

Влияние добавок металлов и их производных на термораспад полимеров

Л.В.Рубан, Г.Е.Заиков

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 938–2156*

С привлечением различных физико-химических методов (термогравиметрии, ЯМР-, ИК- и УФ-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ДСК и т.д.) рассмотрено влияние добавок металлов, их галогенных и ацетилацетонатных солей на термораспад полимеров, преимущественно полиметилметакрилата. Анализ результатов дается в свете использования исследуемых добавок для полимеров в качестве экологически чистых антипиренов.

Библиография — 40 источников.

Оглавление

I. Введение	373
II. Влияние металлов на термораспад полимеров	373
III. Термораспад полимеров в присутствии галогенидов металлов	374
IV. Влияние ацетилацетонатов металлов на термораспад полимеров	378

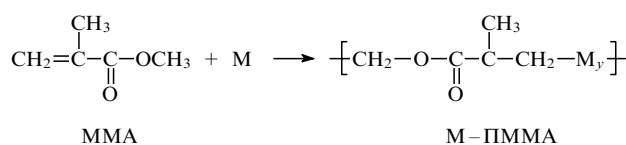
I. Введение

Изучение проблемы пиролиза полимеров с образованием газообразных горючих продуктов их термораспада важно с точки зрения защиты полимерных материалов от воздействия пламени. В качестве добавок, защищающих полимеры от огня, раньше обычно использовались неметаллические соединения, содержащие хлор, бром, фосфор, бор и серу.^{1, 2}

Изучение влияния металлов и их соединений на термораспад полимеров связано с поиском антипиренов, способных заменить часто используемые токсичные добавки.^{3,4}

II. Влияние металлов на термораспад полимеров

В работе⁵ исследовано влияние металлов Au, Cu, Ga, In, Ge, Sn, Sb и Bi, диспергированных в метилметакрилате (ММА), на полимер (ПММА), полученный при полимеризации ММА в присутствии азоизобутиронитрила. Для синтеза полимеров, включающих металл (диспергированный первоначально в мономере), предполагалась следующая реакция:⁵⁻⁸



Л.В.Рубан. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической стойкости полимеров ИХФ РАН.
Телефон 939–7191. Область научных интересов: изучение процессов горения, термоокисления и пиролиза полимеров.

Г.Е.Заиков. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Область научных интересов: химическая и биологическая кинетика, химическая физика, деструкция и стабилизация полимеров.

Дата поступления 2 марта 1994 г.

Образцы полимеров содержали лишь 2% металла. Молекулярная масса полимеров составляла $(2.7-5) \cdot 10^5$ (см.⁸).

Термогравиметрические кривые, полученные при исследовании образцов полимеров приведены на рис. 1. В табл. 1 представлены температуры начала распада изученных полимеров (T_D). Самые высокие значения T_D отмечены соответственно для Au-ПММА и Bi-ПММА.

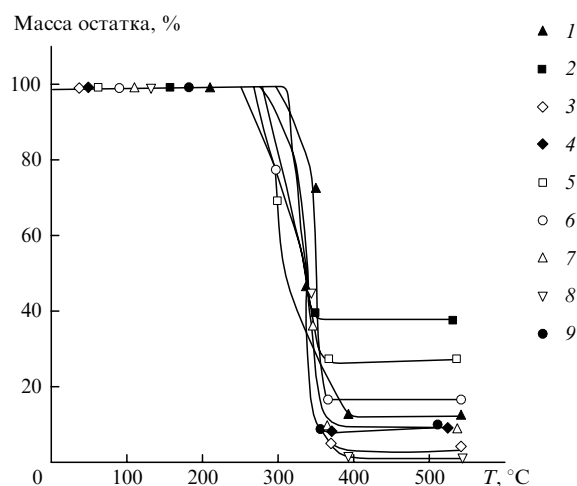


Рис. 1. Термогравиметрические кривые распада композиций М – ПММА, включающих Bi (1), Sn (2), Au (3), Pd (4), Cu (5), Ge (6), Ga (7), In (8), Sb (9) при скорости нагрева 10°С в минуту

Обработка кинетических данных потери массы образцов в инертной среде показала, что распад металлполимеров осуществляется по реакции нулевого порядка; энергии активации (E_a) и значения предэкспоненты (Z) приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 следует, что энергия активации зависит от природы металла. В частности, Au—ПММА — очень стабильная система, также как устойчивое к окислению

Таблица 1. Кинетические параметры для металлополи(метилметакрилатов)

Полимер	$Z, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$T_D, ^\circ\text{C}$
Au–ПММА	$2.6 \cdot 10^4$	99.3	300
Bi–ПММА	$2.3 \cdot 10^2$	78.9	325
In–ПММА	$1.4 \cdot 10^2$	74.2	275
Cu–ПММА	$2.4 \cdot 10^2$	70.6	240
Ge–ПММА	$4.8 \cdot 10^1$	64.1	225
Sb–ПММА	$2.5 \cdot 10^1$	63.9	275
Pd–ПММА	$1.5 \cdot 10^1$	61.5	250
Sn–ПММА	$1.4 \cdot 10^1$	61.0	250
Ga–ПММА	4.3	51.5	200

золото. Наоборот, галлий — легко окисляющийся металл и для системы Ga–ПММА наблюдаются самые низкие значения энергии активации и температуры начала распада.

Системы с соединениями родия и кобальта детально изучены Уилки с соавт.^{9–12} Авторы много лет занимаются исследованием влияния металлов и их соединений на термораспад полимеров в связи с возможностью использования этих соединений в качестве ретардантов при горении полимеров.

