

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панарин Е. Ф., Ушакова В. Н. // Полимеры медицинского назначения. М., 1988. С. 66.
2. Цветков Д. Е., Андреев С. М., Фомина Л. А., Подгорнова Н. Н., Якайте И. К., Калейс У. О. // Биоорган. химия. 1989. Т. 15. № 2. С. 155.
3. Соловский М. В., Ушакова В. Н., Панарин Е. Ф., Боймирзаев А. С., Нестеров В. В., Персиен А. А., Михальченко Г. А. // Химия высоких энергий. 1987. № 2. С. 143.
4. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла Б. М., 1966. С. 607.
5. Vodanazky M., Meienhofer J. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 3195.
6. Наджимутдинов Ш., Тураев А. С., Усманов Х. У. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 5. С. 1113.
7. Назарова О. В., Соловский М. В., Панарин Е. Ф., Алексеева С. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 387.
8. Назарова О. В. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1990. 140 с.
9. Solovskij M. V., Ulbrich K., Korešek J. // Biomaterials. 1983. V. 4. № 1.

Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук,  
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
29.11.91

УДК 541.64:542.952:547.565.2

© 1992 г. В. А. Додонов, И. Н. Аксенова, С. Н. Забурдяева

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ И ГИДРОХИНОНА

Иницирующие системы три-*изо*-бутилбор – сурьмаорганический пероксид позволяют проводить радикальную полимеризацию метилметакрилата при комнатной температуре в присутствии гидрохинона (0,5–5,0% от массы мономера) с малым изменением скорости процесса и молекулярной массы полимера. Изученные индивидуальные реакции гидрохинона с компонентами иницирующей системы позволили объяснить отсутствие его ингибирующего действия.

В работах [1, 2], посвященных исследованию радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии боралкилов, кислорода и органических пероксидов, отмечено отсутствие ингибирующего действия радикальных ингибиторов (гидрохинона, *n*-бензохинона, аминов и т. п.).

При исследовании радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), иницированной системой три-*изо*-бутилбор (ТИББ) – трет-бутилперокситетрафенилсурьма (ТБФС), нами обнаружено существенное влияние гидрохинона. В его присутствии в реакционной массе происходит интенсивное выпадение осадка и прекращение полимеризации. При использовании в качестве второго пероксидного компонента (дополнительно к ТИББ) ди-*трет*-бутилперокситрифенилсурьмы (ДТБФС) или дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) полимеризация ММА проходит с высокой скоростью.

Как видно из табл. 1, при иницировании процесса системами ТИББ –

Влияние гидрохинона на кинетику полимеризации ММА и молекулярную массу ПММА при иницировании системами ТИББ – пероксид (Количество пероксида  $2 \cdot 10^{-3}$ , ТИББ  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/моль ММА; температура полимеризации  $20^\circ$  для систем ТИББ – ТБФС и ТИББ – ДТБФС и  $40^\circ$  для системы ТИББ – ЦПК)

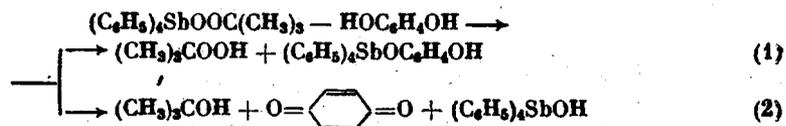
Инициатор	Гидрохинон [Г] · 10 <sup>4</sup> , моль/моль ММА	Время полимеризации, ч	E <sub>a</sub> полимеризации, кДж/моль	Молекулярная масса ПММА М · 10 <sup>-4</sup>
ТИББ – ТБФС	0	3,5	28	46
	1,8–45,4			
ТИББ – ДТБФС	0	3,0	26	35
	1,8	2,5	21	35
	4,5	2,5	–	32
	9,1	2,5	–	28
	18,2	2,5	24	23
	45,4	2,0	22	22
ТИББ – ЦПК	0	3,5	77	90
	1,8	2,5	63	50
	4,5	2,5	–	40
	9,1	2,5	–	30
	18,2	2,5	61	25
	45,4	2,5	51	17

