_0 – скорость полимеризации в отсутствие ингибитора), $\Phi = k_z/(k_o k''_z)^{1/2}$.

Расчет проводился в предположении $\Phi^2 \gg 1$ [24, 25]. В этом случае $\sqrt{1 + \frac{1-\Phi^2}{\Phi^2 \Phi^2}} \rightarrow 1$, и уравнение (4) приобретает более простой вид (5)

$$\frac{2\Phi^2[Z]}{1-\Phi^2} = \frac{k_o v}{k_p k_z [M]} + \frac{k_n k_o [M]}{k'_z k_z} \quad (5)$$

При соблюдении схемы (3) зависимость величины $2[Z]\Phi^2/(1-\Phi^2)$ (левая часть уравнения (5)) от приведенной скорости полимеризации $v/[M]$ будет представлять собой прямую линию с тангенсом угла наклона, равным $k_o/(k_p k_z)$, и отрезком, отсекаемым по оси ординат, равным $\frac{k_n k_o [M]}{k'_z k_z}$.

Константы роста k_p и обрыва k_o определены для широкого круга мономеров. Таким образом, из уравнения (5), зная зависимость скорости ингибированной полимеризации от концентрации ингибитора, легко определить константу скорости акцептирования радикалов роста ингибитором Z – k_z и отношение k_n/k'_z .

На основании результатов кинетических исследований нами измерены начальные скорости полимеризации ММА при 343 К для различных концентраций 36Q и 35Q (табл. 1). Начальные скорости полимеризации в присутствии 36Q определены из дилатометрических измерений для конверсии мономера 0–10%. При проведении полимеризации в присутствии 35Q скорость полимеризации начинает изменяться (увеличивается) уже при конверсии ММА 2–5% (рис. 1) в зависимости от начальной концентрации 35Q. В этом случае скорость рассчитана из кинетических измерений до конверсии мономера 2%.

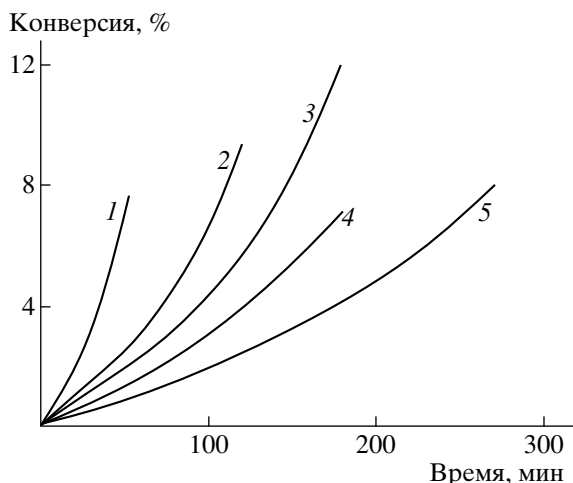


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA на ранних конверсиях MMA в присутствии 35Q при 343 К. [35Q] = 0.89 (1), 1.77 (2), 2.66 (3), 3.63 (4) и 4.78 ммоль/л (5). [ДАК] = 8.85 ммоль/л.

Зависимость величины $2[Z]\phi^2/(1 - \phi^2)$ от приведенной скорости полимеризации $v/[M]$ (рис. 2), как для 36Q, так и для 35Q представляет собой прямую линию, что позволяет утверждать о справедливости схемы (3) и уравнения (5) для данных добавок. Методом наименьших квадратов были рассчитаны величины $k_0/(k_p k_Z)$ и $\frac{k_n k_0 [M]}{k'_Z k_Z}$. Значение соотношения $k_0/(k_p k_Z)$ для 36Q оказалось равным 105.7 мольс/л, а $\frac{k_n k_0 [M]}{k'_Z k_Z} = 0.0035$ моль/л.

Воспользовавшись известными значениями $k_p = 866$ л/мольс и $k_0 = 2.64 \times 10^7$ л/моль с для полимеризации MMA при 343 К [26], получаем $k_Z = 290$ л/моль с и $k_n/k'_Z = 4 \times 10^{-9}$.

Для полимеризации MMA в присутствии 35Q получено соотношение $k_0/(k_p k_Z) = 4.80$ мольс/л, а $\frac{k_n k_0 [M]}{k'_Z k_Z} = 9 \times 10^{-7}$ моль/л. Откуда для 35Q имеем $k_Z = 6340$ л/мольс и $k_n/k'_Z = 2 \times 10^{-11}$. Как следует из полученных данных, константа скорости акцептирования макрорадикалов 35Q более чем в 20 раз превышает аналогичную величину для 36Q (табл. 2).

Кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии 36Q представлены на рис. 3 и 4а. Видно, что благодаря небольшой константе ингибирования (табл. 2) начальная скорость полиме-

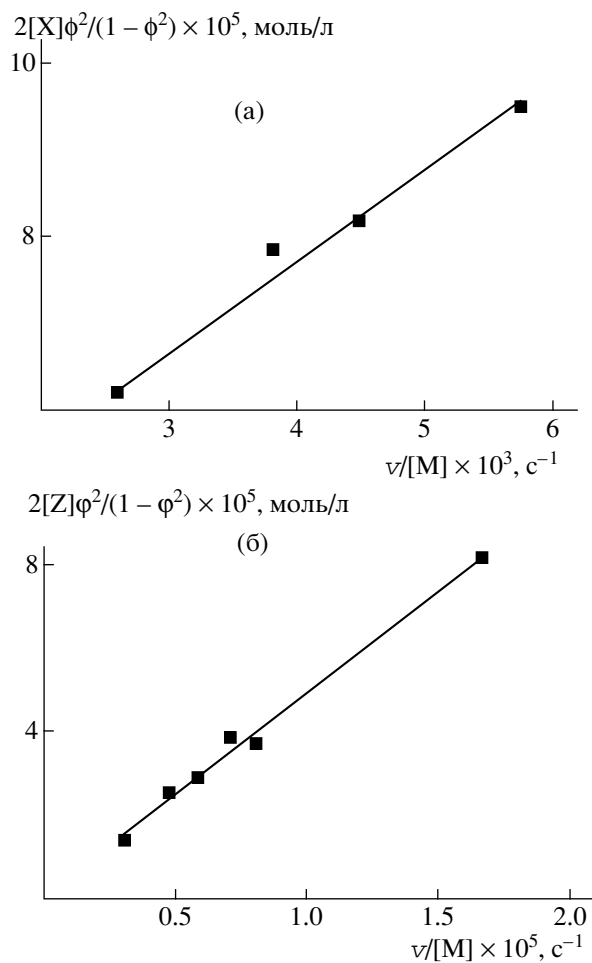


Рис. 2. Расчет кинетических констант ингибирования полимеризации MMA хинонами 36Q (а) и 35Q (б) при 343 К. [ДАК] = 8.85 ммоль/л.

ризации MMA в присутствии 36Q уменьшается незначительно (табл. 1). Однако уже при эквимолярной концентрации хинона по отношению к инициатору гель-эффект полностью подавляется, предельная конверсия остается высокой – около 90%. Таким образом, хинон 36Q позволяет проводить безгелевую полимеризацию MMA вплоть до глубоких конверсий с небольшим повышением общей продолжительности процесса.

Таблица 2. Константы ингибирования полимеризации MMA при 343 К бензохиноном-1,4, 35Q и 36Q

Добавка	$k_Z \times 10^{-3}$, л/моль с	$k_n/k'_Z \times 10^{10}$
35Q	6.34	0.24
36Q	0.29	43
Бензохинон-1.4	2.4*	—

* $T = 317$ К [21].

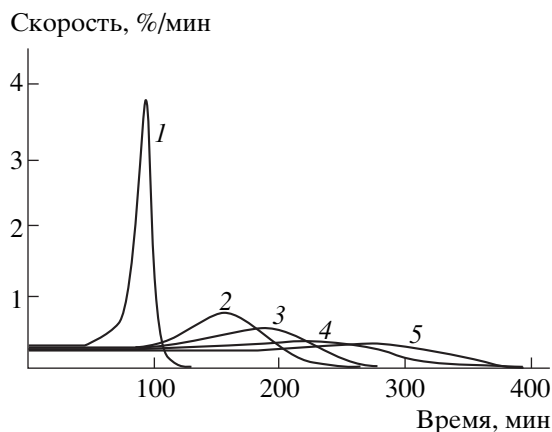


Рис. 3. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии 36Q при 343 К. $[36Q] = 0$ (1), 4.43 (2), 6.20 (3), 8.85 (4) и 11.51 ммоль/л (5). $[ДАК] = 8.85$ ммоль/л.