В данном обзоре мы рассмотрим некоторые другие работы, выполненные за последние годы, в которых на примере галогенидов хрома и марганца подробно изучены механизмы действия соединений металлов на термораспад полимеров.

III. Термораспад полимеров в присутствии галогенидов металлов

В работе¹² изучено влияние Cr(III) в безводных солях и кристаллогидратах на окисление ПММА. Приготовленные композиции этих веществ помещали в стеклянную трубку, вакуумировали и запаивали. Затем подготовленные трубки в течение 2 ч нагревали при соответствующих температурах. ИК-Спектр неконденсируемых продуктов реакции показал 6% метана и монооксида углерода от исходного материала. Конденсируемые газы составили 44%. Это, в основном, мономер, CO₂, HCl и вода. Фракция, растворенная в хлороформе, составила 13%. ИК-Спектры этой фракции указывают на содержание в ней карбонильных и карбоксилатных продуктов.

При пиролизе чистого ПММА в продуктах содержится много олигомеров; если реакцию проводили в присутствии CrCl₃, то олигомеры обнаружены не были.

Фракция, нерастворимая в хлороформе, составила 36% от исходного материала. Спектр ИК указывает на присутствие в ней ангидридов с полосами поглощения 1800, 1760 и 1150 см⁻¹.

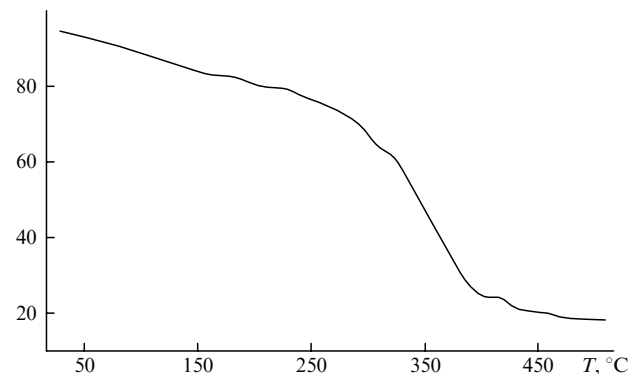
Рентгеновский анализ твердого остатка показал наличие в нем CrOCl и CrO₃.

Известно, что кристаллогидрат хрома CrCl₃ · 6 H₂O представляет собой смесь трех изомеров ([Cr(H₂O)₆]Cl₃, [Cr(H₂O)₅Cl]Cl₂ · H₂O и [Cr(H₂O)₄Cl₂]Cl · 2 H₂O), которые по-разному ведут себя при термолитизе.¹³ При температуре ниже 100°C первый и третий изомеры выделяют только воду, тогда как второй изомер — лишь HCl. Так как используемый в работе хлорид хрома при температуре ниже 100°C выделяет и HCl и H₂O, очевидно, что он представляет собой смесь гидратированных изомеров. Между 200 и 300°C каждый из этих изомеров образует гидроксидхлорид хрома Cr(OH)Cl₂. При более высоких температурах образуется оксихлорид хрома CrOCl. При высоких температурах безводный хлорид хрома CrCl₃ может терять атом хлора и образовывать хлорид хрома CrCl₂ (см.¹⁴). Из сказанного следует, что в системе присутствуют несколько химических соединений

хрома, и трудно ответить на вопрос, какое из них активно влияет на распад полимера.

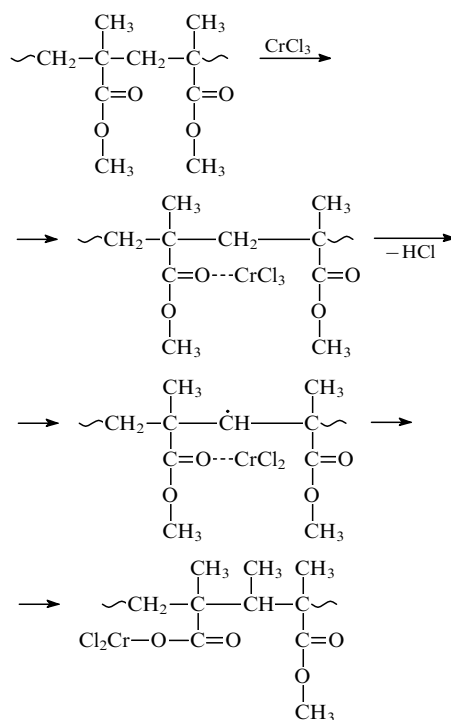
Результаты термогравиметрического анализа смеси ПММА и CrCl₃ · 6 H₂O, взятых в массовом соотношении 1 : 1, представлены на рис. 2 (см.¹²). Как видно из рисунка, заметный распад полимера начинается при температуре ~ 250°C. Выше этой температуры скорость распада значительно увеличивается, а ниже нее теряется примерно 22% образца. В продуктах реакции обнаруживаются вода, HCl и мономер. Вода и HCl образуются в результате термолитиза водного CrCl₃, безводный CrCl₃ дает только HCl, мономер образуется в результате деполимеризации ПММА.

Масса остатка, %

**Рис. 2.** Термогравиметрическая кривая для смеси кристаллогидрат CrCl₃ : ПММА (1 : 1) при скорости нагрева 20°C в минуту

В интервале 250–500°C теряется 62% массы. Летучие продукты в этом случае содержат мономер, оксиды углерода, неидентифицируемую органическую кислоту и следы метана. Мономер является основным продуктом распада композиции при 430°C. Выше этой температуры количество мономера уменьшается, а количество оксидов углерода и алифатической кислоты увеличивается.

