

УДК 541(64+127):547.273.3

## О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ДИСУЛЬФИДАМИ, УЧАСТВУЮЩИМИ В ОБРЫВЕ ЦЕПЕЙ

*Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Э. Г. Барисова,  
О. И. Корчев, Ф. З. Галин*

Приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие, что при полимеризации стирола или метилметакрилата, фотоницированной дисульфидами, в частности ди-(3,5,7,9,9'-пентаметил-2,4,6,8-тетратриоадамантил-1)дисульфидом и дibenзилдисульфидом, последние принимают участие как в реакциях инициирования, так и в реакциях ограничения цепей. Особенности кинетики полимеризации (отсутствие гель-эффекта, малый пост-эффект, независимость скорости полимеризации от концентрации дисульфида в определенных пределах концентраций) объяснены протеканием конкурентных реакций начала и ограничения цепей дисульфидами.

Участие органических дисульфидов в реакциях начала и ограничения цепи весьма подробно обсуждалось в ряде монографий [1—3] и большом количестве оригинальных работ. Сообщалось также [4, 5], что некоторые из них, например тетраметилтиурамдисульфид и дibenзилдисульфид, проявляют свойства как инициаторов, так и ингибиторов, но кинетика полимеризации, особенно при глубоких степенях превращения, в присутствии соединений, обладающих подобными свойствами, подробно не рассматривалась. Учет же кинетических особенностей полимеризации, обусловленных протеканием конкурентных реакций инициирования и ингибирования с участием одного и того же соединения\*, в ряде случаев, например при разработке методов регулирования радикальной полимеризации, не только желателен, но и необходим. Особенно интересны в этом плане соединения, обладающие свойствами фотоинициатора и ингибитора. Используя их для регулирования, можно весьма эффективно контролировать процесс полимеризации, поскольку при прекращении инициирования (облучения системы светом) скорость процесса быстро падает до нуля. В настоящей работе на примере полимеризации стирола (Ст) и метилметакрилата (ММА), фотоницированной ди-(3,5,7,9,9'-пентаметил-2,4,6,8-тетратриоадамантил-1)-дисульфидом (AS-SA) или дibenзилдисульфидом (BS-SB), рассматриваются кинетические закономерности полимеризации на основе конкурентного участия AS-SA и BS-SB в реакциях начала и обрыва цепей.

Стирол и MMA очищали от стабилизаторов по обычно используемым методикам [7] и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовались фракции: стирол с т. кип.=70°/60 *tor*, MMA – 42°/100 *tor*.

AS-SA синтезировали по методике [8], BS-SB – [9], затем многократно перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме до постоянного веса; т. пл. AS-SA – 246–247°, BS-SB – 70,5°.

Дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК) многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса; т. разл. 35–40°.

\* Имеются и другие фотоницирующие системы, обладающие подобными свойствами. Так, при исследовании полимеризации стирола, сенсибилизированной триэтиламином, наблюдали зависимости [6], аналогичные приводимым в данной работе.

Бензил (дibenзоил  $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ ) перекристаллизовывали из бензола и сушили в вакууме до постоянного веса; т. пл. 95,0°.  $\alpha$ -Бутилнитрит перегоняли в вакууме и использовали фракцию с т. кип. 76,5°/70 torr, которую дополнительно очищали низкотемпературной переконденсацией в глубоком вакууме.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. Использовали дилатометры из молибденового стекла. Полимеризацию проводили в термостатах или проточных кюветах из молибденового стекла, температуру воды в которых поддерживали с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Для возбуждения фотополимеризации использовали свет лампы ПРК-2м, фильтрованный через молибденовое стекло кюветы и дилатометра. Лампа находилась на расстоянии 15 см от дилатометра и работала в стабилизированном режиме.

