

УДК 541.65+515) : 546.22

© 1990 г. С. И. Кузнецов, Г. В. Леплянин

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ  
ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Исследовано поведение системы элементная сера – пиридин как ингибитора радикальной полимеризации метилметакрилата. Введение пиридина в реакционную систему приводит к снижению ингибирующего действия при полимеризации метилметакрилата в темноте и значительному его увеличению при облучении светом по сравнению с полимеризацией, ингибираванной элементной серой в тех же условиях. Изучены закономерности комплексообразования между пиридином и серой и обсуждается роль комплексов в процессе ингибиравания полимеризации. Рассчитаны константы скорости и энергии активации актов обрыва цепи на ингибиторе.

Регулирование процесса радикальной полимеризации имеет целью не только контролирование его общей скорости, но и каждой из его отдельных стадий. Известны несколько способов регулирования стадии обрыва кинетической цепи на ингибиторе. Например, с увеличением вязкости полимеризующейся системы наблюдается увеличение скорости обрыва цепи слабым ингибитором [1]. Присутствие кислорода увеличивает ингибирующую активность некоторых слабых ингибиторов [2]. Полимеризующиеся системы с фото- и радиационно-химическими ингибиторами при облучении светом либо гамма-квантами значительно увеличивают свою ингибирующую активность [3].

В настоящей работе показано, что ингибирующая активность элементной серы  $S_8$  заметно меняется, если она находится в составе системы пиридин – сера ( $Py \cdot S_8$ ) в процессе химически инициированной полимеризации метилметакрилата (ММА).

ММА очищали от стабилизатора по методике [4] и перегоняли под вакуумом; использовали фракцию с  $T_{кип}$  315 К/100 мм рт. ст. Дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК), ДАК очищали трехкратной перекристаллизацией из метанола, сушили в вакууме при 298 К; ДЦПК имел  $T_{разл}=319$  К, ДАК  $T_{пл}$  с разложением 377 К. Серу ромбическую очищали перекристаллизацией из толуола,  $T_{пл}=386$  К (быстрое нагревание). Пиридин кипятили с окисью бария и перегоняли с натрийметаллической насадкой; использовали фракцию с  $T_{кип}=388$  К. Этиловый спирт кипятили с Mg и металлическим I<sub>2</sub>, перегоняли, брали фракцию с  $T_{кип}=351$  К. Чистоту этанола контролировали спектрофотометрически: пропускание 10,1% наблюдалось при 200 нм, 50,2% при 220 нм. Пиридин и серу добавляли в MMA до начала полимеризации в мольном соотношении 1:1. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. Для облучения системы использовали нефильтрованный свет ртутной лампы среднего давления ДРТ-400, работающей в стабилизированном режиме. Терmostатирование контролировали с точностью  $\pm 0,05$  К. Константы ингибиравания рассчитывали из уравнения [5]

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \frac{k_z}{k_p} \frac{[Z]}{[M]}$$

Для расчета  $k_z$  использовали значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для  $k_p$  взятых из работ Майо и Флори ( $E_p=18,9$  кДж/моль,  $A=7,0 \cdot 10^5$ ). Средние степени полимеризации рассчитывали из соотношения  $P=2,36 \cdot 10^3 \cdot [\eta]^{1,37}$  по вязкости растворов ПММА в бензоле. ПММА выделяли из реакционной смеси по достижении степеней превращения 5–7%; трехкратно переосаждали из бензольных растворов в метанол, сушили в вакууме до постоянного веса. Вязкость растворов определяли в вискозиметре типа Уббелоде при 298 К. УФ-спектры регистрировали на приборе «Specord UV-VIS». Константы нестойкости комплекса оп-

ределяли из спектрометрических измерений оптической плотности растворов пиридина и серы в этаноле в избытке донора по методу Бенеши – Гильдебранда [6] и Кетелара [7]

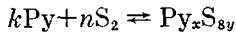
$$\frac{1}{\varepsilon_a - \varepsilon_A} = \frac{1}{K_c c_D (\varepsilon_D - \varepsilon_A)} + \frac{1}{\varepsilon_D - \varepsilon_A}$$