При распаде композиции с водными солями хрома выделение HCl происходит при 150°C за счет реакции распада

Схема 1

водного CrCl_3 и вновь — при температуре выше 450°C . В композиции с безводным хлоридом хрома HCl начинает выделяться при 430°C и продолжает образовываться вплоть до 500°C .

Твердый остаток после 500°C составляет 16% от начальной массы образца. Если бы из гидратированного CrCl_3 выделилась бы вся вода и весь ПММА деполимеризовался, то доля CrCl_3 в твердом остатке составила бы 30% от начальной массы образца, а если бы образовались CrCl_2 и CrOCl , то твердый остаток соответственно составил бы 23 и 20%. Реальные 16% твердого остатка указывают на то, что ни одно из этих соединений в чистом виде не является конечным продуктом реакции.

Анализируя полученные результаты, авторы¹² объясняют их следующим образом (схема 1). Вероятно, первоначально CrCl_3 координируется по карбонильной группе ПММА. Это подтверждается и в работах^{15–17}. Известно, что CrCl_3 при нагреве отщепляет атом хлора,¹⁴ который далее отрывает атом водорода от основной цепи ПММА, образуя полимерный радикал. Это подтверждается наличием HCl в продуктах реакции.

В работах Мэнринга^{18–21} присутствие CO, CO₂ и CH₄ среди продуктов распада ПММА объясняется отрывом карбометокси групп от главной цепи полимера, сопровождающимся образованием нестабильного метоксикарбонильного радикала, который затем распадается, давая CO и CH₃O или CO₂ и CH₃ (схема 2).

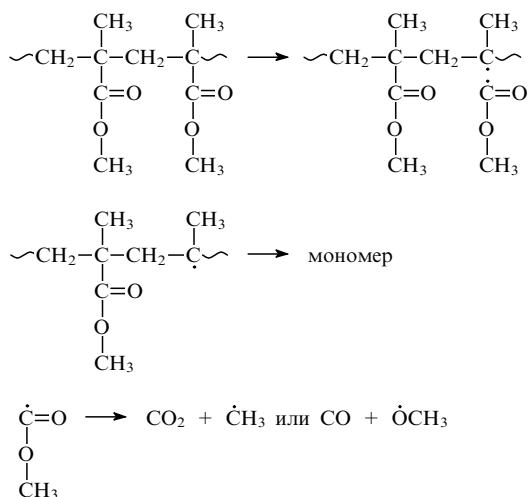


Схема 2

В подтверждение схемы 2 говорит тот факт, что в продуктах реакции методом ЯМР обнаружены ненасыщенные олигомеры. Все газообразные продукты возникают также согласно схеме 2. Наличие в твердых продуктах ангидрида и оксидов хрома авторы объясняют процессами, происходящими в соответствии со схемой 3. Атомарный хлор отрывает атом водорода от цепи ПММА, генерируя полимерные радикалы, которые могут распадаться или сшиваться.

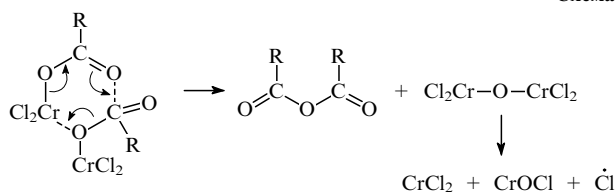


Схема 3

Таким образом, при пиролизе композиций, состоящих из хлорида хрома и ПММА, наиболее важными реакциями являются: 1) координация хлорида хрома по карбонильной группе ПММА с дальнейшим отрывом атома хлора; 2) отрыв последним атома водорода от ПММА; 3) соответствующая миграция эфирного метила к главной цепи ПММА, приводящая к образованию хромкарбоксилатной соли; 4) распад этой соли до ангидридов; 5) стабилизация полимера хромкарбоксилатом или за счет сшивания полимерных радикалов, образованных на предыдущей стадии. Взаимодействие хлорида хрома и ПММА не сказывается на образовании мономера, и потому маловероятно, что CrCl_3 может действовать как замедлитель горения.

Исследование термораспада смесей ПММА – MnCl_2 (безводный) Уилки с соавт.²² проводили по известным методам. Легколетучие продукты реакции содержали монооксид углерода и следы метана. Конденсируемый газ состоял из диоксида углерода, мономера и следов метилхлорида и метанола. Спектр ИК растворимой в хлороформе фракции²³ показал присутствие в ней эфира и ангидрида. Нерастворимые продукты промывали от MnCl_2 метанолом, оставшаяся часть состояла из MnO_2 и органической соли. Следует отметить, что доля мономера в продуктах термораспада ПММА в присутствии безводного MnCl_2 уменьшается по сравнению с чистым ПММА и зависит от способа приготовления системы.²⁴ Так, у образцов, приготовленных простым смешением ПММА и MnCl_2 , выход мономера при нагреве их в вакууме (400°C , 2 ч) составил 30–35%, тогда как чистый ПММА в этих же условиях образует 50–70% мономера. Если композиция готовилась из растворов MnCl_2 и ПММА в смеси ацетон–метанол с последующим удалением из нее растворителей, то при термораспаде таких образцов выделение мономера не наблюдалось вовсе.