Образцы полимеров для определения средней степени полимеризации синтезировали при полимеризации до конверсий 5–8%, очищали трех-, четырехкратным пересаждением из бензольных растворов в метанол и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Вязкость бензольных растворов полимеров измеряли в видоизмененном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем [10]. Среднюю степень полимеризации рассчитывали по значениям характеристической вязкости из соотношений [11]:

$$\bar{P} = 2,45 \cdot 10^3 [\eta]^{1,52} \text{ (стирол) и } \bar{P} = 2,36 \cdot 10^3 [\eta]^{1,37} \text{ (MMA)}$$

Одна из особенностей полимеризации винильных мономеров, фотоинициированной соединениями, участвующими в обрыве цепей (что можно объяснить конкурентными процессами начала и ограничения цепи с участием этих соединений), заключается в том, что кинетика полимеризации не сопровождается гель-эффектом. Из рис. 1, а видно, что скорость полимеризации и стирола и MMA, фотоинициированной AS-SA или BS-SB, вплоть до самых глубоких степеней превращения остается постоянной. В то же время при одинаковых начальных скоростях полимеризация, фотоинициированная бензилом (инициатор не участвует в ограничении цепей), протекает с гель-эффектом. Значительно разнятся также и кинетические кривые пост-полимеризации (рис. 1, б); в случае дисульфидов пост-эффект весьма мал.

Уже исходя из этих наблюдений, можно было сделать заключение о том, что при полимеризации в присутствии AS-SA и BS-SB протекают процессы, связанные с обрывом цепей на низкомолекулярных соединениях. Действительно, и «без гель-эффектной» полимеризация, и быстрое падение скорости пост-полимеризации наблюдаются в том случае, если в системе присутствует слабый ингибитор [12, 13]. Естественным было полагать, что роль слабых ингибиторов выполняют AS-SA и BS-SB.

Исследования полимеризации стирола и MMA на термоинициаторах (перекись бензоила, ЦПК) в присутствии AS-SA и BS-SB подтвердили наличие у последних ингибирующих свойств. Как видно из рис. 2, а, и скорость, и степень полимеризации стирола уменьшаются при введении в систему AS-SA. Аналогичные, но гораздо менее наглядные зависимости наблюдаются и при полимеризации MMA в присутствии BS-SB при малых скоростях инициирования ЦПК (изучить полимеризацию MMA в присутствии AS-SA не удалось вследствие практически полной нерасторвимости дисульфида в этом мономере). Меньшее ингибирующее действие дисульфидов на полимеризацию MMA по сравнению с полимеризацией стирола – факт достаточно известный [14].

Константы передачи цепи (ингибирования)  $k_z/k_p$ , вычисленные по методу Майо [15] из наклона зависимости обратной величины средней степени полимеризации от отношения концентраций дисульфида к мономеру, составляют (40°, инициатор ЦПК) для стирола AS-SA – 0,4; BS-SA – 0,04; для MMA BS-SB – 0,015.

Опытами с модельным соединением – 1, 3, 5, 7-тетраметил-2, 4, 6, 8-тетратриоадамантаном – было установлено, что тиоадамантановая группировка не оказывает влияния на полимеризацию; ни скорость, ни степень полимеризации не изменяются при введении в систему тиоадамантана; не обладает последний и фотоинициирующими свойствами.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, что используемые дисульфиды, являясь фотоинициаторами, принимают участие в обрыве цепей. Механизм этих процессов разбирался в работах [4, 5]; он, ве-

роятно, включает симметричный распад молекулы XS—SX при фотолизе и несимметричный — при захвате полимерного радикала с образованием малоактивных радикалов XSS<sup>·</sup>.

Одновременным протеканием этих процессов можно объяснить и зависимость общей скорости фотополимеризации от концентрации вводимого в исходную смесь AS-SA (рис. 2, б). При небольших концентрациях AS-SA основным процессом является процесс фотолиза дисульфида и

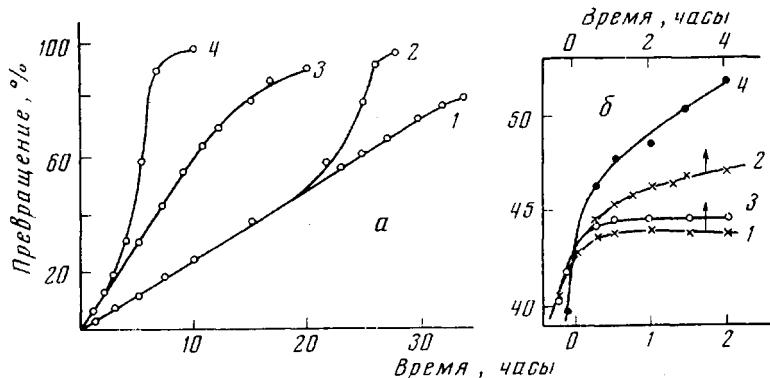


Рис. 1. Кинетические кривые фотоинициированной полимеризации стирола (1, 2) и MMA (3, 4) при 40°:

1 —  $1,52 \cdot 10^{-3}$  моль/л AS-SA; 2 — 2,0; 3 —  $4,45 \cdot 10^{-3}$  моль/л BS-SB и 4 —  $4,45 \cdot 10^{-3}$  моль/л бензила. Моменту выключения света соответствует ноль на оси времени

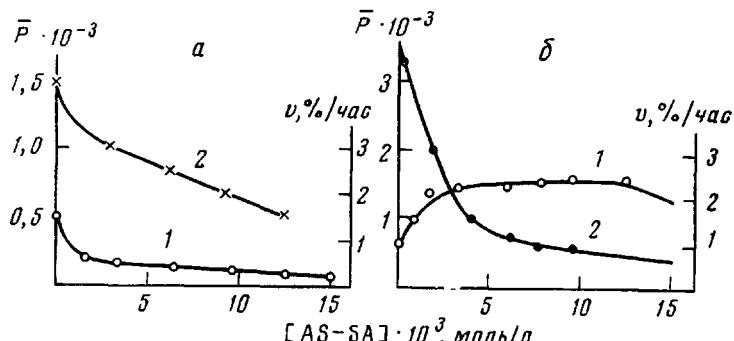
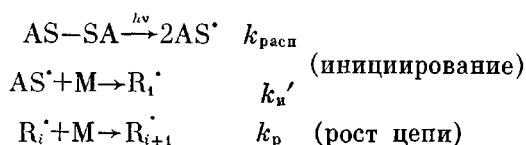


Рис. 2. Зависимость начальной скорости (1) и средней степени (2) полимеризации стирола при 40° от концентрации AS-SA в исходной смеси, инициированной  $4,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л ЦПК (а) и фотоинициированной AS-SA (б)

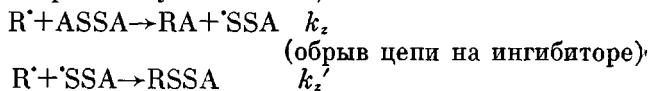
инициирования цепей. Скорость инициирования, определенная по индукционному периоду полимеризации в присутствии сильного ингибитора — *n*-бутилнитрита, составляет при 40°  $1,0 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек, концентрация AS-SA —  $1,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л (скорость инициирования BS-SB составляет при полимеризации MMA  $5,0 \cdot 10^{-8}$ , при полимеризации стирола —  $3,0 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек, концентрация BS-SB в обоих случаях  $4,45 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

С увеличением концентрации дисульфида все большую роль приобретают процессы, связанные с участием молекул AS-SA в обрыве цепей вследствие увеличения концентрации радикалов, и при высоких концентрациях AS-SA вклады инициирующих и ингибирующих процессов в общую скорость полимеризации постепенно уравниваются. Можно показать, что при определенных допущениях скорость полимеризации, фотоинициированной соединениями, участвующими в обрыве цепей, в широких пределах концентраций этих соединений может быть независимой от их концентрации. Общую схему полимеризации в присутствии AS-SA можно

выразить следующим образом:



$R^+R^-$  и нерентные продукты  $k_o$  (обрыв цепи, квадратичный) (механизм квадратичного обрыва не учитывается)



Изменение концентраций свободных радикалов в системе равно скорости их возникновения за вычетом скорости гибели

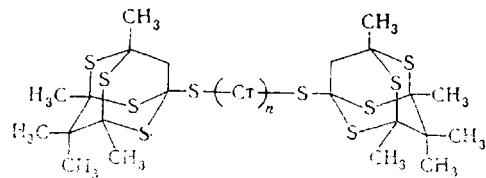
$$\begin{aligned} \frac{d[\text{AS}^*]}{dt} &= k_{\text{paca}}[\text{AS}-\text{SA}] - k_u'[\text{AS}^*][\text{M}] \\ \frac{d[\text{R}^*]}{dt} &= k_u'[\text{AS}^*][\text{M}] - k_z[\text{AS}-\text{SA}][\text{R}^*] - k_z'[\text{ASS}^*][\text{R}^*] - k_o[\text{R}^*]^2 \\ \frac{d[\text{ASS}^*]}{dt} &= k_z[\text{AS}-\text{SA}][\text{R}^*] - k_z'[\text{R}^*][\text{ASS}^*] \end{aligned}$$