где  $K_c$  – константа неустойчивости комплекса;  $\varepsilon_a = D'/l \sum_{i=1}^{i=j} c_A$  – кажущийся коэффициент экстинкции; определяемое значение оптической плотности  $D' = D - \varepsilon_A \cdot l \cdot \sum_{i=1}^{i=j} c_D = c_A \cdot \varepsilon_A \cdot l + c_D \cdot \varepsilon_D \cdot l$ ;  $\varepsilon_D$ ,  $\varepsilon_A$ ,  $\varepsilon_D$  – коэффициент экстинкции донора, акцептора и комплекса соответственно;  $c_D$ ,  $c_A$ ,  $c_D$  – концентрация донора, акцептора, комплекса в моль/л;  $l$  – толщина кюветы.

Элементная сера оказывает заметное ингибирующее действие на ход полимеризации виниловых мономеров, которое усиливается под действием света [8, 9]. В работах по исследованию экстракции серы из серосодержащих продуктов, а также в работах по качественному анализу на серу [10–12] обсуждается возможность донорно-акцепторного взаимодействия пиридина с серой. Пиридин обладает достаточно высокими электронодонорными свойствами, чтобы образовывать комплексные соединения с негоряческими молекулами, например с иодом [13, 14]. По данным ЭПР [16], в растворах серы в пиридине обнаруживаются парамагнитные частицы. Вероятно, пиридин способен взаимодействовать с элементной серой, раскрывая ее циклическую цепь и стабилизируя «активные» линейные бирадикалы серы. Не исключено, что при взаимодействии пиридина с серой под действием света образуются комплексы с переносом заряда (КПЗ), возбужденное состояние которых может носить частично ионный характер [17]. Поэтому интересно было пронаблюдать поведение системы  $\text{Ru} \cdot S_8$  в качестве ингибитора в процессе радикальной полимеризации.

Сам пиридин практически не влияет на течение инициированной полимеризации MMA, что показано в работе [15]. Из кинетических данных рис. 1 видно, что ингибирующая активность системы  $\text{Ru} \cdot S_8$  различается в зависимости от того, идет ли процесс полимеризации на свету или в темноте. Отлична она и от ингибирующих свойств элементной серы в тех же условиях, т. е. сам метод исследования кинетики полимеризации достаточно чувствителен для изучения поведения систем молекул, между которыми существует взаимодействие. Даже если это взаимодействие слабое, как в случае  $\text{Ru} \cdot S_8$ , в чем мы впоследствии убедились, и фактическая концентрация таких ассоциатов мала, тем не менее эта величина значительно больше, чем концентрация радикалов, ведущих цепь полимеризации.  $\text{Ru}$  и  $S_8$  могут образовывать между собой ассоциаты типа «контактного комплекса», комплексы с переносом заряда либо комплексы иной природы.

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения разбавленных растворов  $\text{Ru}$  и  $S_8$  в этаноле при 298 К. В момент смешивания растворов  $\text{Ru}$  и  $S_8$  наблюдается появление новой полосы поглощения с максимумом 227 нм, которая через 15 мин достигает максимальной интенсивности, затем интенсивность ее спадает. Количественно охарактеризовать взаимодействие  $\text{Ru}$  и  $S_8$  как комплекс с переносом заряда оказалось возможно по изменению интенсивности полос поглощения максимумов  $\text{Ru}$  при 208 и 260 нм (метод Бенеши – Гильдебранда) и полосы переноса заряда 227 нм (метод Кетелара) для смеси разбавленных растворов  $\text{Ru}$  и  $S_8$  в этаноле. В широком интервале концентраций донора ход зависимости  $1/(\varepsilon_a - \varepsilon_A)$  от  $1/c_D$  носит нелинейный характер, что указывает на неоднозначный состав комплекса [6]. Поэтому использовались данные прямолинейного участка этой зависимости (рис. 3), в предположении о существовании равновесия



То же и для зависимости  $c_A \cdot l/d'$  от  $1/c_D$  (рис. 4, метод Кетелара), т. е.