Анализ молекулярно-массовых характеристик образцов ММА, синтезированных в присутствии 36Q, свидетельствует о том, что кривые ММР унимодальны (рис. 5). С увеличением конверсии максимум на кривых сдвигается в область больших значений ММ. К концу процесса происходит некоторое уширение кривой ММР. Полидисперсность изменяется от 1.7 на конверсии 2% до 2.5 на конверсии 85%. Среднечисленная ММ продукта в ходе полимеризации в присутствии 36Q равномерно нарастает от 1.5×10^5 до 2.8×10^5 (рис. 6, прямая 1).

Несколько иное влияние на полимеризацию ММА оказывает хинон 35Q. В частности, введение небольшого количества 35Q в полимеризующую систему практически на порядок уменьшает скорость (табл. 1). При этом по мере исчерпания хинона скорость процесса значительно увеличивается (рис. 1). При обесцвечивании раствора, указывающего на исчезновение хинона, наблюдается гель-эффект. При введении эквивалентного (по отношению к инициатору) количе-

Таблица 3. Изменение энергии при взаимодействии хинонов с радикалом $CH_3C^*(CH_3)COOCH_3$ (метод расчета ВЗР86/6-31G(d))

Хинон	Значения E (кДж/моль) при направлении атаки	
	O ¹	C ⁴
35Q	-124	-15
36Q	-104	-42
Бензохинон-1,2	-131	-71
Бензохинон-1,4	-98	-64

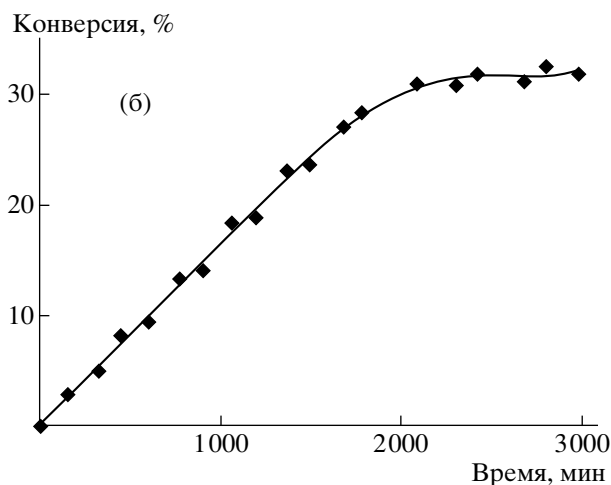
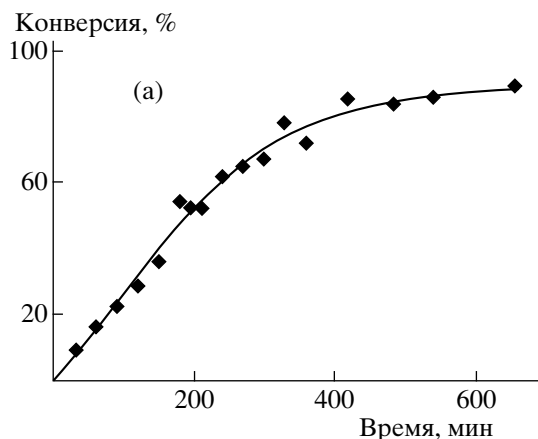


Рис. 4. Интегральные кинетические кривые полимеризации ММА при 343 К в присутствии 8.85 ммоль/л 36Q (а) и 35Q (б). $[ДАК] = 8.85$ ммоль/л.

