

УДК 541.64.547.538.141

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ 5,6-ДИГИДРО-5-МЕТИЛ-4Н-1,3,5-ДИТИАЗИНА

© 1993 г. Ю. И. Пузин, Е. М. Чайникова, Н. Н. Сигаева, В. Г. Козлов, Г. В. Леплянин

Институт органической химии Уральского отделения Российской академии наук

450054 Уфа, пр. Октября, 71

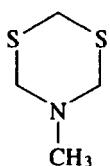
Поступила в редакцию 22.03.92. г.

Изучена полимеризация стирола в массе, при инициировании окислительно-восстановительными системами, содержащими 5,6-дигидро-5-метил-4Н-1,3,5-дитиазин. Оценена молекулярная неоднородность полученного полимера. При проведении процесса в темноте дитиазин выступает в роли передатчика цепей. При освещении системы УФ-светом получены экстремальные зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации добавки. Взаимодействие дитиазина с пероксидом лауроила сопровождается отрывом наиболее "кислого" атома водорода метиленовой группы N-CH<sub>2</sub>-S.

Выбор окислительно-восстановительных систем (ОВС), пригодных для инициирования радикальной полимеризации в неводных средах, ограничен. Описаны два класса органических соединений, взаимодействие которых с пероксидами приводит к генерированию радикалов. Это амины [1] и геминальные бис-сульфиды [2]. В присутствии аминов значительно увеличивается скорость полимеризации, инициированной пероксидами. Однако начальная скорость процесса  $w_0$ , нарастая с увеличением концентрации амина в исходной смеси, проходит через максимум и затем падает практически до нуля. Поэтому полимер, полученный на системах пероксид-амин, содержит значительное количество мономера.

В случае ОВС пероксиды – геминальные бис-сульфиды рост  $w_0$  при повышении концентрации сульфида не сопровождается существенным замедлением процесса полимеризации в области высоких конверсий, однако зависимости  $w_0$  и средней степени полимеризации  $\bar{P}_n$  от концентрации бис-сульфида экстремальны.

Представляло интерес выяснить, какова роль в процессе полимеризации 5,6-дигидро-5-метил-4Н-1,3,5-дитиазина (метидин (МТ)), который является, с одной стороны, геминальным бис-сульфидом, а с другой – амином



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метидин фирмы "Aldrich" (США, кат. № 28, 052-6), пероксид лауроила (ПЛ) и ДАК перекрис-

таллизовывали из метанола. Стирол очищали от стабилизатора встрихиванием с 10%-ным водным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl<sub>2</sub> и многократно перегоняли в вакууме, т. кип. 60°C при 40 мм. рт.ст. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически по известной методике [3]; объем дилатометра составлял около 7 мл. Температуру поддерживали 60 ± 0.05°C. Начальная скорость полимеризации определяли с ошибкой 5%. По достижении 5% конверсии мономера полимеризацию прекращали, реакционную массу растворяли в бензоле и высаждали в гексан, затем сушили до постоянной массы. Для облучения системы светом с  $\lambda \geq 365$  нм использовали ртутную лампу ПРК-2, работающую в стабилизированном режиме.

ИК-спектры регистрировали на приборе "Specord IR-71"; ПМР-спектры – на приборе "Tesla BS-497" (рабочая частота 100 МГц, внутренний стандарт ТМС).