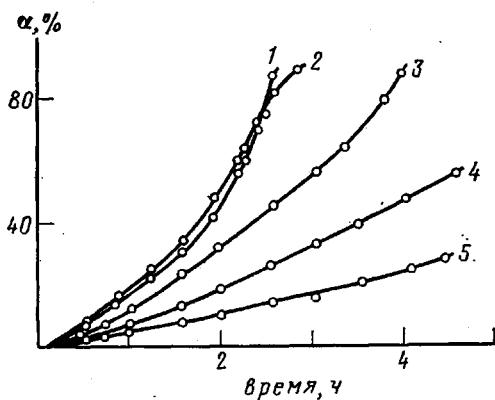


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА при 343 К и [ДАК] =  $=2,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 1 – без добавок; 2 –  $[Py]=1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 –  $[Py:S_8]=1,8 \cdot 10^{-3}:1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 4 –  $[S_8]=1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 5 –  $[Py:S_8]=1,8 \cdot 10^{-3}:1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л под облучением светом

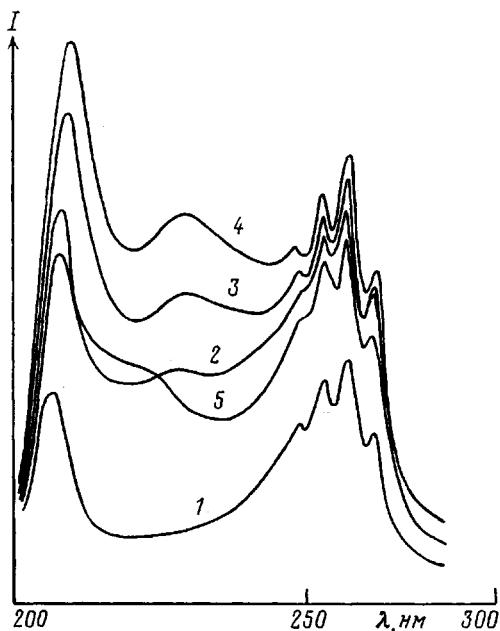


Рис. 2. Электронные спектры поглощения этанольных растворов пиридин – элементная сера.  $[Py]=2,26 \cdot 10^{-4}$ ,  $[S_8]=2,26 \cdot 10^{-5}$  моль/л. 1 – Py, 2–5 – Py · S₈ через 5 (2), 10 (3), 15 мин (4) и через 1 ч (5)

константы нестабильности, рассчитанные из этих данных, относятся к некоторому комплексу гипотетического состава  $Py_x \cdot S_{8y}$ . Неоднозначный состав комплекса реализуется, вероятно, в результате того, что бирадикальные цепи серы способны в свою очередь образовывать КПЗ без раскрытия

Таблица 1

**Значения мольных коэффициентов экстинкции и констант нестабильности донорно-акцепторного комплекса с переносом заряда  $Py_x \cdot S_{8y}$  в этаноле**

Длина волны, нм	$\varepsilon_{Py} \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon_{S_8} \cdot 10^{-3}$	$\varepsilon_{(Py \cdot S_8)} \cdot 10^{-6}$	$K_c \cdot 10^3$ , л/моль
	л/моль · см	–	–	
208	1,52	9,51	1,00	4,5
260	2,43	5,15	1,00	1,8
227	–	–	0,55	1,6

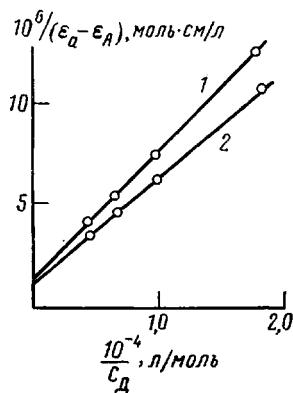


Рис. 3

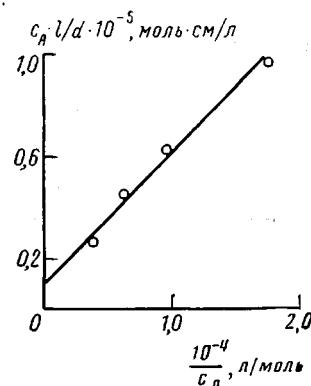


Рис. 4

Рис. 3. Определение констант нестойкости комплекса  $\text{Ru}\cdot\text{S}_8$  методом Бенеши – Гильдебранта при  $\lambda=208$  (1) и 260 нм (2)

