

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,  
ПОЛУЧЕННОГО НА ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ  
*трет*-БУТИЛПЕРОКСИТЕРАФЕНИЛСУРЬМА —  
ТРИ-изо-БУТИЛБОР

Кочнева Л. С., Аксенова И. Н., Терман Л. М.,  
Додонов В. А.

Композиции, состоящие из устойчивых элементоорганических пероксидов групп IV—V и алкилов бора, являются активными инициаторами низкотемпературной радикальной полимеризации мономеров винилового ряда и позволяют проводить процесс с высокими скоростями до глубоких конверсий [1, 2]. Наиболее эффективна из изученных систем *трет*-бутилперокситетрафенилсурума (ТБФС) — трибутилбор [2]. В настоящей работе исследована термическая и термоокислительная стабильность блочного ПММА, полученного на системе ТБФС — три-изо-бутилбор (ТИББ), в сравнении с термостабильностью этого полимера, синтезированного на дициклогексилпероксидикарбонате (ЦПК).

ММА разгоняли при пониженном давлении, отбирая фракцию с  $T_{\text{кип}}=25^\circ/22$  мм рт. ст.;  $n_D^{20} 1,4446$ . Органические растворители (гексан, бензол, хлороформ, метанол) очищали по общепринятым методикам [3]. ТБФС и ТИББ синтезировали известными способами [4, 5]. Полимеризацию проводили в блоке при  $20^\circ$ . В ампулу помещали пероксид и мономер, содержимое ее дегазировали трехкратным перемораживанием в вакууме, затем добавляли ТИББ в виде 1,5%-ного раствора в гексане в условиях, исключающих попадание в систему кислорода воздуха. Ампулу герметизировали и, тщательно перемешав ее содержимое, помещали в терmostат с указанной выше температурой. По окончании полимеризации образцы дополимеризовывали до конверсии 99,2–99,8% при  $110^\circ$  в течение 2 ч. Анализ на остаточный мономер осуществляли по методике работы [6]. Характеристическую вязкость полимера определяли на вискозиметре Убелоде при  $30^\circ$  в бензole. ММ рассчитывали по формуле [7]

$$[\eta] = 5,2 \cdot 10^{-5} M^{0,76}$$

Для изучения термостабильности ПММА использовали непереосажденные образцы (в виде стружки), образцы, трижды переосажденные из раствора хлороформа в метанол, а также в пленках из раствора полимера в хлороформе. Образцы брали одинаковыми по весу, помещали на алюминиевую подложку и доводили до постоянного веса в сушильном шкафу при  $70^\circ$ . Термоокислительный распад полимера в динамическом режиме проводили на дериватографе марки «Паулик — Паулик — Эрдэй» при скорости повышения температуры в град/мин. Для измерения кинетики термоокислительной деструкции в изотермическом режиме использовали торсионные весы типа WT.

Проведен термовolumетрический анализ ПММА<sup>1</sup>, полученного на системе ТБФС — ТИББ в сравнении с полимером, синтезированным на ЦПК (рис. 1). Видно, что в первом случае образец распадается в две стадии [8], причем доля полимера, деструктирующегося при более низкой температуре (кривая 1), значительно больше, чем у ПММА, полученного при инициировании ЦПК (кривая 2). Это обстоятельство можно объяснить тем, что при синтезе на системе ТБФС — ТИББ образующийся полимер обладает ММ на порядок ниже ЦПК (таблица) вследствие высоких скоростей инициирования [9].

Дериватографическим методом была исследована термоокислительная деструкция ПММА (таблица). Видно, что в присутствии кислорода воздуха термическая устойчивость ПММА, синтезированного на системе ТБФС — ТИББ, значительно превышает таковую для ЦПК. Температуры начала и максимальной скорости распада повышаются соответственно на  $15-30$  и  $40-45^\circ$ , потеря веса снижается.

<sup>1</sup> Авторы благодарят сотрудницу НИИ полимеров им. В. А. Каргина Э. Д. Гапоненко за выполнение термовolumетрического анализа.

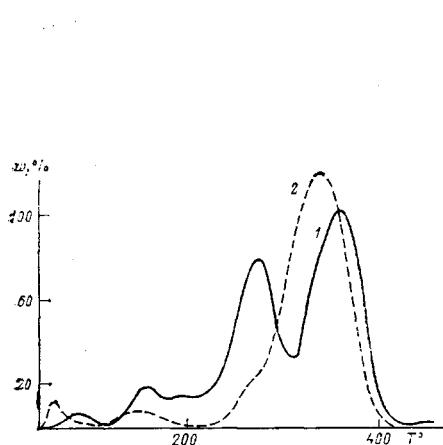


Рис. 1

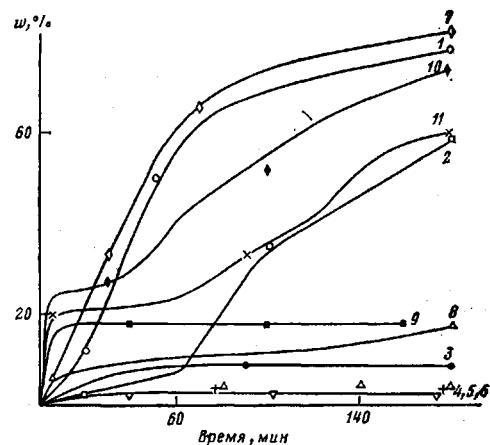


Рис. 2

Рис. 1. Данные термоволюметрического анализа ПММА, полученного при инициировании системой ТБФС – ТИББ (1) и ЦПК (2)

