

УДК 541.64.547.28

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ТИОЛСУЛЬФОНАТАМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 1998 г. В. А. Волошинец, Н. Г. Маринцова, Т. К. Билозор

Государственный университет "Львівська політехніка"
290646 Львов, ул. Бандери, 12

Поступила в редакцию 10.07.97 г.
Принята в печать 04.02.98 г.

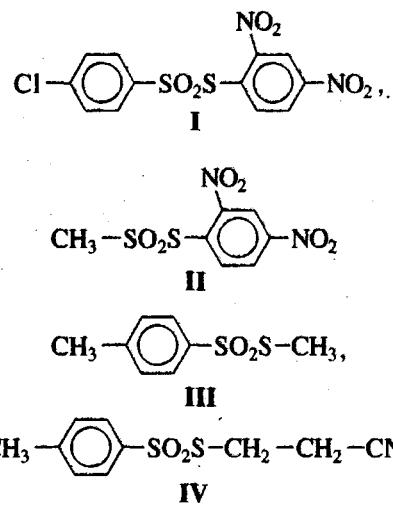
Тиолсульфонаты, содержащие динитрофенильные заместители у тиольной серы, оказывают ингибирующее действие на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата, одновременно уменьшая ММ образующихся полимеров, что связано с процессом передачи цепи на атом серы тиолсульфонатов. Определены константы передачи цепи динитрофениловыми эфирами хлорбензольтиосульфокислоты, метилтиосульфокислоты и метилового эфира толуолтиосульфокислоты.

Тиолсульфонаты благодаря наличию в своей структуре группы $-SO_2-S-$ обладают широким спектром фунгибактерицидной активности [1] и используются как добавки к полимерным материалам [2]. Предыдущими исследованиями установлено, что тиолсульфонаты взаимодействуют по тиолсульфонатной группе с радикалами, присутствующими в реакционной массе при блочной полимеризации метилметакрилата [3]. Их реакционная способность в этих процессах зависит от строения. Ранее были изучены тиолсульфонаты симметричного строения, циклический тиолсульфонат – бутантиосульфон [3], а также этилтиосульфанилат [4].

Настоящее сообщение посвящено исследованию тиолсульфонатов несимметричного строения, имеющих различные заместители как у тиольной, так и у окисленной серы, в реакции полимеризации метилметакрилата. Цель работы – установить взаимосвязь строения тиолсульфонатов с их реакционной способностью в реакции передачи цепи, изучить влияние концентрации тиолсульфонатов на скорость реакции и ММ образующихся полимеров.

В работе использовали соединение I, промытое ацетон-гексановой смесью, соединение II с $T_{\text{пл}} = 376\text{--}377$ К, соединение III, промытое петролейным эфиром с $T_{\text{пл}} = 329\text{--}330$ К, соединение IV, промытое изопропиловым спиртом, ММА, очи-

щенный и перегнанный при 298–300 К/5.32 Па; $n_D = 1.4160$ (по лит. данным [5] $n_D = 1.4162$).



Полимеризацию MMA, инициированную ДАК, проводили в массе при 333 К до конверсии $S = 10\%$. Полимер осаждали пропанолом-2, переосаждали дважды им же из ацетона, сушили в вакууме при $p = 1.4$ кПа, $T = 323$ К до постоянной массы. Степень полимеризации рассчитывали по уравнению [6] $X = 22.2 \times 10 [\eta]$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора полимера в ацетоне при 298 К.

Характеристики полимеризации MMA в присутствии тиоэфиров

Тиоэфир	Содержание тиоэфира, мас. %	Концентрация $c \times 10^2$, моль/л	$[S]/[M] \times 10^2$	$w \times 10^4$, моль/л с	$\bar{X} \times 10^3$
I	0.5	1.2	0.13	5.1	5.39
	1.0	2.5	0.26	4.3	4.98
	1.5	3.7	0.40	3.7	4.57
	2.0	5.0	0.53	3.6	4.57
	2.5	6.2	0.66	3.6	3.98
II	1.0	0.34	0.36	4.4	4.07
	3.0	1.01	1.08	2.9	3.87
	4.0	1.37	1.44	3.2	2.85
	5.0	1.76	1.88	2.3	2.85
	6.0	2.02	2.16	1.8	2.67
	7.0	2.41	2.52	2.3	2.49
	8.0	2.79	2.91	2.3	2.49
III	0.5	0.23	0.25	6.1	8.46
	1.0	0.48	0.50	6.6	7.54
	1.5	0.69	0.74	5.9	3.98
	2.0	0.95	0.99	6.6	4.98
	3.0	1.39	1.49	6.4	2.85
IV	1.0	0.39	0.41	5.9	4.06
	2.0	0.79	0.83	5.4	4.45
	3.0	1.19	1.25	6.3	2.85
	4.0	1.59	1.66	5.3	5.06
	5.0	1.98	2.08	6.8	3.77
	6.0	2.33	2.49	5.9	4.68
	7.0	2.72	2.91	7.5	5.16
	8.0	3.11	3.32	8.3	5.06

