

УДК 541.64:542.92

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
ГЕМИНАЛЬНЫХ СУЛЬФИДОВ**

Корчев О. И., Пузин Ю. И., Леплянин Г. В.

Исследовано влияние геминальных сульфидов, содержащих две, три и четыре тиоалкильные группы, на полимеризацию метилметакрилата. Наличие трех активных центров – связи C–S, атомов H геминального атома углерода и менее активных протонов α -CH₂-групп алкильных остатков – приводит к тому, что переход от одного сульфида к другому меняет механизм влияния соединения серы на процесс полимеризации. При фотоинициировании протекание фотолитического разрыва C–S-связи конкурирует с реакциями передачи цепи, что приводит к сочетанию ингибирующих и инициирующих свойств.

Роль серосодержащих соединений как ингибиторов и передатчиков цепи хорошо известна [1]. Сульфиды могут выступать в качестве фотоинициаторов и регуляторов полимеризации [2], а также стабилизаторов полимерных материалов [3]. Однако поведение сульфидов, содержащих несколько тиоэфирных групп при одном атоме углерода, практически не изучено. В данной работе рассматривается влияние ряда таких серосодержащих соединений различной структуры на полимеризацию MMA при вещественном и фотоинициировании.

MMA очищали обычным способом [4]; инициатор ДАК перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме.

Бис-сульфиды получали взаимодействием соответствующих карбонильных соединений и меркаптанов [5]. Продукты после промывания водой, 5% KOH и водой до нейтральной реакции сушили над CaCl₂, очищали методом колоночной хроматографии (Al₂O₃ активирован нагреванием в вакууме до 200°) и перегоняли в вакууме.

Триэтилтиометан получали выдерживанием 7,6 мл этилмеркаптана и 26 мл 99,7% муравьиной кислоты в течение 7 сут при комнатной температуре. Смесь промывали холодной водой, маслянистую жидкость отделяли, сушили над CaCl₂ и перегоняли в вакууме.

1,1,1-три-(*n*-додецилтио)этан получали добавлением ZnCl₂ и CaCl₂ в смесь лаурилмеркаптана и хлористого ацетила (из расчета 1 моль хлорида на 1 моль выделившейся воды). Смесь выдерживали 10-15 сут, фильтровали, сушили над твердым KOH и очищали хроматографически.

Тетра-(*n*-ундекилтио)метан и тетра-(*изо*-октилтио)метан синтезировали по следующей методике. К раствору 0,4 моль меркаптана в 150 мл этилового спирта добавляли при перемешивании раствор 22,4 г KOH в 20 мл спирта. Смесь нагревали до 70° и по каплям вводили 0,1 моль CCl₄. Смесь кипятили 2-3 ч, охлаждали, осадок KCl отделяли, смесь промывали водой, экстрагировали серным эфиром. Экстракт сушили над прокаленным сульфатом магния, эфир отгоняли и остаток очищали хроматографически.

Некоторые свойства серосодержащих соединений приведены в таблице.

Кинетику полимеризации изучали весовыми и дилатометрическими методами. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0,05^\circ$. Для фотоинициирования использовали ртутную лампу ПРК-2, работающую в стабилизированном режиме; ее излучение фильтровалось стенками реакционного сосуда и термостата из молибденового стекла ($\lambda \geq 365$ нм); расстояние до источника света 15 см.

Для определения средней степени полимеризации использовали образцы полимера, полученные при полимеризации до 5% и осажденные из бензольного раствора в метанол, высушенные до постоянного веса в вакууме. Степень полимеризации определяли вискозиметрически с использованием значений $K=2,36 \cdot 10^3$ и $\alpha=1,37$ [6]. Относительные константы передачи цепи определяли методом Майо [7].