ДТБФС и ТББ – ЦПК с увеличением концентрации гидрохинона от 0,2 до 5,0% (от массы ММА) возрастает скорость полимеризации, о чем свидетельствует сокращение времени достижения глубоких конверсий (соответственно с 3 до 2 ч и с 3,5 до 2,5 ч). Одновременно понижается суммарная энергия активации реакции (в случае системы ТИББ – ЦПК в 1,5 раза). Наличие в системе гидрохинона существенно влияет и на молекулярную массу образующегося ПММА: с возрастанием концентрации ингибитора в указанных выше пределах молекулярная масса ПММА понижается в 1,5 раза при иницировании композицией ТИББ – ДТБФС и в 5 раз – при иницировании системой ТИББ – ЦПК.

Следует отметить, что при полимеризации ММА, иницированной ЦПК в отсутствие ТИББ, добавки 0,2 мас. % гидрохинона приводят к заметному индукционному периоду, а при введении 0,5 мас. % этого ингибитора процесс совсем не протекает.

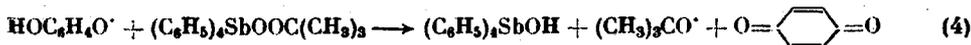
Полученные кинетические данные свидетельствуют о том, что на скорость процесса и молекулярную массу образующегося полимера оказывают влияние как строение пероксида (ТБФС, ДТБФС или ЦПК), так и боралкила. Поэтому нами были исследованы некоторые индивидуальные реакции использованных пероксидов и ТИББ с гидрохиноном.

Показано, что ТБФС реагирует с гидрохиноном в эквимольном соотношении, образуя на 1 моль исходных соединений 0,75 моля гидропероксида трет-бутила, 0,15 моля трет-бутилового спирта и 0,20 моля хинона. На основании продуктов реакции можно полагать, что взаимодействие происходит в соответствии с уравнениями



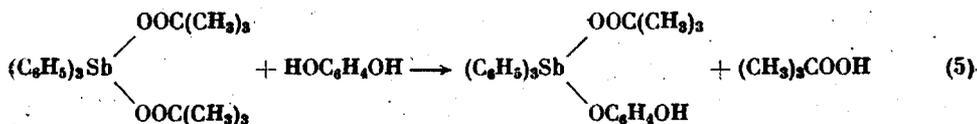
Известно, что при УФ-облучении ТБФС разлагается с гомолизом кислород-кислородной связи [3]. В случае проведения указанной реакции при УФ-облучении и комнатной температуре соотношение гетеролитиче-

ского (реакция (1)) и гомолитического направлений (реакция (2)) становится равным 55–57 и 30–35% соответственно. Использование в качестве растворителя метилизобутирата (гидрированного аналога ММА), или диоксана приводит к количественному выходу гидропероксида *трет*-бутила и *n*-гидроксифенокситетрафенилсурьмы. Следовательно, в эфире и диоксане количественно проходит реакция нуклеофильного замещения *трет*-бутилпероксигруппы пероксида на *n*-гидроксифеноксигруппу, в то время как в мономере реализуются как гетеролитическое, так и гомолитическое направление, приводящее к образованию хинона за счет индуцированного распада ТБФС согласно общей схеме



Из изложенного можно заключить, что полимеризация ММА, инициированная системой ТБФС – ТИББ в присутствии гидрохинона, взятого в избытке по сравнению с ТБФС, не происходит вследствие полного расщепления этого пероксида в реакции с ингибитором. Образующийся гидропероксид *трет*-бутила окисляет боралкил до соответствующих алкоксидов [4].