Молекулярную неоднородность ПС оценивали методом ГПХ на приборе ХЖ-1302. Использовали четыре колонки, заполненные стирогелем фирмы "Waters" с размером пор 10<sup>2</sup> - 10<sup>6</sup> Å; растворитель хлороформ, скорость подачи ~1 мл/мин, температура 25°C. Систему колонок калибровали по полистирольным стандартам с узким ММР  $M_w/M_n = 1.2$ . При расчете средних ММ вводили поправку на приборное уширение.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты по кинетике полимеризации стирола показали, что  $w_0$  не зависит от концентрации МТ ни в случае инициирования процесса ДАК (рис. 1а), ни в случае применения ПЛ (рис. 1б). На этих рисунках показаны также зависимости  $M_w$ ,  $M_n$  и полидисперсности поли-

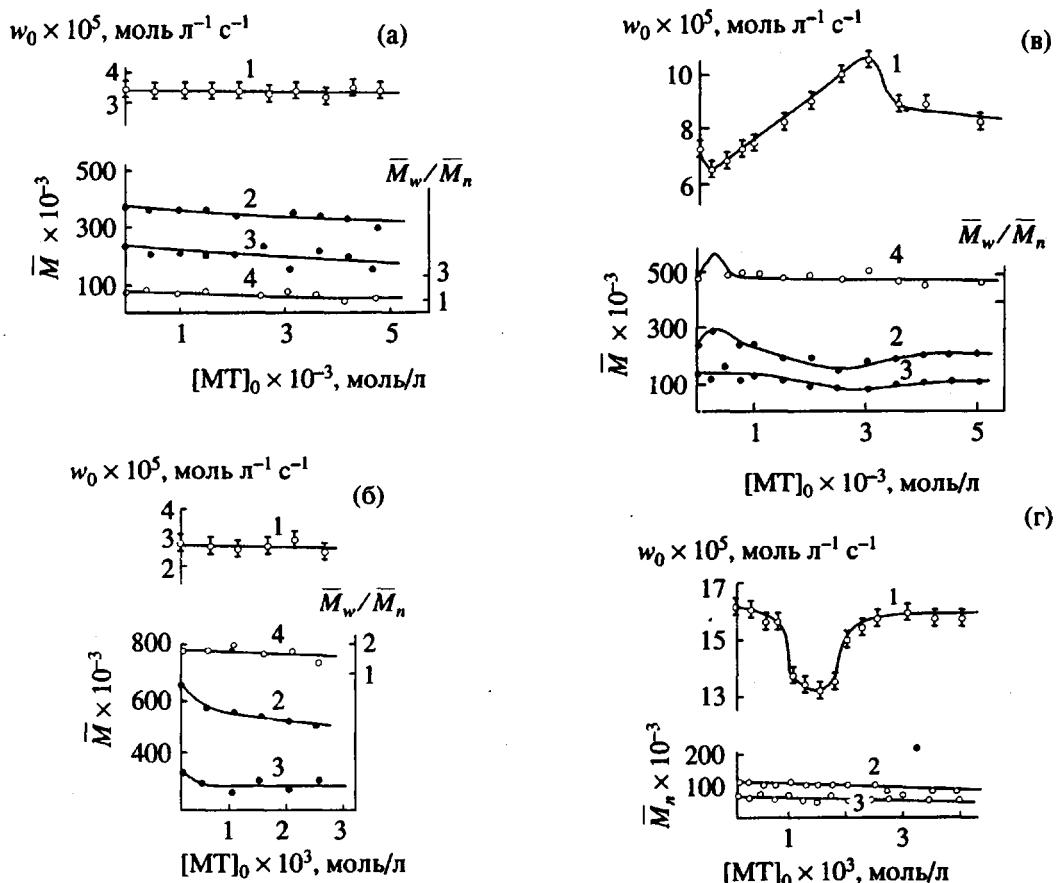


Рис. 1. Зависимости  $w_0$  стирола (1), а также  $\bar{M}_w$  (2),  $\bar{M}_n$  (3) и  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  полистирола (4) от концентрации МТ в исходной смеси. Инициатор ДАК ( $1.5 \times 10^{-3}$  моль/л) (а, г) и ПЛ ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л) (б, в);  $T = 60^\circ\text{C}$ ; в, г — облучение УФ-светом.

