

УДК 66.095.26:678.744

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ  
СЕРЫ ПРИ ФОТО- И ХИМИЧЕСКОМ ИНИЦИРОВАНИИ*Г. П. Гладышев, Г. В. Леплянин*

Хорошо известно, что элементарная сера проявляет заметную ингибиционную активность при полимеризации ряда винильных мономеров [1—5]. Однако до настоящего времени в литературе не было данных о влиянии серы на фотополимеризацию. Эта работа посвящена сравнительному исследованию влияния серы на полимеризацию метилметакрилата (ММА) при фото- и химическом инициировании.

## Экспериментальная часть

Изучение кинетики полимеризации проводили обычным дилатометрическим методом [6]. Ввиду того, что некоторые активные вещества, к числу которых относится и сера, взаимодействуют с ртутью, в качестве затворной жидкости использовали глицерин. Сравнительное сопоставление кинетических кривых неингибиированной полимеризации, снятых при помощи ртутного и глицеринового дилатометров, дает хорошо согласующиеся результаты.

Полимеризацию проводили в термостатах, температуру в которых поддерживали с точностью  $\pm 0,05^\circ$ .

Источником облучения служила лампа ПРК-2. Интенсивность облучения  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ кв./мин.}$

Мономер очищали от стабилизатора 4—5-кратной промывкой 5%-ным раствором KOH, затем промывали водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушили хлористым кальцием и перегоняли в вакууме. Для полимеризации брали фракцию с т. кип.  $42^\circ/100 \text{ мм.}$

Инициаторы — перекись бензоила (ПБ) и дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК) многократно переосаждали из метилового спирта и сушили в вакууме до постоянного веса. Т. пл. ПБ  $105^\circ$ , т. разлож. ДЦПК  $30—40^\circ$ .

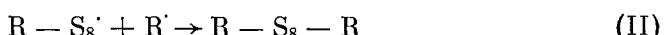
Фотосенсибилизатор — бензил (дibenзоил) марки ч. очищали перекристаллизацией из бензола; т. пл.  $95^\circ$ .

Серу марки ч. дважды перекристаллизовывали из бензола, т. пл.  $111,5^\circ$ .

Молекулярный вес (определенный вискозиметрически) продукта полимеризации MMA при  $60^\circ$ , инициированной  $1,93 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  ПБ в присутствии  $1,81 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$  серы,  $S_8$ , проведенной до конверсии 5%, составлял  $1,12 \cdot 10^6$ . Молекулярный вес продукта полимеризации, проведенной при облучении,  $1,35 \cdot 10^5$ . Найдено, %: C 59,32; H 8,70, S 0,12.

## Результаты исследований

Механизм ингибиции цепной радикальной полимеризации элементарной серой, согласно работам [4, 5], может быть представлен следующей схемой \*:



\* Во всех исследованиях, включая и настоящее, используется ромбическая сера  $S_8$ .



Таким образом, реакции между  $R - S_n - R$  и  $R \cdot$  происходят до тех пор, пока вся введенная в мономер сера не перейдет в дисульфид, не обладающий ингибирующим действием. Радикалы  $R - S_n \cdot$ , образующиеся на различных стадиях приведенной схемы, малоактивны и не способны инициировать новые цепи.

Из приведенной схемы видно, что растущий полимерный радикал теряет свою активность при взаимодействии (за исключением реакции I) с макрорадикалом  $R - S_n \cdot$  или полимерной молекулой  $R - S_n - R$ . Отсюда следует, что по мере расходования молекулярной серы ингибирующий эффект будет уменьшаться.

Рассмотренный механизм относится к термической и химически инициированной полимеризации; однако, по всей вероятности, он справедлив и для фотополимеризации. На рис. 1 приведены кинетические кривые химически инициированной и фотополимеризации MMA в присутствии серы. Из рис. 1 видно, что на начальных степенях превращения сера оказывает заметное ингибирующее действие, но по мере ее расхода скорость процесса монотонно возрастает, приближаясь к скорости неингибиированной полимеризации, причем в случае фотополимеризации сера действует как довольно сильный ингибитор.