При достаточно высоких концентрациях AS-SA можно полагать, что доля квадратичного обрыва по сравнению с обрывом цепей на ингибиторе мала, и поэтому скорость гибели радикалов за счет квадратичного обрыва ( $k_g[R^\cdot]^2$ ) можно пренебречь. Исходя из этого предположения, принимая условия стационарности для всех трех видов радикалов и пренебрегая также обрывом цепей на первичных радикалах и регенерацией цепей на ингибирующих радикалах (учет этих процессов приводит к тем же результатам), решая полученную систему уравнений относительно  $[R^\cdot]$ , получаем:  $[R^\cdot] = \frac{k_{\text{расп}}}{2k_z}$ , при подстановке этого значения в выражение для общей скорости полимеризации ( $v_n = k_p[R^\cdot][M]$ ) получаем  $v_n = \frac{k_p k_{\text{расп}}}{2k_z} [M]$ .

т. е. выражение, в которое не входит концентрация AS-SA, что согласуется с экспериментальными данными.

Средняя степень полимеризации стирола, фотоинициированной AS-SA, резко уменьшается при введении в систему небольших количеств AS-SA (примерно в том же интервале концентраций AS-SA, при которых наблюдается увеличение скорости процесса). Дальнейшее увеличение концентрации AS-SA сказывается на изменении степени полимеризации незначительно (рис. 2, б).

Участие AS—SA в процессах инициирования и обрыва цепей приводит к образованию макромолекул, содержащих в качестве концевых групп остатки AS, например



Элементный анализ получаемых полимеров подтверждает их наличие. Из таблицы видно, что содержание серы в образцах, экспериментально найденное и рассчитанное по результатам определения средневязкостной

**Средневязкостные молекулярные массы образцов ПС, полученных  
фотополимеризацией в присутствии AS - SA при 40°, и содержание серы в них**

[AS-SA] · 10 <sup>2</sup> , моль/л, в исход- ной смеси	Степень превраще- ния, %	[η], дЛ/г	$\overline{M}_v \cdot 10^{-4}$	S, вес. %	
				вычислено по $\overline{M}_v$	найдено (элементный анализ)
1,7	4,8	0,48	8,30	0,38	0,80
4,3	5,2	0,45	7,58	0,42	0,68
5,2	5,5	0,42	6,85	0,46	0,94
6,5	6,0	0,35	5,12	0,61	0,95
8,7	6,5	0,31	4,26	0,75	0,97

П р и м е ч а н и е. Содержание серы в полимере вычисляли при условии, что макромолекула содержит два осколка SA, т. е. 10 атомов серы.

молекулярной массы, имеет величины одного порядка. Если учесть, что средневязкостная молекулярная масса больше среднечисленной, то сходимость этих результатов следует признать вполне допустимой.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Хаувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965.
2. G. Prematoy, Macromolec. Rev., 5, 195, 1971.
3. К. Ингольд, Б. Робертс, Реакции свободно-радикального замещения, «Мир», 1974.
4. T. E. Ferrington, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4510, 1955.
5. T. E. Ferrington, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3215, 1958.
6. Yokota Kenji, Tomioka Hideo, Adachi Ken'ichiro, Polymer, 14, 561, 1973.
7. Сб. Мономеры, под ред. В. Б. Коршака, Изд-во иностр. лит., т. 1, 1951; т. 2, 1953.
8. K. Olsson, S. O. Almqvist, Arkiv kemi, 27, 571, 1967.
9. Вейганд-Хильгетаэ, Методы эксперимента в органической химии. «Химия», 1968.
10. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
11. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
12. G. V. Shultz, C. Harbort, Makromolek. Chem., 1, 169, 1948.
13. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Н. В. Чурбакова, Докл. АН СССР, 165, 133, 1965.
14. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
15. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2342, 1943.