мера от концентрации МТ. Как в случае ДАК, так и в случае ПЛ молекулярная масса с увеличением концентрации МТ несколько снижается, т.е. добавка выступает в качестве передатчика цепей. При инициировании ДАК полидисперсность остается практически постоянной, а при инициировании ПЛ она имеет тенденцию к снижению при увеличении концентрации МТ.

Таким образом, МТ в отличие от геминальных бис-сульфидов и аминов не оказывает существенного влияния на кинетические брутто-параметры процесса полимеризации, вероятно, вследствие слабого взаимодействия с инициатором.

Известно [4], что проведение процесса полимеризации в условиях фотоинициирования является методом исследования комплексообразования в системах пероксиды-амины. Проведение фотоинициированной полимеризации стирола в присутствии системы ПЛ-МТ показало, что при введении МТ в концентрации  $2.5 \times 10^{-4}$  моль/л  $w_0$  несколько снижается (рис. 1в), при дальнейшем увеличении концентрации растет, достигает максимума при соотношении  $[MT]_0 : [ПЛ]_0 = 3 : 1$ , затем падает и в дальнейшем остается практически постоянной. Такое изменение  $w_0$

сопровождается противоположным изменением  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ , причем  $\bar{M}_w$  меняется более значительно (рис. 1в).

Полученные данные свидетельствуют об образовании в системе фоточувствительных комплексов добавка-инициатор, распад которых приводит к продуктам, активно участвующим в процессе полимеризации. В результате меняется механизм инициирования и роста цепей. Относительный рост доли высокомолекулярной фракции полимера (увеличение  $\bar{M}_w$ ), полученного при концентрациях МТ до соотношения  $[MT]_0 : [ПЛ]_0 = 1 : 2$ , может быть связан с участием в реакциях роста цепей комплексно-связанных радикалов, имеющих большее время жизни. Увеличение полидисперсности при  $[MT]_0 = 2.5 \times 10^{-4}$  моль/л свидетельствует, вероятно, об изменении механизма обрыва цепей (рис. 1в).

При исследовании фотоинициированной полимеризации в присутствии ДАК оказалось, что  $w_0$  с увеличением концентрации МТ в исходной смеси снижается до минимального значения при  $[MT]_0 : [ДАК]_0 = 1 : 1$  (рис. 1г). Следовательно, и в случае ДАК имеет место его взаимодействие с МТ. Наиболее вероятным представляется сниже-

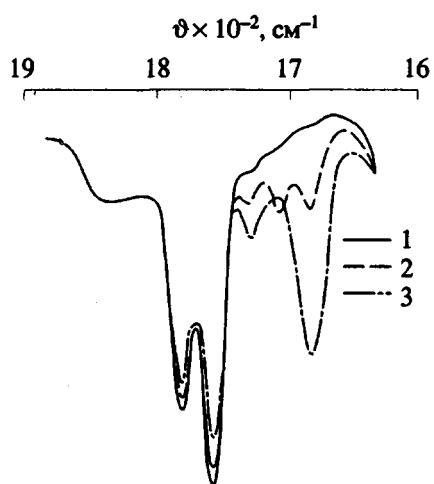


Рис. 2. ИК-спектры смеси ПЛ и МТ сразу после смешивания (1) и через 5 (2) и 18 ч (3). Растворитель  $\text{CCl}_4$ , 25°C, концентрация реагентов  $5 \times 10^{-3}$  моль/л.

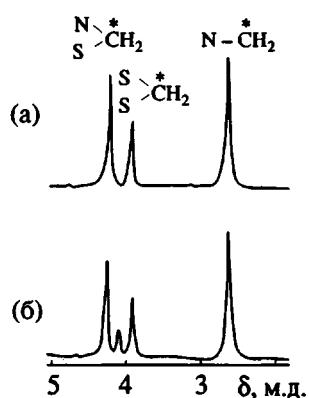
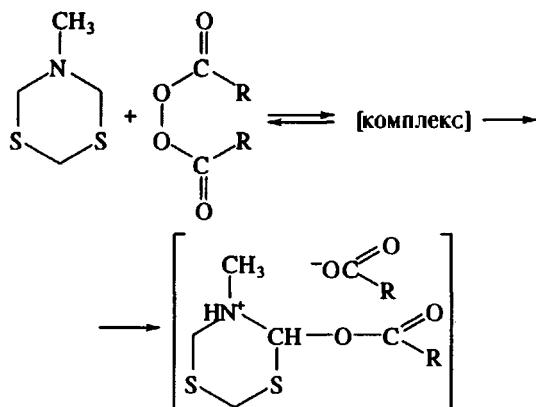