Особый интерес представляет ингибиование серой полимеризации MMA в присутствии инициаторов при облучении системы светом. В этом

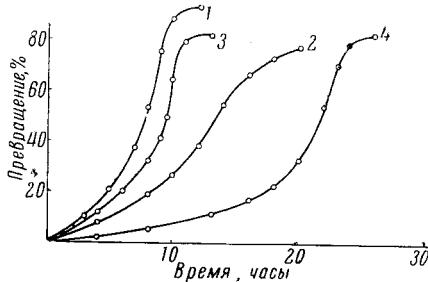


Рис. 1. Химически инициированная и фотополимеризация MMA в присутствии серы при 40°:

1, 2 — химическое инициирование 0,05% ДЦПК (1 — без ингибитора, 2 — в присутствии 0,109% серы); 3, 4 — фотополимеризация, сенсибилизатор — бензил (0,05%) (3 — без ингибитора, 4 — в присутствии 0,015% серы)

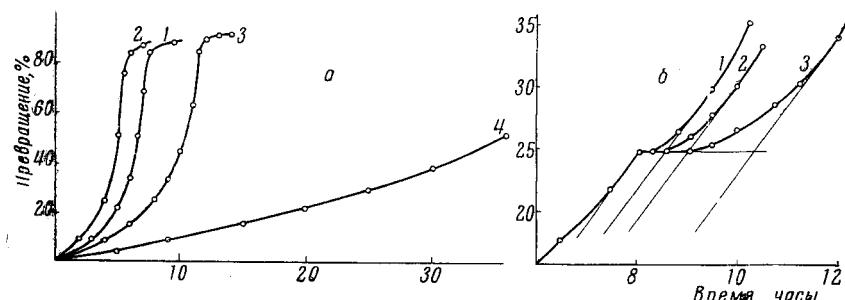


Рис. 2. Полимеризация MMA в присутствии 0,05% перекиси бензоила и 0,054% серы при 60°:

а — с облучением системы лампой ПРК-2; 1, 2 — в присутствии ингибитора без облучения (1) и под облучением (2); с ингибитором без облучения (3) и под облучением (4); б — с различными по времени предварительными периодами облучения: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 60 мин.

случае ингибирующий эффект резко увеличивается (см. рис. 2, а), скорость полимеризации возрастает очень медленно, оставаясь вплоть до глубоких степеней превращения практически постоянной.

На рис. 3 представлена кинетическая кривая полимеризации MMA, инициированной в ПБ в присутствии серы при периодическом облучении полимеризующейся системы. Как видно из рис. 3, в момент включения света скорость полимеризации резко падает, постепенно увеличиваясь после прекращения облучения. Время облучения оказывает существенное влияние

на скорость дальнейшей «темновой» полимеризации. На рис. 2, б приведены кинетические кривые темновой полимеризации ММА в присутствии серы после различных по времени предварительных периодов облучения системы. Для достижения скорости полимеризации после прекращения облучения, равной скорости до облучения, системе необходим промежуток времени тем больше был период облучения. Отсюда следует,

что при облучении в полимеризующейся системе образовался сильный ингибитор.

Обозначим количество всего образовавшегося в системе ингибитора через  $[Z]$ , количество ингибитора, расходуемое за время облучения, через  $[Z_{\text{гл}}]$  и количество ингибитора, накапливающееся в системе к моменту прекращения облучения, через  $[Z^*]$ , тогда:

$$[Z^*] = [Z] - [Z_{\text{гл}}]. \quad (1)$$

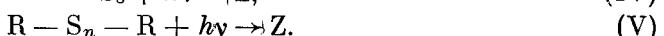
Согласно [6]:

$$[Z^*] = v_{\text{ин}} \cdot t_{\text{инд}}, \quad (2)$$

Рис. 3. Полимеризация ММА в присутствии 0,05% ПБ и 0,109% серы с периодическим облучением системы лампой ПРК-2 при 60°

где  $v_{\text{ин}}$  — скорость инициирования;  $t_{\text{инд}}$  — продолжительность индукционного периода.

Образование сильного ингибитора происходит в системе в результате фотохимических реакций:



Количество всего образующегося в системе ингибитора можно выразить как:

$$[Z] = v_{\text{обр}} \cdot t_{\text{обл}}, \quad (3)$$

где  $v_{\text{обр}}$  — скорость образования ингибитора;  $t_{\text{обл}}$  — продолжительность облучения.

Если пренебречь фотоинициированием, можно написать:

$$[Z_{\text{гл}}] = v_{\text{ин}} \cdot t_{\text{обл}}. \quad (4)$$

Подставив в равенство (1) значения  $[Z]$ ,  $[Z^*]$  и  $[Z_{\text{гл}}]$ , получим:

$$t_{\text{инд}} = t_{\text{обл}} \left( \frac{v_{\text{обр}}}{v_{\text{ин}}} - 1 \right). \quad (5)$$

Таким образом, индукционный период прямо пропорционален продолжительности облучения. На рис. 4 представлена зависимость продолжительности индукционного периода от продолжительности облучения. Из рис. 4 видно, что действительно имеется прямая пропорциональность между  $t_{\text{инд}}$  и  $t_{\text{обл}}$ .