Конверсию определяли дилатометрическим и весовым методами. Скорость полимеризации w (моль/л с) вычисляли по формуле [7]

$$w = \frac{w' [d_m(1 - S) + d_n S]}{360 M},$$

где w' – скорость полимеризации (процент/ч); d_m – плотность мономера; d_n – плотность полимера; S – конверсия.

Область исследуемых концентраций тиолсульфонатов определяли возможностью проведения полимеризации MMA в гомогенных условиях. В процессе исследований изучали влияние тиолсульфонатов на скорость полимеризации, ММ образующихся полимеров и рассчитывали константу передачи цепи для каждого соединения. Соединение I, имеющее электроноакцепторную группу $-NO_2$ в заместителе, ингибирует процесс полимеризации; степень полимеризации образующихся полимеров уменьшается (таблица). Это свидетельствует об участии данного соединения в реакции передачи цепи, причем образующиеся серосодержащие радикалы имеют меньшую реакционную способность по сравнению с растущими макромолекулярными радикалами, что отражается в уменьшении скорости полимеризации MMA (таблица, рис. 1). Соединение II, подобное по строению к соединению I, влияет аналогично как на процесс полимеризации, так и на ММ образующихся полимеров, причем скорость полимеризации и ММ полимера при равных концентрациях тиоэфиров имеют близкие значения.

Таким образом, реакционная способность исследуемых соединений при полимеризации MMA близка. Электроноакцепторные свойства тиоэфиров, соединений I и II, содержащих нитрогруппы в ароматической системе бензольного кольца, согласно литературным данным, снижают эффективность их связи с метакрилатным радикалом как комплексообразующих агентов, что несколько повышает скорость полимеризации MMA [8]. Замедление полимеризации MMA в присутствии соединений I и II вызвано резонансной стабилизацией вторичных сульфидных радикалов с нитрогруппами в *пара*- и *мета*-положении бензольного кольца, возникающих при разрушении молекул тиоэфиров метилакрилатным радикалом. Резонансная стабилизация значительно снижает реакционную способность образующегося сульфидного радикала; это ощутимо влияет на скорость полимеризации MMA. Аналогичным образом нитрогруппы стабилизируют ароматическую систему дифенилпикрильного свободного радикала, следствием чего является его высокая устойчивость [9, 10].

Механизм влияния сульфидного радикала на скорость полимеризации может быть различным: обрыв растущих цепей с образованием макромолекул, содержащих концевые сульфидные группы, взаимодействие с радикалами, возникающими при распаде ДАК, что уменьшает скорость

инициирования, снижение скорости реинициирования полимеризации MMA собственно сульфидным радикалом. Соединения III и IV имеют одинаковые заместители у окисленной серы и различные у тиольной серы. Скорость полимеризации MMA в присутствии этих соединений практически не изменяется, степень полимеризации уменьшается для соединения III (таблица, рис. 2) и почти не меняется для соединения IV (таблица).

Неизменность скорости полимеризации указывает на то, что активность возникающих серосодержащих радикалов близка к активности радикалов растущих макромолекулярных цепей. Уменьшение степени полимеризации MMA в присутствии соединения III вызвано реакцией передачи цепи через данный мономер, причем активность его в этой реакции соответствует активности соединений I и II. Соединение IV при концентрациях выше 6 мас. % (таблица; рис. 1, кривая 5) несколько увеличивает скорость реакции, что может быть связано с возрастанием скорости инициирования за счет увеличения концентрации серосодержащих радикалов, возникающих при полимеризации MMA. Для расчета констант передачи цепи использовали следующее уравнение [11] (рис. 3, 4):

$$\frac{1}{X} = \frac{k_o w}{k_p^2 [M]^2} + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

Расчеты проводили по методу наименьших квадратов. Полученные из кинетических данных (рис. 3, 4) значения константы передачи цепи C_s для соединений I, II и III соответственно равны 7.2×10^{-3} , 8.1×10^{-3} и 1.8×10^{-2} . Соединения I и II имеют близкие значения констант передачи цепи, что свидетельствует о преимущественном влиянии сильного электроакцепторного заместителя у тиольной серы на реакционную способность несимметричных тиолсульфонатов. Значения констант передачи цепи близки к ранее вычисленному [4] для симметричного тиолсульфоната ($C_s = 1.08 \times 10^{-2}$), содержащего электроакцепторные группы у тиольной и окисленной серы.