ДТБФС реагирует с гидрохиноном, замещая только одну пероксигруппу на *n*-гидроксифеноксигруппу и образуя с количественным выходом гидропероксид *трет*-бутила (0,90 молей на 1 моль ДТБФС) и *n*-гидроксифенокси-*трет*-бутилперокситрифенилсурьму в соответствии с уравнением



Заместить вторую *трет*-бутилпероксигруппу на *n*-гидроксифеноксигруппу не представлялось возможным. При взаимодействии ДТБФС с гидрохиноном образуется пероксидное соединение, которое в сочетании с боралкилом способно генерировать свободные радикалы и инициировать цепные процессы [5]. Таким образом, при инициировании полимеризации ММА системой ДТБФС – ТИББ гидрохинон также выводится из зоны реакции.

Установлено, что боралкил также весьма активен по отношению к выбранному ингибитору. Как отмечено выше, полимеризация ММА, инициированная ЦНК, проходит с высокими скоростями в присутствии значительных количеств гидрохинона при условии наличия в системе ТИББ. Реакцию ТИББ с гидрохиноном исследовали в бутилацетате при комнатной температуре. В качестве легколетучего продукта реакции обнаружен только изобутан. Количество последнего в молях на 1 моль исходных реагентов составило 0,04 в газовой фазе и 0,40 в растворе. При разгонке высококипящей фракции выделен *n*-гидроксифеноксиди-*изо*-бутилбор, который образуется в результате замещения алкильной группы боралкила на соответствующую арилоксигруппу по схеме

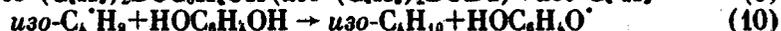
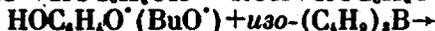
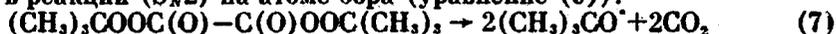


В исследованных нами условиях роль гомолитических процессов велика, поэтому были изучены инициированные реакции боралкила с гидрохиноном в присутствии пероксидов. В качестве источника RO-радикалов был выбран ди-*трет*-бутилпероксалат (ДТБПО), который с высокой скоростью распадается при 20–30° (уравнение (7)) [6]. Взаимодействие проводили при мольном отношении ТИББ : гидрохинон : ДТБПО = 1 : 1 : 0,075 соответственно. За реакцией следили по количеству образующегося изобутана. Образование последнего составило 14 молей на 1 моль перо-

Полимеризация ММА, инициированная системами ТИББ - ДТБФС и ТИББ - ЦПК в присутствии некоторых моно- и дифенолов при 20°  
(Количество пероксида  $1 \cdot 10^{-3}$ , ТИББ  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/моль ММА)

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мас. %	Время полимеризации, ч		Мол. масса ПММА $M \cdot 10^{-4}$	
		ТИББ — ДТБФС	ТИББ — ЦПК	ТИББ — ДТБФС	ТИББ — ЦПК
Фенол	1,0	22	20	5,1	4,6
	2,0	22	20	4,2	4,1
4-Метилфенол	1,0	20	20	3,8	4,0
Ионол	0,5	33	20	3,9	2,9
	1,0	Не полимеризуется до блока			
Гидрохинон	0,5	26	24	3,6	3,8
	1,0	26	24	3,0	3,2
	5,0	21	24	1,7	1,8
ДФП	0,5	25	22	4,0	3,6
	1,0	22	22	3,4	3,9
	5,0	17	33	3,1	2,6
ДТФМ	0,5	34	20	3,1	2,6
	1,0	Не полимеризуется до блока			

ксида. Полученные данные свидетельствуют о протекании цепных гомолитических процессов. BuO-радикалы пероксида отрывают атом водорода от гидрохинона с образованием соответствующих кислород-центрированных радикалов (уравнение (8)). Последние наравне с бутаоксирадикалами вступают в реакции ( $S_N2$ ) на атоме бора (уравнение (9)):