Молекулярная масса фракции, растворенной в хлороформе, составила 10% от исходного полимера.²⁵ Отсюда следует, что большая часть полимера распадается до мономера, а последний снова полимеризуется с образованием низкомолекулярного олигомера; $MnCl_2$, вероятно, катализировать эту реолигомеризацию. С помощью метода термогравиметрического анализа авторы показали, что мономер образуется и немедленно расходуется. Кривые ТГА смесей $MnCl_2$ — ПММА, приготовленных из растворов, приведены на рис. 3. Из рис. 3, б видно, что распад композиции характеризуется пятью температурными областями.

В области от 100 до 145°C газифицируется 7.5% композиции. ИК-Фурье спектры газообразных продуктов показали, что это, в основном, вода, которая привносится в систему с солью и легко выделяется. Далее 9.5% композиции газифицируется между 145 и 215°C. Из ИК-спектров следует, что в этом режиме выделяется мономер. Заметим, что в случае чистого ПММА выделение мономера начинается при более высоких температурах.

Третий участок на кривой потери массы соответствует интервалу 215–345°C. Этот участок характеризуется выделением мономера, появлением метилхлорида и метанола. Образование метилхлорида указывает на взаимодействие MnCl_2 и ПММА с участком эфирной группы последнего.

Между 345 и 455°C разлагается еще 19% композиции. При идентификации газообразных продуктов выявлены CO_2 , CO , CH_4 , HCl и алифатическая кислота.

В области 455–600°C разлагается еще 5% композиции с выделением HCl.

В целом к 600°C композиция газифицируется на 51.5%, остаток нелетучих продуктов составляет 48.5%. Поскольку в исходной композиции соотношение ПММА и $MnCl_2$ равно 1:1, можно предположить, что весь ПММА газифицировался и остаток состоит из $MnCl_2$. Но анализ продуктов термораспада опровергает такое предположение, поскольку, во-первых, ИК-спектр твердого остатка указывает на присутствие органических веществ, а именно углеводородных и

ировать распад ПММА с образованием преимущественно мономера и других низкомолекулярных продуктов. Так как среди продуктов распада CO_2 присутствует в большем количестве, чем CO , следовательно, метильные радикалы расходятся быстрее, чем метоксильные. Карбоксильный радикал реагирует по нескольким направлениям. Во-первых, он может взаимодействовать с MnCl_2 , давая RMnCl и $\text{Cl}^\cdot$. Последний может рекомбинировать с любым другим радикалом, образуя различные продукты; метилхлорид, упоминаемый выше, является одним из этих продуктов. Марганецхлоридная соль ПММА (RMnCl) может отщеплять радикал хлора и образовывать марганцевый радикал, соединенный с цепью ПММА. Рекомбинация этого радикала с карбоксильным радикалом дает марганцевый иономер ПММА. Этот иономер может термически распадаться, давая MnO_2 и другие продукты. При такой реакции образуется также алифатическая кислота. Она может появляться и при отрыве водорода карбоксильным радикалом с последующей деполимеризацией, давая мономерную метакриловую кислоту и другие продукты распада.

Предельный кислородный индекс (КИ) для системы ПММА – MnCl_2 показывает некоторую эффективность хлорида марганца в качестве антипирена.²⁶ Так, по сравнению с чистым ПММА, КИ которого равен 14, КИ композиции ПММА – MnCl_2 (соотношение 1 : 1) возрастает до 25. Такое увеличение КИ несомненно указывает на эффективность MnCl_2 в качестве добавки.

Результаты этой работы отличаются от результатов, полученных Мак-Ниллом и соавт.^{15,16} для системы ZnBr_2 – ПММА. Газообразные продукты для обеих систем идентичны, однако предполагаются различные пути их образования. Если в присутствии ZnBr_2 метилбромид появляется при 160°C , то метилхлорид в системе с MnCl_2 обнаруживается при температурах выше 220°C ; мономер в системе с MnCl_2 появляется при температурах гораздо ниже, чем в случае чистого ПММА. В обоих случаях продуктом реакции является металлическая соль метакриловой кислоты.

При рассмотрении общих моментов в этих двух реакциях кажется очень вероятным, что происходящие здесь процессы должны быть одинаковы. Уилки с соавт.²² делают вывод о том, что MnCl_2 выполняет двойственную функцию в системе. С одной стороны, он ускоряет начальную деполимеризацию ПММА и тем самым способствует его горению, но, с другой стороны, он значительно увеличивает количество негорючих продуктов реакции.

Влияние ZnCl_2 на термостабильность полиметакрилатов и полиакрилатов исследовано в работе²⁷. Эти полимеры распадаются по разным механизмам. Полиметакрилаты де-

полимеризуются почти полностью, а полиакрилаты деструктурируют путем распада по эфирным группам.

На рис. 4 приведена потеря массы ПММА и полиметилакрилата (ПМА) за 2 ч при 300°C в вакууме как функция от концентрации ZnCl_2 . С увеличением концентрации ZnCl_2 степень распада уменьшается для ПММА (кривая 1) и увеличивается для ПМА (кривая 2). Продукты распада этих полимеров в присутствии ZnCl_2 представлены в табл. 2 – 5.²⁷

При распаде ПММА в присутствии ZnCl_2 выход мономера падает, что говорит о подавлении деполимеризации; выходы спирта, продуктов цепного распада и CO_2 увеличиваются (табл. 2). Аналогичные эффекты наблюдаются для поли-*n*-бутилметакрилата (ПБМА) (табл. 3).

При термораспаде ПМА (табл. 4) выходы спирта и CO_2 резко увеличиваются уже с небольшими добавками ZnCl_2 . Аналогичный эффект наблюдается для поли-*n*-бутилакрилата (ПБА) (табл. 5).