Рис. 3. ПМР-спектр МТ (а) и его смеси с ПЛ (б). Растворитель  $\text{CCl}_4$ , 25°C, концентрация реагентов  $5 \times 10^{-3}$  моль/л.

ние активности первичных радикалов в реакциях роста или уменьшения их количества в результате этого взаимодействия. Отсюда следует, что при полимеризации стирола в массе МТ взаимодействует с пероксидным и азенициатором, оказывая влияние прежде всего на скорость полимеризации, незначительно меняя ММ полимера.

За процессом взаимодействия в системе ПЛ–МТ можно проследить спектроскопически. Так, в ИК-спектрах смеси появляются три новые полосы

при 1695, 1720 и 1740  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2), причем вторая ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ) отсутствует в спектрах продуктов реакции. Полосы 1695 и  $1740 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют кислотной и сложноэфирной карбонильным группам. В ПМР-спектре смеси МТ с ПЛ наблюдается расщепление сигнала, соответствующего протонам одной метиленовой группы  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{S}$ : появляются два новых сигнала с  $\delta = 4.07$  и  $5.20$  м.д. (рис. 3). Необходимо отметить, что реакция затрагивает наиболее "кислые" атомы водорода в молекуле МТ. С учетом существующих представлений о взаимодействии аминов с ацил(ароил)пероксидаами [1, 5, 6], можно предположить следующий механизм взаимодействия МТ с ПЛ:



Таким образом, поведение МТ в процессе радикальной полимеризации отличается и от взаимодействия аминов, и от влияния геминальных бис-сульфидов; взаимодействие МТ с инициатором гораздо слабее. Однако в случае фотоинициированной полимеризации факт воздействия МТ как с пероксидным, так и с азенициатором не вызывает сомнений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ефремова Е.П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МИХТ им. М.В. Ломоносова, 1982.
- Puzin Yu.T., Leplyanin G.V., Shaul'skii Yu.M., Tols-tikov G.A. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. N. 6. P. 579.
- Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее ис-следования. Алма-Ата: Наука, 1968.
- Ghosh P., Mikherji N. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. N. 8, P. 797.
- Чалтыкян О.А. // Изв. Гос. ун-та АрмССР. 1953. Т. 5. С. 253.
- Horner L. // J. Polym. Sci. 1955. V. 18. N. 89. P. 438.

# Specific Features of Styrene Polymerization in the Presence of 5,6-Dihydro-5-Methyl-4H-1,3,5-Dithiazine

Yu. I. Puzin, E. M. Chainikova, N. N. Sigaeva, V. G. Kozlov, and G. V. Leplyanin

*Institute of Organic Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences,  
Prospekt Oktyabrya 71, Ufa, Bashkortostan, 450054 Russia*

**Abstract** – Bulk polymerization of styrene initiated by redox systems containing 5,6-dehydro-5-methyl-4H-dithiazine was studied. Molecular heterogeneity of the polymer obtained was evaluated. When the process was conducted in the dark, dithiazine acted as a chain-transfer agent. On UV irradiation of the system, the plots of the initial polymerization rate on the concentration of an additive showed maxima or minima. The interaction of dithiazine with lauroyl peroxide was accompanied by abstraction of the most “acidic” hydrogen atom of the methylene N-CH<sub>2</sub>-S group.