Значения константы передачи цепи соединения III близки константам передачи цепи соединений, содержащих мощные электроакцепторные группы с ароматической системой у тиольной серы (соединения I, II и динитродифенилтиолсульфонат [4]). Влияние этих соединений на скорость полимеризации метилметакрилата различно (таблица). Это указывает на одинаковую активность данных соединений собственно в реакции передачи цепи и на различное влияние образующихся радикалов на процесс полимеризации. Оп-

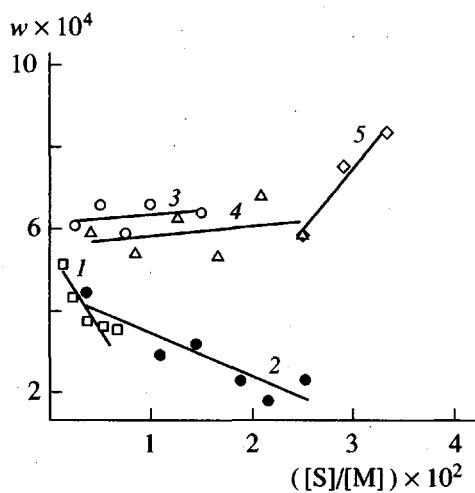


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации MMA от содержания тиолсульфонатов I (1), II (2), III (3) и IV (4, 5).

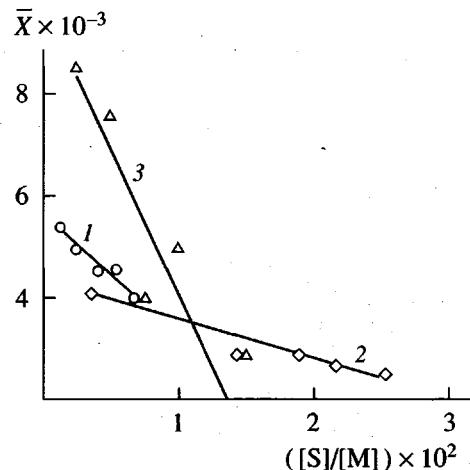


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации ПММА от содержания тиолсульфонатов I (1), II (2) и III (3).

ределяющим фактором, влияющим на активность соединения III в реакции передачи цепи является, по-видимому, доступность тиоэфирной группы для атаки радикалов. Соединение IV в зависимости от его концентрации по-разному влияет на ММ образующегося полимера. Очевидно, что основная область концентраций, в которой возможна количественная оценка для этого соединения лежит в интервале 0–1.0%. Наличие сильного электроакцептора – CN в алкильном заместителе приводит к уменьшению ММ образующегося полимера, что свидетельствует об участии исследуемого соединения в реакции передачи

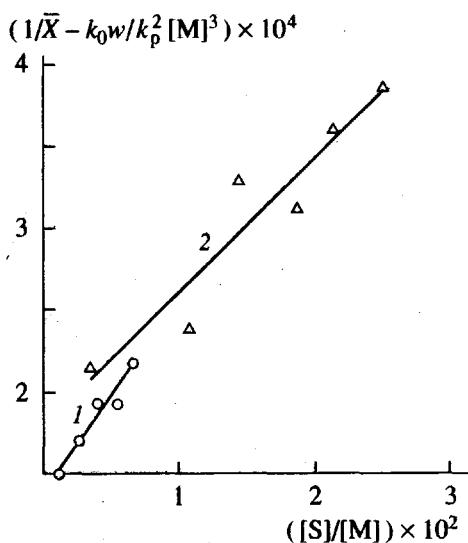


Рис. 3. Определение констант передачи цепи на тиолсульфонат при блочной полимеризации MMA в присутствии соединений I (1) и II (2).

цепи. Скорость реакции в области концентрации до 6% (рис. 1) практически не меняется, при росте концентрации до 8% несколько увеличивается, что может быть связано с повышением скорости реинициирования. Анализ влияния соединений I и II на скорость полимеризации MMA, ММ образующихся полимеров и соответственно на рассчитанную константу передачи цепи (таблица) указывает на большую активность хлорсодержащего тиолсульфоната, что связано с эффектом сопряжения тиоэфирной группы с ароматической системой бензольного кольца. Это подтверждается практически совпадающими значениями