Исследование полимеризации MMA в присутствии тиоацеталей и тиокеталей показало (рис. 1), что они практически не влияют на скорость процесса. Однако средняя степень полимеризации в их присутствии снижается, что говорит о передаче цепи на эти соединения. Значения отно-

Характеристики геминальных сульфидов и их влияние на процесс
полимеризации ММА, инициированной ДАК ($2,83 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 60°

Вещество, №	Название	Формула	$T^\circ_{\text{кип}}/p,$ мм рт. ст.	n_D^{20}	$k_z/k_p \cdot 10^3$
I	Ацетальдегид-S-S'-ди-бутилмеркапталь	$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$	100/2	1,4910	10
II	Ацетальдегид-S-S'-диамилмеркапталь	$(n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{S})_2\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$	138/1	1,4878	14 **
III	Формальдегид-S-S'-диамилмеркапталь	$(n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{S})_2\text{CH}_2$	142/2	1,4909	25 **
IV	Бензальдегид-S-S'-ди-бутилмеркапталь	$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{C}(\text{H})\text{Ph}$	175/5	1,5435	12
V	Бензальдегид-S-S'-диамилмеркапталь	$(n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{S})_2\text{C}(\text{H})\text{Ph}$	190/1	1,5359	14 **
VI	Ацетон-S-S'-дибутилмеркаптол	$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	117/6	1,4880	17
VII	Ацетон-S-S'-диамилмеркаптол	$(n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	136/2	—	30 **
VIII	Ацетальдегид-S-S'-дибензилмеркапталь	$(\text{PhCH}_2\text{S})_2\text{C}(\text{H})\text{CH}_3$	190/2	1,6065	8
IX	Бензальдегид-S-S'-дибензилмеркапталь	$(\text{PhCH}_2\text{S})_2\text{C}(\text{H})\text{Ph}$	65 *	—	29
X	Ацетон-S-S'-дибензилмеркаптол	$(\text{PhCH}_2\text{S})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	240/5	1,5975	57
XI	2-Метил-1,3-дитиолан	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{S}-\text{C}(\text{H})\text{CH}_3 \end{array}$	60/10	—	—
XII	2,2-Диметил-1,3-дитиолан	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	50/5	1,5442	—
XIII	2-Фенил-1,3-дитиолан	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{S}-\text{C}(\text{H})\text{Ph} \end{array}$	134/13	—	—
XIV	2-Метил-2-фенил-1,3-дитиолан	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph} \end{array}$	119/1	—	—
XV	2,2-Дифенил-1,3-дитиолан	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{S}-\text{C}(\text{Ph})_2 \end{array}$	105 *	—	—
XVI	Триэтилтиометан	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3\text{CH}$	134/13	—	—
XVII	Тетра-(<i>втор</i> -октилтио)метан	$(\text{etop-C}_8\text{H}_{17}\text{S})_4\text{C}$	—	1,4782	59
XVIII	Тетра-(<i>н</i> -додецилтио)метан	$(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_4\text{C}$	—	—	26

* Температуры плавления.
** [ДАК] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

сительных констант передачи цепи k_z/k_p приведены в таблице. Их величины зависят от структуры бис-сульфида. Так, замена метильной группы на фенильную у ацетального атома углерода приводит к некоторому росту активности соединений (вещества I и IV, VIII и IX). К росту реакционной способности в реакции передачи цепи приводит замена бутильного остатка тиоалкильной группы амильным (соединения I и II, IV и V), а также остатком, содержащим атомы Н у вторичного атома углерода (вещества XVII и XVIII).

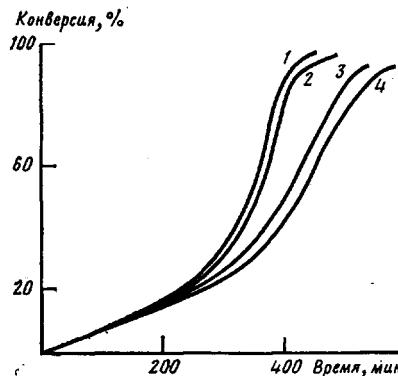


Рис. 1

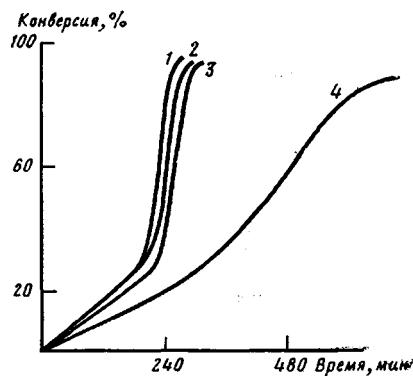


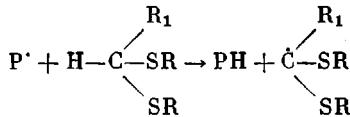
Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДАК при 60° (1), и в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л вещества II (2), III (3), V (4)