Таблица 2. Основные продукты термораспада ПММА в присутствии ZnCl_2 (мас. % от начального количества полимера)

Продукты и степень термораспада	[ZnCl_2], мас. %				
	0	0.05	0.5	2	10
Степень распада	60.7	55.6	44.8	30.0	25.0
Твердый остаток	39.3	44.4	55.2	70.0	75.0
ММА	60.2	54.0	43.0	25.3	11.5
CH_3OH	0.40	0.34	0.40	0.90	2.60
H_2O	0	0	0	0	3.10
CH_3Cl	0	0.03	0.28	1.29	2.64
CO_2	0	0.12	0.15	0.25	0.20
Другие продукты (CO , CH_4 , C_3H_6)	0	0.020	0.03	0.11	1.14

Таблица 3. Основные продукты термораспада ПБМА в присутствии ZnCl_2 (мас. % от начального количества полимера)

Продукты и степень термораспада	[ZnCl_2], мас. %		
	0	0.5	2
Степень распада	56.5	58.0	33.0
Твердый остаток	43.5	42.0	67.0
БМА	49.0	43.5	23.0
<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	4.0	7.5	6.4
H_2O	0.25	0.39	0.60
CO_2	0.17	0.24	0.20
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	0	0.14	0.35
C_4H_8	1.0	0.9	0.6
Другие продукты (H_2 , CH_4 , C_3H_6 , CO)	0.1	0.9	0.6

Таблица 4. Основные продукты термораспада ПМА в присутствии ZnCl_2 (мас. % от начального количества полимера)

Продукты и степень термораспада	[ZnCl_2], мас. %				
	0	0.05	0.5	2	10
Степень распада	15.6	32.0	47.0	43.5	49.0
Твердый остаток	84.4	68.0	53.0	56.5	51.0
CH_3OH	2.6	13.6	20.4	16.6	17.6
ММА	Следы	0.2	0.3	0.3	0.4
H_2O	0.1	0.2	0.3	0.35	1.0
CO_2	0.3	1.1	5.0	7.0	7.7
CH_3Cl	0	0.04	0.3	1.1	5.1
Другие продукты (H_2 , CH_4 , CO)	0	Следы	0.3	0.4	1.1

Потеря массы, %

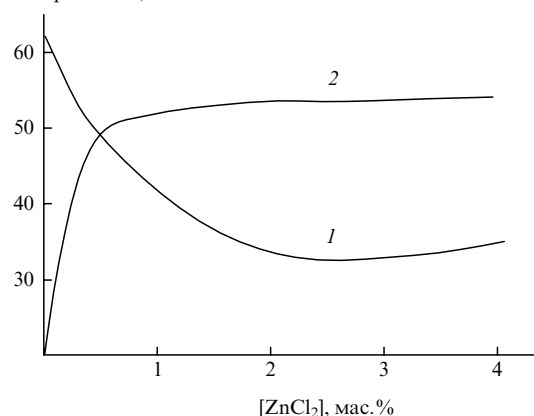


Рис. 4. Кривые потери массы ПММА и ПМА в зависимости от концентрации ZnCl_2 . 1 — ПММА, 2 — ПМА

Таблица 5. Основные продукты термораспада ПБА в присутствии $ZnCl_2$ (мас.% от начального количества полимера)

Продукты и степень термораспада	[$ZnCl_2$], мас. %			
	0	0.05	0.5	2
Степень распада	21.8	14.3	20.6	20.2
Твердый остаток	78.2	85.7	79.4	79.8
n - C_4H_9OH	9.0	10.0	16.0	15.5
H_2O	0.4	0.2	0.3	0.5
БМА	Следы	Следы	Следы	Следы
CO_2	0.8	0.8	0.8	1.2
C_4H_8	1.4	1.3	1.0	1.5
C_4H_9Cl	0	Следы	0.1	0.3
Другие продукты (H_2 , CH_4 , CO)	0.1	0.1	0.1	0.2

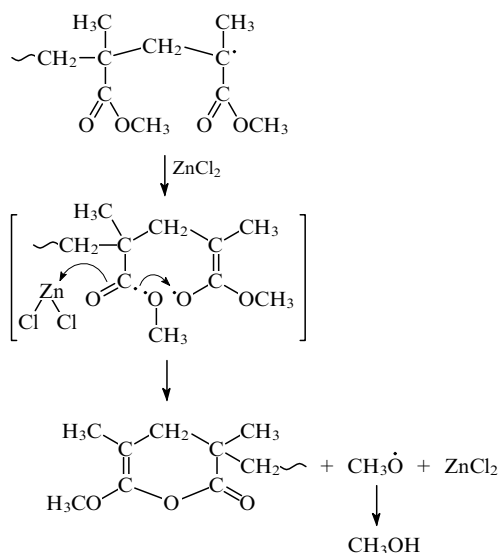
Алкилхлорид был количественно определен в продуктах термораспада и полиметакрилового и полиакрилового эфиров в присутствии $ZnCl_2$. Опираясь на экспериментальные данные, авторы²⁷ предположили, что CH_3Cl образуется в основном в результате реакции $ZnCl_2$ с эфирной карбонильной группой.

В табл. 6 показано влияние концентрации $ZnCl_2$ на выход алкилхлоридов при термораспаде полиметакрилатов и полиакрилатов (300°C, вакуум, 2 ч).