Рис. 4. Определение константы нестойкости комплекса  $\text{Ru}\cdot\text{S}_8$  методом Кетелара при  $\lambda=227$  нм

Рис. 5. Зависимость констант скорости отрыва кинетической цепи на ингибиторе от температуры

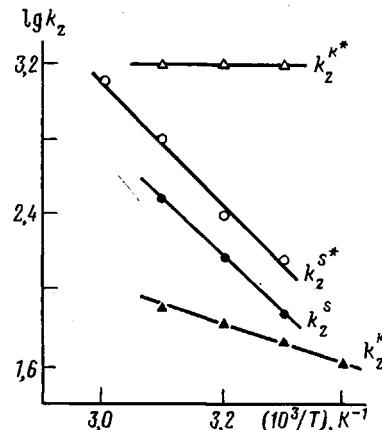
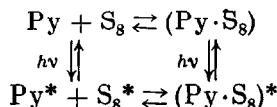


Рис. 5

кольца циклооктасеры [19], а также вследствие многообразия возможностей координации серы за счет свободных  $d$ -орбиталей. Значения коэффициента экстинкции такого комплекса (табл. 1) завышены и имеют величину порядка  $10^5$  л/моль·см, и в результате этого значения константы нестойкости занижены. Видимо, это наблюдается из-за того, что взаимодействие компонентов ингибирующей системы есть результат контактов молекул в возбужденном состоянии (при облучении светом) или по крайней мере существенным вкладом этих состояний в измеряемую величину.

Изменение ингибирующей активности элементной серы в присутствии пиридина можно объяснить образованием продуктов химической реакции между  $\text{Ru}$  и  $\text{S}_8$  [16, 18]. Однако, на наш взгляд, в условиях проведения реакции полимеризации ММА это мало вероятно, так как с третичными аминами сера практически не реагирует.

Таким образом, наблюдаемое различие в ходе кинетических кривых рис. 1 обусловлено наличием ассоциатов  $\text{Ru}_{x,y}\cdot\text{S}_8$  типа донорно-акцепторного комплекса с переносом заряда, если процесс полимеризации идет в темноте, и возбужденного состояния с переносом заряда, если процесс ведется при облучении светом. Полагаем, что в полимеризационной системе ингибитор существует как равновесная система



Наличие в электронных спектрах полосы переноса заряда с  $n$ -донора  $\text{Py}$  на  $d$ -орбитали  $\text{S}_8$  в УФ-области, смещение в длинноволновую область и возрастание мольного коэффициента экстинкции максимумов полос поглощения донора позволяет утверждать, что это донорно-акцепторный комплекс с переносом заряда  $no$ -типа.

Таблица 2

Значения констант и энергий активации элементарных актов обрыва кинетической цепи на ингибиторе при полимеризации ММА, инициатор ДЦПК  
( $c=9,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

T, K	$k_z^k*$	$k_z^{S*}$	$k_z^S$	$k_z^k$	$k_p$
	л/моль·с	л/моль·с	л/моль·с	л/моль·с	
293	—	—	—	36	300
303	1600	160	84	46	380
313	1600	245	150	60	490
323	1610	620	300	74	620
333	—	1142	—	—	760
$E, \text{кДж/моль}$	0	$60,1 \pm 2,1$	$56,3 \pm 2,1$	$18,1 \pm 1,3$	$18,9 \pm 1,3$

Из табл. 2 видно, что ингибирующее действие системы  $\text{Py} \cdot \text{S}_8$  в темноте меньше, а при облучении светом больше, чем индивидуальной серой. Фотоингибирующий эффект, т. е. отношение  $k_z^{S*}/k_z^S$  в 10 раз меньше отношения  $k_z^k/k_z^k$ , где  $k_z^{S*}$  — константа обрыва кинетической цепи на  $\text{S}_8^*$ ,  $k_z^S$  — на  $\text{S}_8$ ,  $k_z^k$  — на  $(\text{Py} \cdot \text{S}_8)^*$ ,  $k_z^k$  — на  $\text{Py} \cdot \text{S}_8$ .