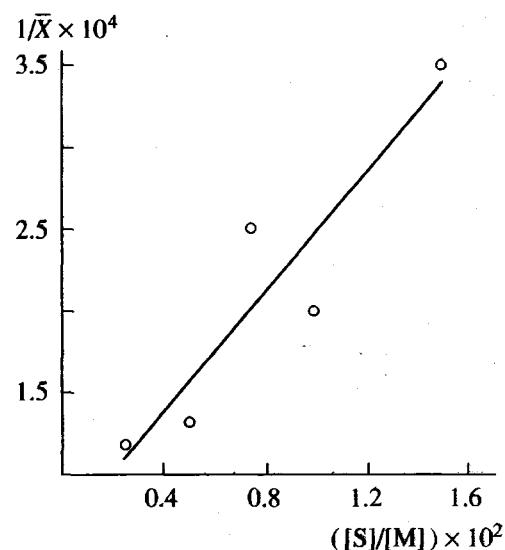
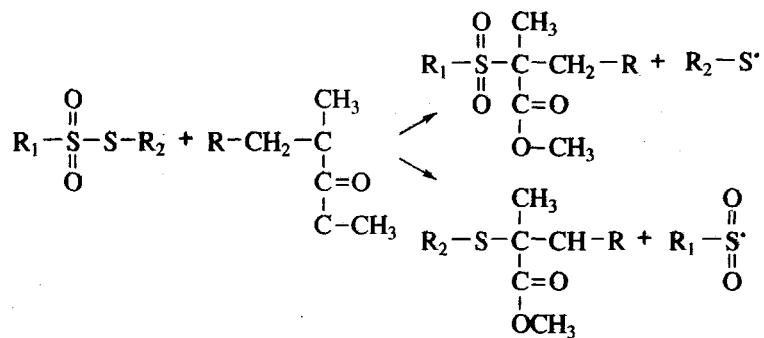


Рис. 4. Определение константы передачи цепи на соединение III при блочной полимеризации MMA.

констант передачи цепи для соединения I и динитродифенилтиолсульфоната [4].

Таким образом, установлено, что наличие ароматического или алкильного заместителя при тиольной сере приводит к некоторому изменению реакционной способности тиоэфирной группы. Изменение заместителя с ароматического на метильный повышает активность тиоэфирной группы в радикальных реакциях. Изучение влияния исследованных соединений на процессы полимеризации MMA подтверждают механизм взаимодействия тиоэфиров с растущими макромолекулярными радикалами, предложенный ранее в работе [4].



Изменение скорости полимеризации MMA под действием только соединений, содержащих две нитрогруппы в ароматическом кольце, свидетельствует о резонансной стабилизации возника-

ющих радикалов. Значительное влияние на степень полимеризации ПММА как динитробензильного радикала в соединениях I и II, так и метильного радикала в соединении III указывает

на преимущественное влияние строения заместителей у тиольной серы на реакционную способность тиоэфиров в реакциях полимеризации виниловых мономеров. Взаимодействие радикалов, возникающих в процессе полимеризации ММА с тиоэфирами, может служить модельной системой для оценки реакционной способности тиоэфиров в других радикальных реакциях. Этой реакционной способностью определяются свойства тиоэфиров, которые определяют их практическое применение в качестве добавок к полимерным материалам, радиопротекторных средств, биоцидов для полимерных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев Б.Г., Билозор Т.К., Вляэло Р.И., Кожарский А.И., Лубенец В.И., Лужецкая О.В., Спас Л.Е., Солонин В.Н. // Биоповреждения в промышленности. Межвуз. сб., Горький: Горьковский гос. ун-т, 1983. С. 44.
2. Pat. 3732192 USA.
3. Чуйко Л.С., Волошинец В.А., Малко Л.Р. // Вопросы химии и хим. технологии. Харьков: Харьковский гос. ун-т, 1989. Вып. 89. С. 60.
4. Чуйко Л.С., Волошинец В.А., Билозор Т.К., Выблова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 417
5. Липатов Ю.С. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
6. O'Brien J.L., Gornick F. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 12. P. 4757.
7. Гаврылев Е.М., Туровский Н.А., Кучер Р.В., Волошинец В.А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1990. № 11. С. 32.
8. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
9. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1977.
10. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979.
11. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.

A Study of the Reaction of Chain Transfer to Asymmetric Thiol Sulfonates in Methyl Methacrylate Polymerization

V. A. Voloshinets, N. G. Marintsova, and T. K. Bilonozor

Lvivska Politehnika State University,
ul. Bandery 12, Lviv, 290646 Ukraine

Abstract—Thiol sulfonates containing dinitrophenyl substituents at thiol sulfur exhibit an inhibiting effect in the radical polymerization of methyl methacrylate. At the same time, these compounds decrease the molecular masses of the resulting polymers. This is associated with the reaction of chain transfer to the sulfur atom of thiol sulfonates. The rate constants for chain transfer to dinitrophenyl ethers of chlorobenzenethiosulfonic and methylthiosulfonic acids and methyl toluenethiosulfonate were determined.