Таблица 6. Образование алкилхлоридов (мас.%) в зависимости от концентрации $ZnCl_2$ при термораспаде полиметакрилатов и полиакрилатов (300°C, вакуум, 2 ч)

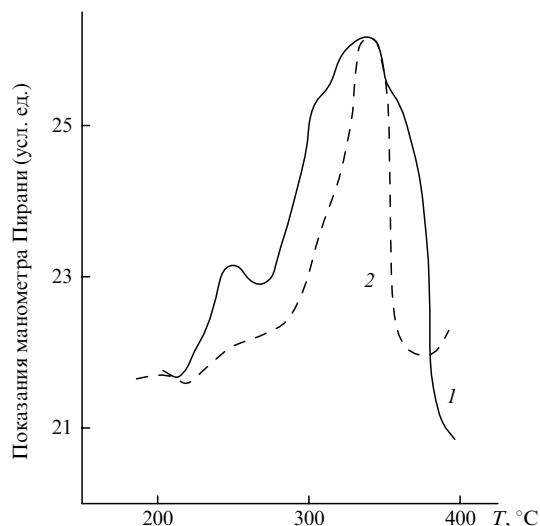
[$ZnCl_2$], мас. %	CH_3Cl		C_4H_9Cl	
	ПММА	ПМА	ПБМА	ПБА
0.05	0.03	0.04	0.03	0.03
0.5	0.3	0.4	0.1	0.1
2	1.3	1.2	0.4	0.3
10	2.6	5.1	—	—

Из табл. 6 следует, что скорость образования алкилхлоридов уменьшается с увеличением длины углеводородного радикала в эфирной группе. Хлорид цинка оказывает одинаковое влияние на образование нерастворимой фракции при термораспаде ПММА и ПМА, поэтому авторы предполагают, что сетчатое сшивание полимера происходит, главным



образом, за счет взаимодействия эфирных групп с $ZnCl_2$. Вклад данной реакции невелик, но все же значителен в композициях с большим количеством хлорида цинка.

Термоволюметрический анализ²⁸ термораспада ПММА показал, что присутствие $ZnCl_2$ в системе подавляет образование мономера в результате отрыва концевых ненасыщенных групп (исчезает характерный для мономера пик при 250°C, см. рис. 5).

**Рис. 5.** Термоволюметрические кривые: 1 — ПММА, 2 — ПММА + 2 мас.% $ZnCl_2$

Образование комплекса $ZnCl_2$ с концевыми группами макрорадикалов приводит к выделению спирта и ингибированию деполимеризации. Этот процесс представлен на схеме 5.²⁷

В ИК-спектре образцов ПММА, распадающихся в присутствии $ZnCl_2$, имеется полоса поглощения при 1760 см^{-1} , отвечающая γ,δ -ненасыщенным лактонам.

IV. Влияние ацетилацетонатов металлов на термораспад полимеров

Ацетилацетонаты металлов интересны тем, что они используются как инициаторы полимеризации, ускорители и антиоксиданты для полиолефинов. Поэтому предполагают, что эти соединения способны быть антипиренами и подавлять дымообразование ряда полимеров.^{29–33}

Мак-Нилл и Лигат в работе³⁴ исследовали влияние ацетилацетоната кобальта(III) на термораспад ПММА. Предполагалось, что это влияние проявляется в образовании ацетилацетонатом кобальта комплекса с эфирными группами ПММА.

Изучались композиции самого различного состава: от 1 части $Co(acac)_3$ на 400 мономерных единиц до 1 части $Co(acac)_3$ на 10 мономерных единиц.

Термораспад изучали методом термоволюметрического анализа.^{35, 36} Этот метод позволил исследовать четыре фракции продуктов: 1) неконденсируемые газы, 2) конденсируемые газы и летучие жидкости, 3) твердые фракции (смолы, воск и т.д.), 4) остаток на любой стадии распада.

На рис. 6 приводятся термоволюметрические кривые для образцов ПММА различной молекулярной массы, на которых наблюдаются два пика, соответствующие двум стадиям распада: иницирующему по концевым группам и по случайному закону соответственно.

На скорость распада ПММА заметно влияет присутствие комплексообразующих агентов, таких как галогениды или аце-

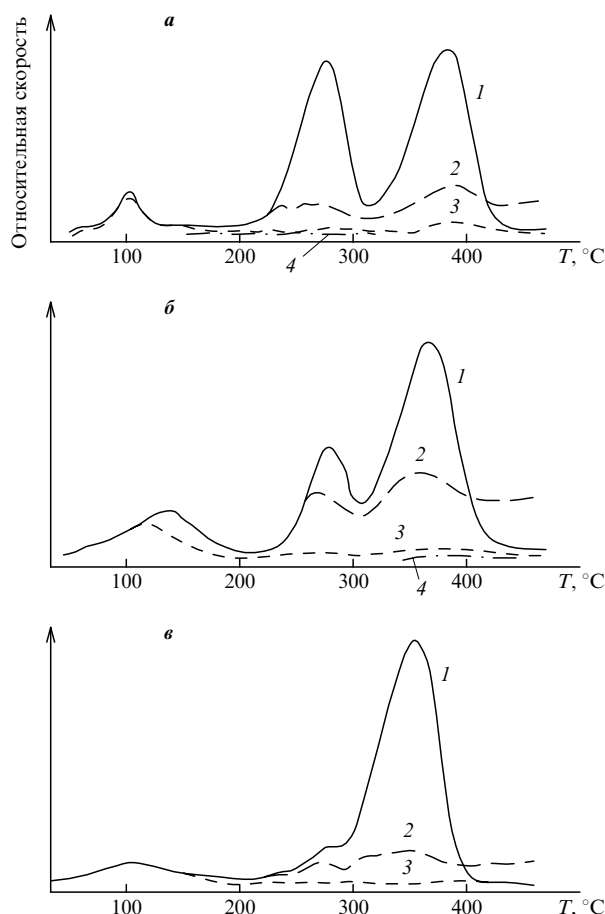
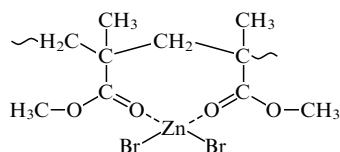