Исследование индивидуальных реакций гидрохинона с компонентами инициирующей системы с большой достоверностью убедили нас в том, что гидрохинон эффективно вступает в реакции гетеролитического замещения, образуя соответствующие элементсодержащие производные. В результате гомолитических процессов генерируются арилоксирадикалы, которые вступают в реакции гомолитического замещения на атоме бора с образованием соответствующих арилоксипроизводных бора. Получающийся в этих реакциях хинон идентифицирован качественно в полимере в виде фрагментов  $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$  методом УФ-спектроскопии. С целью получения термостабильного толстоблочного органического стекла проводили полимеризацию ММА в присутствии некоторых моно- и дифенолов различного строения: фенола, 4-метилфенола, 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (ионола), гидрохинона, 2-*бис*-(4-гидроксифенил)пропана (ДФП), *бис*-(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)метана (ДТФМ). Содержание их в полимеризующейся смеси варьировалось от 0,5 до 5,0 мас.%. Концентрацию инициатора экспериментально подбирали таким образом, чтобы процесс достижения глубоких конверсий протекал в течение 20–30 ч. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о необычной роли боралкила при полимеризации ММА в присутствии указанных ингибиторов. Из табл. 2 следует, что содержание фенола в количестве 1–2 мас.% мало сказывается на скорости процесса и молекулярной массе образующегося

полимера, в то время как в присутствии 1 мас. % ионола получить блок ПММА не удается. Введение бифенолов (гидрохинона или ДФП) не только не ингибирует процесс, но и несколько сокращает время достижения глубоких конверсий. В отсутствие боралкила полимеризация ММА при иницировании ЦПК, как отмечено выше, приводит к образованию ПММА с  $M = (5-7) \cdot 10^6$ . Этот процесс полностью ингибируется введением 0,5 мас. % гидрохинона.

Для проведения полимеризации (табл. 1) в ампулу помещали пероксид ( $2 \cdot 10^{-3}$  моля на 1 моль мономера), гидрохинон и расчетное количество ММА. Содержимое дегазировали, добавляли 0,3 мл гексанового раствора ТИББ ( $8 \cdot 10^{-3}$  моля на 1 моль мономера), ампулу переплавляли. Для получения толстоблочного ПММА (данные табл. 2) использовали ампулы диаметром 50 мм и объемом 100 мл. Концентрации инициатора подбирались таким образом, чтобы время достижения глубоких конверсий составляло 20–30 ч. В ампулу помещали пероксид ( $1 \cdot 10^{-5}$  моля на 1 моль мономера), соответствующий ингибитор и ММА. После дегазирования в вакууме добавляли ТИББ ( $2 \cdot 10^{-4}$  моля на 1 моль ММА) в виде его комплекса с пиридином.

Характеристическую вязкость ПММА определяли с помощью вискозиметра Уббеллоде при  $25^\circ$  в хлороформе [7].

ИК-спектры соединений получали на спектрометре UR-20.

Легколетучие продукты анализировали на хроматографе «Цвет-2» с использованием трехметровой колонки (30% динонилфталата на хроматоне N-AW), температура термостата  $70^\circ$ , испарителя  $100^\circ$ . Хинон анализировали на двухметровой колонке (20% ДС-200 на хроматоне «N-Super»), температура термостата  $90^\circ$ , испарителя  $120^\circ$ , скорость гелия 130 мл/мин. Изобутан определяли на метровой колонке (15% «Reoplex-400» на хроматоне N-AW), температура термостата  $70^\circ$ , испарителя  $100^\circ$ .

Реакцию ТБФС с гидрохиноном в ММА, метилизобутирате, диоксане проводили с эквимольными количествами реагентов (0,0020 моля). В ампулу помещали ТБФС и гидрохинон в выбранном растворителе, содержимое дегазировали, ампулу переплавляли. После выпадения осадка жидкие продукты удаляли при пониженном давлении. В случае ММА в конденсате обнаружены 0,0015 моля гидропероксида *трет*-бутила и по 0,0005 моля *трет*-бутанола и хинона; в твердой фазе — *n*-гидроксибенокситетрафенилсурьма (0,0015 моля) и гидроокись тетрафенилсурьмы (0,0005 моля). В случае диоксана и метилизобутирата в конденсате найдены гидропероксид *трет*-бутила (0,0019 моля), а твердая фаза представляла собой *n*-гидроксибенокситетрафенилсурьму (0,0019 моля). При проведении реакции в ММА при УФ-облучении в конденсате обнаружено 0,0011 моля гидропероксида *трет*-бутила и по 0,0007 моля *трет*-бутанола и хинона.