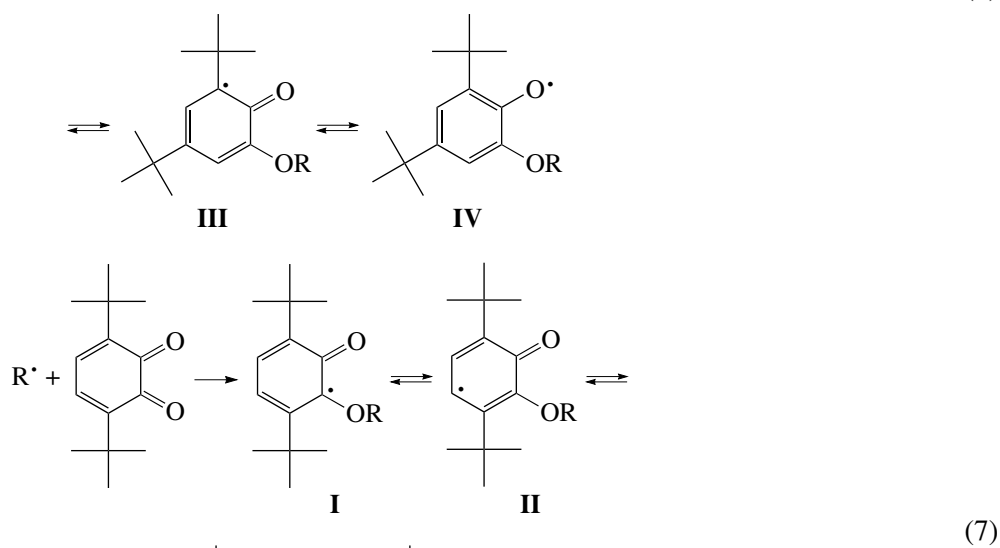
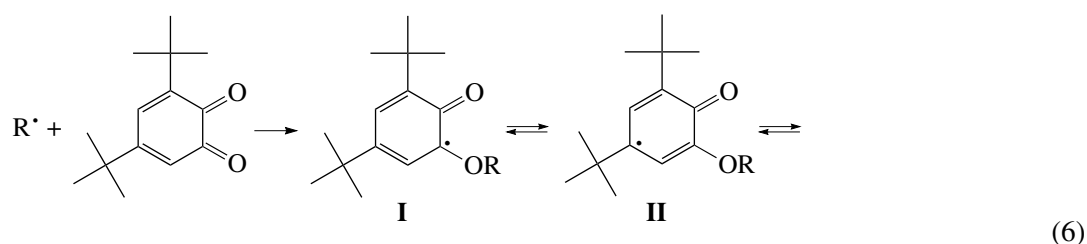
ства хинона полимеризация протекает равномерно, однако предельная конверсия не превышает 35% (рис. 4б). К концу процесса раствор обесцвечивается, что также свидетельствует об исчезновении хинона. Следует отметить, что скорость полимеризации остается практически постоянной на протяжении всего процесса (более 30 ч), несмотря на то, что в данных температурных условиях период полураспада инициатора не превышает 5 ч.

Средневязкостная ММ полимера линейно увеличивается с конверсией (рис. 6, кривая 2), однако кривые ММР (рис. 5б) имеют ярко выраженную бимодальность. Коэффициенты полидисперсности образцов возрастают с конверсией от 1.8 в начале процесса (3%) до 2.5 в конце.

Представлялось интересным сопоставить константы ингибирования и изменение энергий в реакциях различных хинонов с радикалом ММА (табл. 3). Результаты расчетов указывают на то,

что с термодинамической точки зрения при взаимодействии ПММА-радикала с хиноном предпочтительным направлением атаки является присоединение макрорадикала к атому кислорода молекулы хинона. Интересно, что в случае бензохинона-1,4 и бензохинона-1,2 различия в энергетике реакций присоединения радикала по атомам кислорода и углерода менее существенны, чем в случае 36Q и особенно 35Q. Данный факт, несомненно, связан с влиянием объемных *трет*-бутильных групп, затрудняющих атаку атома углерода хинона растущим макрорадикалом.

Таким образом, главное направление взаимодействия радикалов роста с хинонами – атака по атому кислорода с образованием стабильного радикала фенокисьного типа. Квантово-химические расчеты подтверждают, что спиновая плотность в этом радикале практически равномерно распределена между четырьмя атомами – тремя атомами углерода и атомом кислорода. Соответствующие крайние резонансные структуры представлены на схеме (6) для 35Q, и на схеме (7) для 36Q.



При взаимодействии радикала с хиноном по атому кислорода определяющую роль играют электронные факторы, связанные со стабильностью образующегося в реакции радикала (энергия реакции увеличивается при переходе от бензохи-

нона-1,4 к хинону 35Q). При атаке радикалом роста атома углерода значительные препятствия для присоединения создают стерически затрудненные *трет*-бутильные группы, что непосредственно отражается на энергетике реакции