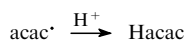
Рис. 6. Термоволюметрические кривые (вакуум, 10 град·мин⁻¹). M_n : $2 \cdot 10^4$ (а), $1.5 \cdot 10^5$ (б), 10^6 (в); $T, ^\circ\text{C}$: 0 (1), -75 (2), -100 (3), -196 (4)

таты металлов. Например, в присутствии ZnBr_2 главными продуктами распада являются метилбромид и метанол, а количество мономера незначительно.^{37, 38} Это является результатом образования комплекса следующей структуры:



Можно ожидать, что устойчивые ацетаты металлов будут взаимодействовать с эфирными группами ПММА, а это может отразиться на стабильности и механизме распада полимера.

Термораспад $\text{Co}(\text{acac})_3$ при 210°C происходит следующим образом:



УФ-Спектры пленок ПММА с добавками $\text{Co}(\text{acac})_3$ показывают, что в данном случае $\text{Co}(\text{acac})_3$ не участвует в комплексообразовании с ПММА по эфирным группам, тогда как УФ-спектры пленок ПММА с добавками $\text{Co}(\text{acac})_2$ говорят об образовании таких комплексов.

Из изложенного следует, что при распаде композиции $\text{Co}(\text{acac})_3$ -ПММА вначале имеет место распад $\text{Co}(\text{acac})_3$ в $\text{Co}(\text{acac})_2$, а последний комплексует с ПММА.

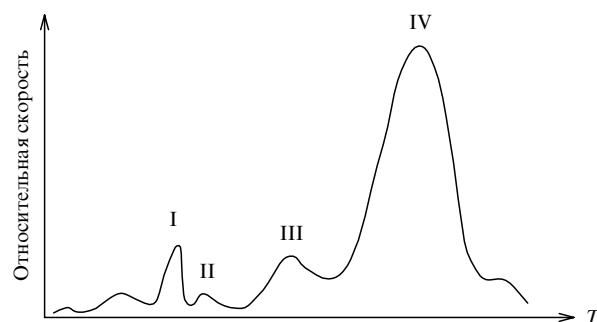


Рис. 7. Схематическая диаграмма распада смеси $\text{Co}(\text{acac})_3$ -ПММА, построенная на основании анализа термоволюметрических кривых

Схематическая диаграмма четырех стадий распада композиции $\text{Co}(\text{acac})_3$ -ПММА представлена на рис. 7.³⁴

Стадия I: $T_{\text{макс}} \sim 135^\circ\text{C}$. Высота пика обратно пропорциональна молекулярной массе полимера и не зависит от концентрации $\text{Co}(\text{acac})_3$. Главный продукт распада на этой стадии — мономер. Авторы считают, что на стадии I имеет место деполимеризация, инициируемая по концам молекулы, так как $\text{Co}(\text{acac})_3$ реагирует с ненасыщенными концевыми группами (в среднем одна ненасыщенная концевая группа на 400 мономерных единиц в образце низкой молекулярной массы).

Стадия II: $T_{\text{макс}} \sim 190^\circ\text{C}$. Высота пика изменяется пропорционально молекулярной массе полимера и концентрации $\text{Co}(\text{acac})_3$. Исключением из этого правила являются образцы с высокой молекулярной массой полимера и высокой концентрацией $\text{Co}(\text{acac})_3$. Основным продуктом распада на данной стадии, также, как и на предыдущей, является мономер. Помимо него к концу стадии II образуются газообразные ацетилацетон и метанол (выше 200°C). В случае высокой концентрации $\text{Co}(\text{acac})_3$ появляются следы неконденсируемого газа. Авторы констатируют, что на этой стадии имеет место большая длина цепи реакции.

Стадия III: $T_{\text{макс}} \sim 270^\circ\text{C}$. Высота пика уменьшается во всех композициях по сравнению с чистым ПММА независимо от концентрации $\text{Co}(\text{acac})_3$. Как правило на этой стадии образуется мономер. Здесь имеет место деполимеризация, инициируемая по концевым группам. Ненасыщенные концевые группы все еще имеются или могут образовываться на стадии I. Длина цепи реакции уменьшается.

Стадия IV: $T_{\text{макс}} = 360 \div 380^\circ\text{C}$. Пик характеризуется образованием неконденсируемых газов. Авторы интерпретируют это уменьшением длины цепи реакции и возникновением побочных реакций, сопровождающих реакцию деполимеризации. Помимо мономера к концу этой стадии образуются следующие газообразные продукты: ацетилацетон, метанол, оксиды углерода, кетен, метилацетат, циклический ангидрид, изобутен (следы), диметилвый эфир (следы).

Исследованы также ИК- и УФ-спектры пленок композиций ПММА и $\text{Co}(\text{acac})_3$, подвергаемых тепловому воздействию до 500°C .

Полученные результаты позволили авторам дать следующую интерпретацию механизма распада композиций.

1. При низких температурах (100°C) образование мономера комментируется как результат распада комплекса между $\text{Co}(\text{acac})_3$ и ненасыщенными концевыми группами в полимере (схема 6).