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА при 60° , инициированной $2.85 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДАК (1), и в присутствии 0,01 моль/л $\text{CH}_3\text{C}(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_3$ или 0,01 моль/л $(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_4\text{C}$ (2); 0,01 моль/л XVII (3) и 0,15 моль/л XVI (4)

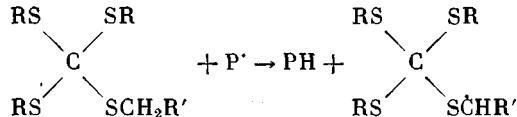
Введение третьей тиоалкильной группы значительно увеличивает реакционную способность соединения. Так, из рис. 2 видно, что триэтилтиометан замедляет полимеризацию, хотя метил-три-(*n*-додецилтио)метан не влияет на ее скорость. Введение четвертой тиоалкильной группы также приводит к росту k_z/k_p (соединения XVII и XVIII).

Различия в поведении указанных сульфидов можно объяснить следующим образом. Когда в соединении имеется подвижный водород [8], передача цепи происходит за счет его отрыва



Замена алкильного радикала фенильным увеличивает стабильность генерируемого радикала вследствие сопряжения, что и приводит к росту константы передачи цепи. В случае $\text{R}_1=\text{SR}'$ образующийся радикал настолько стабилен, что становится малоактивным в реакциях продолжения цепи. К тому же наличие трех атомов серы создает для этого большие стericкие препятствия. Совокупность этих факторов, вероятно, и объясняет ингибирование полимеризации триэтилтиометаном.

В случае тетраалкилтиометанов ингибирования полимеризации не наблюдается (рис. 2). Механизм передачи цепи на них включает, видимо, отрыв атома Н от α -метиленовой группы тиоалкильного остатка, активность которых лишь несколько ниже, чем у ацетальных [9]



Протекание такого процесса объясняет рост k_z/k_p при замене нормального алкильного остатка изомерным, содержащим более активные атомы Н у вторичного атома углерода.

Полимеризация MMA в присутствии 1,3-дитиоланов (соединения XI–XV) замедляется как на начальных, так и на глубоких конверсиях. Ингибирование полимеризации в присутствии дитиоланов с алкильными заместителями (XI и XII) незначительно. Дитиоланы с ароматическими заместителями (XIV и XV) замедляют полимеризацию в большей степени. Вещество XIII сильно ингибирует полимеризацию, полностью снимая гель-эффект.

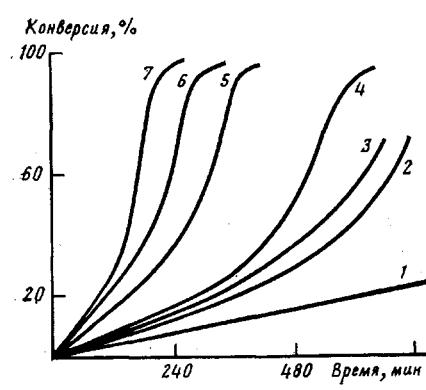


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые фотополимеризации MMA при 60° (1) и в присутствии 0,03 моль/л вещества IX (2); 0,115 моль/л X (3); 0,137 моль/л VIII (4); 0,106 моль/л IV (5); 0,118 моль/л VI (6) и 0,127 моль/л I (7)

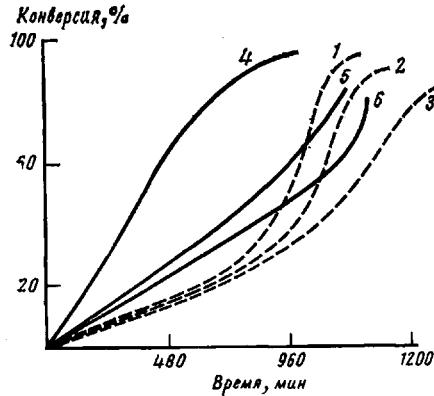


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые фотополимеризации MMA при 60° (1) и в присутствии $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л вещества XII (2); XI (3); XIII (4); XIV (5); XV (6)

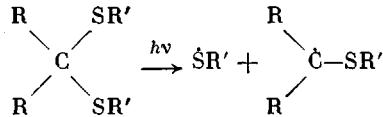
Таким образом, различия в поведении циклических и нециклических бис-сульфидов обусловлены наличием пятичленного цикла с двумя атомами серы. Введение ароматического ядра повышает ингибирующую активность алифатических дитиоланов гораздо сильнее, чем соответствующих ациклических соединений, а введение второго заместителя уменьшает ингибирующую способность дитиоланов.