Строение *n*-гидроксибенокситетрафенилсурьмы (полученной впервые) определено данными элементного анализа и подтверждено ИК-спектрами.

Реакцию ДТБФС с гидрохиноном (1:1) проводили в диоксане при комнатной температуре. В конденсате с количественным выходом найден гидропероксид *трет*-бутила, а твердый остаток представлял собой *n*-гидроксибенокси-*трет*-бутилперокситрифенилсурьму. Строение последней подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектрами.

Реакцию ТИББ с гидрохиноном проводили как без инициатора, так и в его присутствии (ДТБПО), по аналогичной методике, в бутилацетате при комнатной температуре в течение нескольких суток. В продуктах реакции найдено 0,0008 моля изобутана. При разгонке высококипящей фракции получен *n*-гидроксибеноксиди-*изо*-бутилбор (0,0080 моля).

Аналогичную реакцию в присутствии радикального инициатора проводили в мольном соотношении ТИББ : гидрохинон : ДТБПО = 0,02 : 0,02 :

: 0,0015 (1 : 1 : 0,075) при 30° в течение 10 сут. Количество выделившегося изобутана составило 0,02 моля, что соответствует длине цепи 7 на 1 моль взятого пероксида.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa J., Tsuruta T., Imada T., Furutani H. // *Macromol. Chem.* 1959. V. 31. № 2. P. 122.
2. Arimoto F. S. // *J. Polym. Sci. A-1.* 1966. V. 4. № 2. P. 275.
3. Разуваев Г. А., Зиновьева Т. И., Брилкина Т. Г. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1969. № 9. С. 2007.
4. Алясов В. Н., Кузнецов И. Ю., Масленников В. П., Александров Ю. А. *Журн. общ. химии.* 1982. Т. 52. № 5. Т. 1134.
5. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. // *Высокомолек. соед. А.* 1982. Т. 24. № 3. С. 451.
6. Додонов В. А., Забурдяева С. Н. // *Журн. орган. химии.* 1986. Т. 22. № 1. С. 56.
7. Мальшева В. А., Замотова А. В. // *Методы анализа акрилатов и метакрилатов.* М., 1972. С. 233.

Нижегородский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
08.12.91

УДК 541.64:539.3

© 1992 г. И. В. Иванкина, И. Г. Кузнецова, В. В. Коврига

### РАССМОТРЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИВЫХ РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИАМИДОВ

Рассмотрен характер деформационных кривых ПА в широком температурном диапазоне с учетом существования типичных для кристаллизующихся термопластов «двухпиковых» диаграмм растяжения, автоколебательного механизма распространения шейки и образования вторичных шеек. Предложен вариант объяснений с позиции релаксационных переходов, осуществляемых под действием деформации.

Среди ярких явлений, имеющих место при растяжении полимеров, особый интерес вызывают явления двухпиковой диаграммы, автоколебательный процесс распространения шейки и образование вторичных шеек.

При анализе первых стадий деформирования важную роль играет образование шейки. Для объяснения вопросов, связанных с образованием шейки в процессе деформирования полимеров, обычно исходят из тепловой теории, теории свободного объема, кинетической, структурной и молекулярно-структурной теорий, теории механической каркасной связанности молекул, хемомеханической теории, теории дилатационного пластического течения, а также моделей, учитывающих поверхностные явления. Принято считать [1, 2], что для аморфных полимеров шейка наблюдается при температурах  $T_c - T_{xp}$ , а для кристаллических —  $T_c - T_{пл}$ . Отсюда вытекает определение шейки для аморфных полимеров как локальное расстекловывание, а для кристаллических — как локальная рекристаллизация.

Как было отмечено на примере образования шейки, деформация способствует реализации определенного вида подвижности в полимерах. Так, в работах [3–6] для ряда ПА и других полимеров показано, что измене-