Температурная зависимость ( $\lg k_z - 1/T$ ) констант ингибирования показывает (рис. 5), что природа центров ингибирования в темноте и на свету действительно различна. Причем в случае обрыва кинетической цепи на  $\text{S}_8$  и  $\text{S}_8^*$  возможно конформационное изменение ингибирующего центра, так как энергия активации актов ингибирования в обоих случаях равна  $\approx 60$  кДж/моль, а  $k_z^{S*}/k_z^S = 2$ , т. е. различны величины предэкспонентных множителей. В случае  $\text{Py} \cdot \text{S}_8$  природа активных центров ингибирования другая, и энергия активации этих элементарных актов соизмерима по величине с энергией активации актов роста цепи  $E_z^k \approx E_p$ . В случае  $(\text{Py} \cdot \text{S}_8)$  наблюдается безактивационный процесс актов обрыва на ингибиторе.

В заключение можно сказать, что, вводя в полимеризующуюся систему, ингибированную элементной серой, определенное количество пиридина и используя периодическое облучение ее светом, можно регулировать ингибирующую активность серы и вести процесс в контролируемом режиме.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гладышев Г. П., Рафиков С. Р., Чурбаков Н. В. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 1. С. 133.
- Гладышев Г. П., Попов В. А., Китаева Д. Х., Пеньков Е. И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 4. С. 898.
- Леплянин Г. В., Салимгареева В. Н., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2199.
- Мономеры. Т. 1/Под ред. Коршака В. В. М., 1951.
- Mayo F. // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 8. P. 2342.
- Эндрюс А., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М., 1967.
- Ketelaar J., van de Stolpe C., Groudsmit A. // Recueil trav. chim. 1952. V. 71. № 5. P. 1104.
- Bartlett P., Kwart H. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 16. P. 3969.
- Bartlett P., Trifan D. // J. Polymer Sci. 1956. V. 20. № 96. P. 457.
- Кульберг Л. М. // Завод. лаб. 1949. № 15. С. 1034.
- Sommer H. // Industr. Engng Chem. Anal. Ed. 1940. № 12. P. 386.
- Scheider W. Z. // Anal. Chem. 1957. V. 155. № 1. P. 65.
- Krishna V. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 5. P. 1067.
- Reid C., Mulliken R. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 15. P. 3869.
- Dinabandi P. // J. Polymer Sci. A. 1968. V. 1. № 8. P. 2179.
- Hodgson W. G., Buckler Sh. A., Peters G. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 5. P. 543.
- Davis R. E., Nakshbendi H. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 11. P. 2085.
- Mayer R. // Z. Chem. 1973. B. 13. № 9. S. 321.
- Wiewiorowski T. K., Parthasarathy A., Slaten B. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 6. P. 1890.

S. I. Kuznetsov, G. V. Leplyanin

REGULATION OF THE INHIBITING ACTIVITY  
OF ELEMENTARY SULFUR IN RADICAL POLYMERIZATION  
OF METHYL METHACRYLATE

S u m m a r y

The behaviour of the elementary sulfur - pyridine system as an inhibitor of radical polymerization of methyl methacrylate has been studied. Introducing of pyridine into the reaction system results in decrease of the inhibiting action of dark polymerization of methyl methacrylate and in its essential increase when irradiating with light comparing with polymerization inhibited with elementary sulfur in same conditions. The regularities of complex formation between pyridine and sulfur have been studied. The role of complexes in inhibition is discussed. The rate constants and activation energies of acts of chain termination on an inhibitor are calculated.