Образование в полимеризующейся системе под действием света веществ, являющихся сильными ингибиторами, происходит на любых конверсиях, причем скорость ингибированной полимеризации в момент включения света (см. рис. 3) приближается к скорости неингибированной, что свидетельствует о расходе первичного темнового ингибитора (молекулярная сера). Так как дисульфиды не являются эффективными ингибиторами, то из этого следует, что процесс ингибирования, протекающий по вышеупомянутой схеме, не доходит до конца, т. е. до образования дисульфидов, останавливаясь на какой-то промежуточной стадии с образованием продуктов состава  $R = S_n - R$  ( $n = 4-8$ ). Вероятно, эти продукты под действием света разлагаются, давая вещества, сильно ингибирующие процесс полимеризации.

Для вычисления константы ингибирования серой под действием света был использован метод Багдасарьяна [7], согласно которому:

$$\left( \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \right)_{v[M]^2} = \beta \frac{k_z}{k_p} \frac{[Z]}{[M]}, \quad (6)$$

где  $P$  и  $P_0$  — средние длины полимерных цепей в присутствии и в отсутствие ингибитора, соответственно, при одинаковых значениях  $v / [M]^2$ ;  $k_z$  — константа ингибирования,  $k_p$  — константа роста цепи;  $[Z]$  — концентрация ингибитора;  $v$  — скорость ингибированной полимеризации;  $[M]$  — кон-

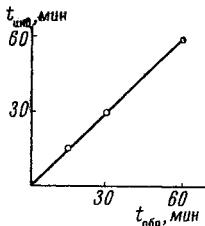


Рис. 4

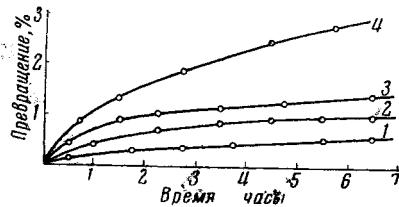


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость времени индукционного периода  $t_{\text{инд.}}$  от продолжительности облучения  $t_{\text{обл.}}$  полимеризующейся системы

Рис. 5. Кинетические кривые пост-полимеризации ММА, сенсибилизированной 0,05% бензила в присутствии 0,015% серы на разных степенях превращения при 40°:

1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30%

центрация мономера;  $\beta$  — величина, зависящая от механизма ингибирования.

Воспользовавшись значением  $k_z / k_p = 0,075$  [2] для полимеризации ММА, получаем по формуле (6) для  $\beta$  величину  $6,2 \cdot 10^{-6}$ . Считая, что механизм ингибирования одинаков, получаем для ингибирования на свету кажущуюся величину  $k_z / k_p = 1,3$ , что в 17,3 раза превышает значение  $k_z / k_p$  для темновой полимеризации.

На основании изучения пост-полимеризации (скорость пост-полимеризации, достигая некоторой величины, остается постоянной (см. рис. 5)), а также из данных элементарного анализа можно сделать вывод о том, что сера сополимеризуется с ММА.

Авторы благодарны С. Р. Рафикову за ценные советы и обсуждение.

#### Выводы

1. Изучена полимеризация метилметакрилата в присутствии серы.

2. Показано, что ингибирующая активность серы под действием света резко увеличивается по сравнению с ее действием на химически инициированную полимеризацию.

3. Дано сравнительное сопоставление констант ингибирования серой химически инициированной полимеризации и полимеризации под действием света.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
14 XII 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 1, 94, 1947.
2. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
3. J. L. Kice, J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.
4. P. D. Bartlett, H. Kwart, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3969, 1952.
5. P. D. Bartlett, D. S. Trifan, J. Polymer Sci., 20, 457, 1956.
6. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
7. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2614, 1958.

ABOUT METHYLMETHACRYLATE POLYMERIZATION IN PRESENCE  
OF SULPHUR AT PHOTOCHEMICAL AND CHEMICAL INITIATION  
G. P. Gladyshev, G. V. Leplyantn

#### Summary

The inhibiting activity of sulphur at methylmethacrylate polymerization is much higher at using photoinitiation as comparing with dark initiation.