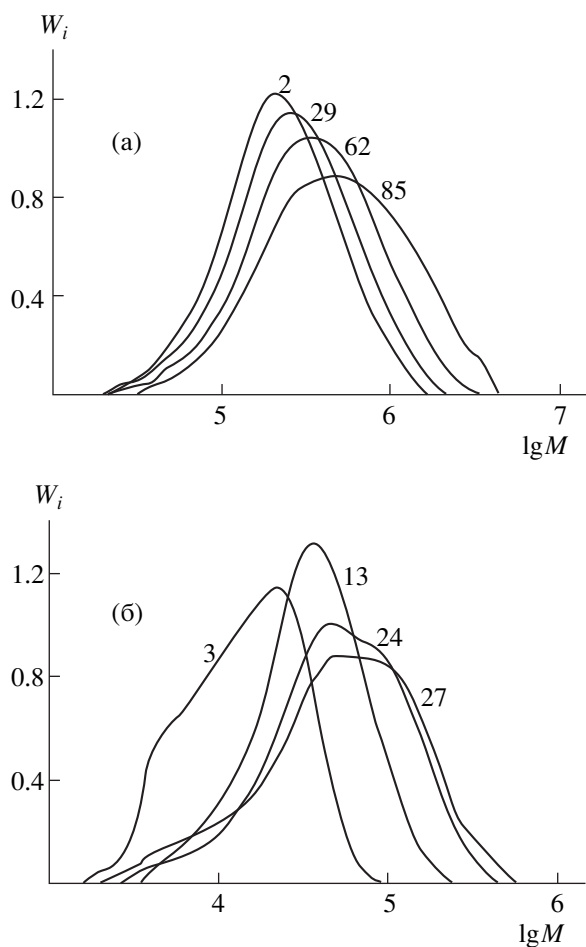


Рис. 5. ММР образцов ПММА, синтезированных при 343 К в присутствии 8.85 ммоль/л 36Q (а) и 35Q (б). [ДАК] = 8.85 ммоль/л. Цифры у кривых – конверсия синтезированных образцов.

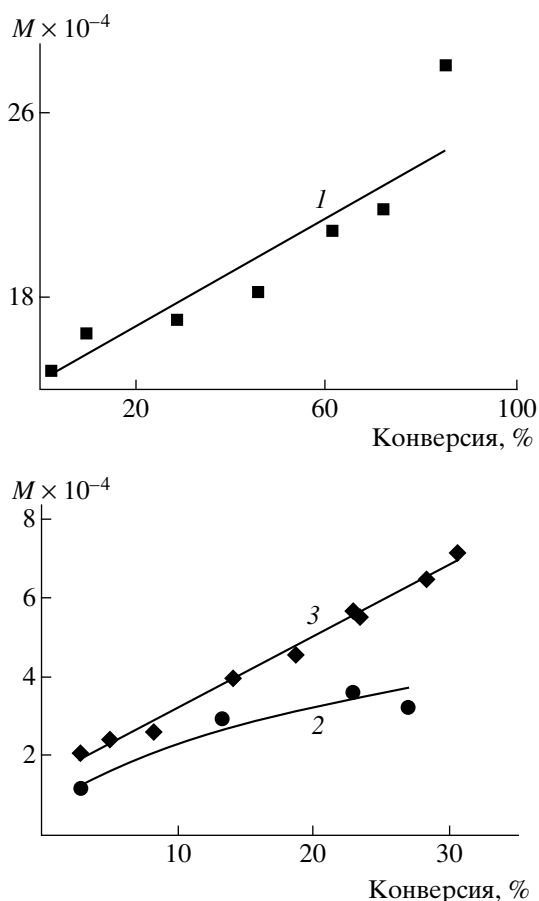
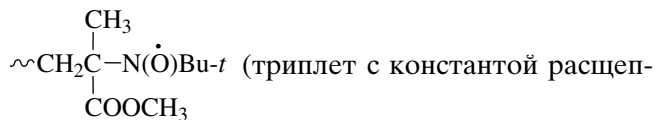


Рис. 6. Зависимость среднечисленной (1, 2) и средневязкостной (3) ММ от конверсии при полимеризации ММА при 343 К в присутствии 8.85 ммоль/л 36Q (1) и 35Q (2, 3). [ДАК] = 8.85 ммоль/л.

(табл. 3). Кроме того, присоединение растущего макрорадикала именно к атому кислорода молекулы хинона может быть объяснено и тем, что ПММА-радикал является радикалом электроноакцепторного типа, и в этой связи его атака по атому кислорода более предпочтительна, чем взаимодействие с углеродным атомом. В частности, именно такое предположение было высказано В. Б. Голубевым на основании результатов исследования чередующейся радикальной сополимеризации виниловых мономеров методом ЭПР [10].