Можно предположить, что в процессе передачи цепи происходит отрыв атомов Н от дитиоланового кольца либо в положении 2, либо в положении 4. Наиболее подвижны тиоацетальные атомы водорода. В случае тиокетальных производных дитиоланов (XII, XIV, XV) в процессе передачи цепи возможно участие лишь протонов 4-CH₂-групп, которые значительно менее активны. Поэтому активность этих соединений намного меньше. В случае XIII образующийся радикал стабилизирован как атомами серы, так и фенильным заместителем, что, вероятно, и является причиной заметного ингибирования полимеризации.

Изученные соединения проявляют заметные фотоинициирующие свойства; тиоацетали и тиокетали — высокую фотоинициирующую активность (рис. 3), которая зависит от структуры соединения: замена метильной группы на фенильную у ацетального атома углерода заметно снижает фотоинициирующую способность соединения, а тиобензильные бис-сульфиды значительно менее активны, чем тиоалкильные.

Наибольшей фотоинициирующей активностью среди изученных соединений обладают тетраалкилтиометаны. При переходе к циклическим соединениям проявление фотоинициирующих свойств меняется (рис. 4). Дитиоланы с алифатическими заместителями ингибируют полимеризацию MMA, а дитиоланы с ароматическими заместителями инициируют ее, но конкуренция инициирующих и ингибирующих свойств приводит к тому, что она протекает без гель-эффекта.

Известно [10], что при освещении УФ-светом бис-сульфиды распадаются с образованием двух радикалов — тиильного и алкильного, которые инициируют полимеризацию:



Вероятно, фотолитический распад тетра-, триалкилтиометанов и дитиоланов также может происходить с разрывом C—S-связи.

Протекание таких фотолитических реакций приводит к тому, что наряду с радикалами, неактивными в продолжении цепи, в системе появляются инициирующие полимеризацию радикалы.

Так, скорость фотополимеризации, инициированной триэтилтиометаном, не зависит от концентрации добавки. Аналогичные зависимости ранее наблюдались при фотополимеризации стирола [10] и объяснялись протеканием конкурирующих реакций инициирования и ограничения цепей. При этом из одного и того же соединения возникают активные радикалы при инициировании, а неактивные — при передаче цепи. В случае триэтилтиометана активные тиильные радикалы образуются при фотолитическом распаде C—S-связи, а малоактивные — при отрыве атома H в ходе реакции передачи цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Оудиан. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
2. Леплянин Г. В., Рафиков С. Р., Барисова Э. Г., Корчев О. И., Галин Ф. З. Высокомолек. соед. А., 1976, т. 18, № 3, с. 597.
3. Леплянин Г. В., Рафиков С. Р., Егоров Ю. И., Прохоров Г. М., Зайнуллина Р. В., Корчев О. И. Высокомолек. соед. В., 1976, т. 18, № 1, с. 22.
4. Мономеры/Под ред. В. В. Коршака. М.: Изд-во иностр. лит., 1951, т. 1.
5. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968.
6. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1962. с. 281.
7. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, № 8, p. 2342.
8. Сиэру Оае. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975.
9. Pryor W., Guard H. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 6, p. 150.
10. Петрова Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 8, с. 1805.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию:
24.V.1984.

FEATURES OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF HEMINAL SULFIDES

Korchev O. I., Puzin Yu. I., Leplyanin G. V.

S u m m a r y

The influence of heminal sulfides containing two, three and four thioalkyl groups on polymerization of methyl methacrylate has been studied. The presence of three active centres — C—S bond, H atoms of the heminal carbon atom and less active protons of α -CH₂ groups of alkyl residues results in the change of the mechanism of the sulfur compound effect on polymerization for various sulfides. For photoinitiation the photolytic rupture of C—S bond competes with reactions of chain transfer, that results in the combination of inhibiting and initiating properties.