Рис. 2. Потеря веса в процессе термоокислительной деструкции при 250° образцов ПММА в блоке, синтезированных на ЦПК (1, 2) с добавками в мономер по 1 вес.% ТБФС (5, 6) и ТИББ (7, 8) и на системе ТБФС – ТИББ (3, 4). 1, 3, 5, 7 – непереосажденные образцы; 2, 4, 6, 8 – переосажденные; 9–11 – образцы, полученные на ЦПК (11) с добавками в готовый полимер по 1 вес.% ТБФС (9) и ТИББ (10). [ЦПК] =  $=2 \cdot 10^{-3}$  моль/моль ММА

Распад в изотермическом режиме подтверждает высокую термоокислительную стабильность ПММА, полученного на указанной выше системе. Энергия активации деструкции этого полимера составляет 164 кДж/моль, в то время как для образца, синтезированного при инициировании ЦПК, 105 кДж/моль.

Для выяснения причин высокой термоокислительной стабильности полимера, полученного на системе ТБФС – ТИББ, отдельные ее компоненты вводили как в готовый полимер, синтезированный на ЦПК, так и в моно-

#### Дериватографический анализ термоокислительного распада ПММА, полученного с использованием различных инициаторов

Инициатор	$\frac{[ТБФС]}{[ТИББ]}$ , моли	$M \cdot 10^{-5}$	$T_H$	$T_{\max}$	$w, \%$		
					250°	270°	300°
ТБФС – ТИББ	0,25	4,6	280	355	0	0	6,95
	1,00	3,0	265	350	0	2,45	15,95
	2,00	2,7	265	310	0	2,63	15,79
ЦПК	–	40,0	250	310	1,39	10,40	31,90

Примечание.  $[ТИББ] \cdot 10^3 = 8,0$ ,  $[ЦПК] \cdot 10^3 = 2,0$  моль/моль ММА;  $20^\circ T_H$  и  $T_{\max}$  – температура начала и максимальной скорости распада;  $w$  – потеря веса.

мер (рис. 2). Видно, что ТИББ, введенный как в полимер (кривая 10), так и в мономер (кривая 7), ускоряет распад ПММА, однако образец становится сравнительно стабильным в результате переосаждения (кривая 8). Ускорение термоокислительного распада полимера в присутствии ТИББ, очевидно, связано со способностью последнего легко окисляться, образуя при этом свободные радикалы, инициирующие деструкцию ПММА [10].

Введение ТБФС как в готовый полимер (кривая 9), так и в мономер (кривая 5) оказывает значительный стабилизирующий эффект, сохраняющийся и после переосаждения образца (кривая 6).

Спектрофотометрическим методом в переосажденном полимере обнаружена сурьма в количестве  $(6-8) \cdot 10^{-4}$  вес. %.

Ранее показано [11], что добавки трифенилсурьмы стабилизируют термоокислительную деструкцию ПММА, синтезированного на ДАК. Пересчет минимального количества трифенилсурьмы, введенной в полимер авторами работы [11], на содержание в ней сурьмы удовлетворительно согласуется с данными спектрофотометрического анализа, полученными в настоящей работе.

О составе продуктов превращения сурьмаорганического пероксида судить трудно. В составе полимеризата могут быть как остатки пероксида, участвовавшие в инициировании, так и продукты его негомолитического превращения [4].

Можно предположить, что сурьмасодержащие продукты термического превращения пероксида, взаимодействуя с алкилперокси-радикалами или гидропероксидными группами полимера, ингибируют термоокислительную деструкцию ПММА, полученного на системе ТБФС – ТИББ.

Авторы благодарят Г. А. Разуваева за проявленный интерес к работе и обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Додонов В. А., Иванова Ю. А., Разуваев Г. А. А. с. 526165 (СССР). Опубл. в Б. И., 1979, № 30, с. 267.
2. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
3. Вайсбергер А., Проскаэр Д., Ридик Дж., Турс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
4. Разуваев Г. А., Зиновьев Т. И., Брилкина Т. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 9, с. 2007.
5. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Киселев В. Г. Журн. общ. химии, 1966, т. 36, № 1, с. 62.
6. Малышева В. А., Замотова А. В., Киселева Р. Л. В кн.: Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972, с. 213.
7. Стенли Э. В кн.: Аналитическая химия полимеров/Под ред. Клейна Г. М. Изд-во иностр. лит., 1963, с. 22.
8. Neill J. C. Европ. Ройшерг J., 1968, v. 4, № 1, p. 21.
9. Додонов В. А., Аксенова И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 6, с. 422.
10. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974, с. 66.
11. Кочнева Л. С., Терман Л. М., Семчиков Ю. Д., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 531.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
20.IX.1985

УДК 541.64.542.954:547.553

#### РАСТВОРИМЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ 3,3'-ДИХЛОР-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

Коршак В. В., Русанов А. Л., Маргалитадзе Ю. Н.,  
Фидлер С. Х., Серков Б. Б., Дильтерев П. В.

Ароматические ПИ, являющиеся продуктами взаимодействия ароматических диаминов с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот [1–3], являются наиболее широко распространенными и практически важными представителями термостойких гетероциклических полимеров.