При исследовании полимеризации ММА в присутствии 35Q с помощью спиновой ловушки (МНП) в спектре ЭПР наряду со спин-аддуктом



лечения $a_N = 14.8 \pm 0.2$ Гс) зафиксировано образование еще одного уширенного сигнала с константой расщепления на атоме азота $a_N = 12.5 \pm 0.3$ Гс. Точное отнесение данного спектра к конкретному нитроксильному радикалу нами в литературе не найдено. Мы предполагаем, что указанный сигнал можно отнести к аддукту взаимодействия МНП с одной из резонансных структур I–III (схема (6)), образованных в результате присоединения макрорадикала к хинону 35Q. Образование аддуктов кислородцентрированных радикалов (схема (6), структура IV) с МНП методом ЭПР в условиях эксперимента не обнаружено.

При проведении полимеризации с добавкой 36Q в присутствии МНП, как спиновой ловушки, зарегистрирован только сигнал ЭПР с $a_N = 14.8$ Гс. Отсутствие сигнала с $a_N = 12.5$ Гс может быть объяснено

различной стабильностью радикалов, образующихся при взаимодействии 35Q и 36Q с ПММА-радикалом (схемы (6) и (7) соответственно) [27].

Таким образом, пространственные факторы оказывают существенное влияние на ингибирующие свойства хинонов. Установлено, что 36Q в отличие от 35Q дает возможность проводить полимеризацию ММА в безгелевом режиме до глубоких конверсий. При этом зависимость ММ от конверсии носит линейный характер. Однако сравнительно высокие значения коэффициентов полидисперсности образцов свидетельствуют о низкой степени контроля роста полимерной цепи при полимеризации ММА в присутствии пространственно затрудненных хинонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matyjaszewski K.* Controlled/Living Radical Polymerization. Oxford University Press: Oxford, 2000.
2. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
3. *Grishin D.F., Semyonicheva L.L., Kolyakina E.V.* // *Mendelev Comm.* 1999. № 6. Р. 250.
4. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Колякина Е.В.* // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
5. *Detrembleur C., Sciannone V., Koulic C., Claes M., Hoebeke M., Jerome R.* // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 19. Р. 7214.
6. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Телегина Е.В., Черкасов В.К.* // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45. № 2. С. 211.
7. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
8. *Барабашина Р.А., Сивенков Е.А., Тупицина А.А., Фомин В.А.* Ингибиторы полимеризации акриловых мономеров. М.: НИИТЭХим, 1981.
9. *Yassin A.A., Rizk N.A.* // *Eur. Polym. J.* 1978. V. 10. № 1. С. 77.
10. *Голубев В.Б.* Дис. ... д-ра. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
11. Аналитическая химия полимеров / Под ред. Клайна Г. М.: Мир, 1966. Т. 3.
12. *Розанцев Э.Г., Шолле В.Д.* Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, 1979.
13. Синтезы органических препаратов / Под ред. Казанского Б. А. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Т. 4.
14. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1990.
15. *Арулин В.И., Ефимов Л.И.* // Тр. по химии и химической технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1970. Вып. 2. С. 74.
16. *Рафигов С.Р., Павлов С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1963.
17. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978.
18. *Зубарев В.Е.* Метод спиновых ловушек. Применение в химии, биологии и медицине. М.: МГУ, 1984.
19. *Gaussian 98, Revision A.3. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* // *Gaussian, Inc.* Pittsburgh, PA. 1998.
20. *Hohenberg P., Kohn W.* // *Phys. Rev. B*. 1964. V. 136. № 3. Р. 864.
21. *Kohn W., Sham L. J.* // *Phys. Rev. A*. 1965. V. 140. № 4. Р. 1133.
22. *Becke A.D.* // *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. № 6. Р. 3098.
23. *Perdew J.P.* // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. № 12. Р. 8822.
24. *Kice J.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. V. 76. № 24. Р. 6274.
25. *Kice J. L.* // *J. Polym. Sci.* 1956. V. 19. № 91. Р. 123.
26. *Киреев В.В.* Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1992.
27. *Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Курский Ю.А., Шурыгина М.П., Мамышева О.Н., Шавырин А.С.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2003. № 3. С. 688.

Experimental Study and Quantum-Chemical Simulation of Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Quinones

D. F. Grishin*, A. A. Shchepalov*, and V. K. Cherkasov**

**Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

***Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*

Abstract—The effect of 3,5- and 3,6-di-*tert*-butylbenzoquinones-1,2 on the kinetic parameters of free-radical polymerization of methyl methacrylate and molecular-mass characteristics of polymers was studied. Quantum-chemical simulation of interaction between propagating radicals and given sterically hindered quinones, as well as benzoquinone-1,2 and benzoquinone-1,4, was performed. The influence of the spatial structure of quinones on their inhibiting activity was estimated.