При деполимеризации радикала А по пути I не все ненасыщенные концевые группы удаляются, если длина разрушаемого участка в полимерной молекуле меньше, чем длина самой молекулы (короткая длина разрушаемого участка, вероятно, соответствует температурам, близким к температурам стеклования полимера).

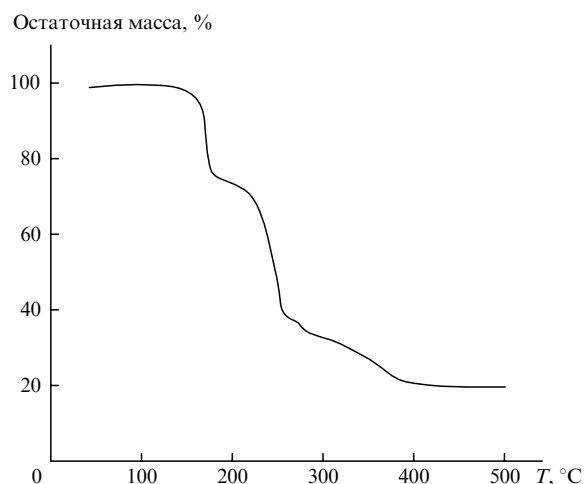


Рис. 9. Термогравиметрическая кривая для $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (скорость распада 10°C в минуту)

ПММА начинается при 125°C . Данные табл. 7 указывают на то, что хотя температура начала распада ПММА снижается, основной процесс начинается при более высоких температурах. С этой точки зрения $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в композиции с ПММА ведет себя аналогично $\text{Co}(\text{acac})_3$.

Таблица 7. Сравнение термостабильности ПММА и его композиции с $\text{Mn}(\text{acac})_3$

	Высокомолекулярный ПММА			Среднемолекулярный ПММА		
	ПММА	50:1 ^a	10:1 ^a	ПММА	50:1 ^a	10:1 ^a
T_d , $^\circ\text{C}$	210	130	125	220	130	130
$T_{\text{макс}}$ основного распада, $^\circ\text{C}$	350	365	400	360	365	400

^a Число звеньев мономера, приходящееся на одну молекулу $\text{Mn}(\text{acac})_3$.

Диаграмма распада композиции ПММА – $\text{Mn}(\text{acac})_3$ в зависимости от температуры схематически представлена на рис. 10. На диаграмме наблюдаются три главных стадии распада. На стадии I два перекрывающихся процесса в области $150\text{--}160^\circ\text{C}$ связаны с образованием ацетилацетона и небольшого количества мономера. Эти продукты получаются в результате распада $\text{Mn}(\text{acac})_3$, инициирования депо-

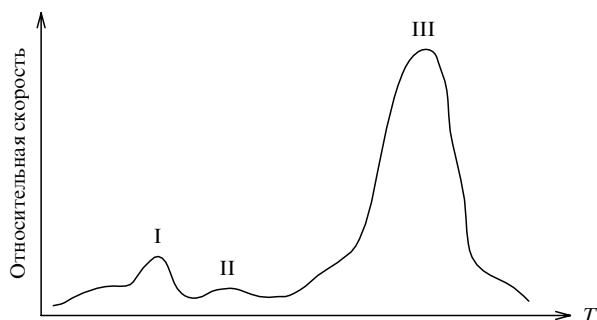


Рис. 10. Схематическая диаграмма распада для смеси $\text{Mn}(\text{acac})_3$ – ПММА

лимеризации полимера атакой асac-радикалов и соответствующего разрыва цепи с образованием макрорадикала, который может диспропорционировать до мономера.

На стадии II образуются ацетон и диоксид углерода. Авторы связывают этот процесс с распадом $\text{Mn}(\text{acac})_2$, полученным в предыдущей фазе. Распад комплекса по связи $\text{Mn}(\text{acac})_2$ с эфирными боковыми группами сопровождается образованием карбоксилатных структур, которые на стадии III препятствуют разрыву цепи ПММА.

Механизм процессов, происходящих при термораспаде системы ПММА – $\text{Mn}(\text{acac})_3$, авторы трактуют аналогично механизму термораспада системы ПММА – $\text{Co}(\text{acac})_3$, рассмотренному подробно выше. При этом подчеркивается, что способность $\text{Mn}(\text{acac})_3$ образовывать комплексы по эфирным группам не отражается в общем на механизме процессов термораспада системы. Последний факт еще раз подчеркивает важную роль $\text{Co}(\text{acac})_2$ и $\text{Mn}(\text{acac})_2$ в термораспаде композиции ПММА с солями $\text{Co}(\text{acac})_3$ и $\text{Mn}(\text{acac})_3$.

Литература

1. C.F.Cullis, V.V.Hirschler. *The Combustion of Organic Polymers*. Oxford University Press, Oxford, 1981
2. M.M.Hirschler. In *Developments in Polymer Stabilisation*. V.5. (Ed. G.Scott). Applied Science Publishers, London, 1981. P. 107
3. R.M.Aseeva, G.E.Zaikov. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **74**, 335 (1993)
4. R.M.Aseeva, G.E.Zaikov. *Combustion of Polymer Materials*. Hanser Publishers, New York, 1981
5. G.-T.Cardenas, C.-C.Retamal. *Thermochim. Acta*, **176**, 233 (1991)
6. G.-T.Cardenas, K.Klabunde, E.Dale. *Langmuir*, **3**, 986 (1987)
7. G.-T.Cardenas, K.Klabunde, E.Dale. *Proc. Opt. Eng., SPEI*, **821**, 206 (1987)
8. G.-T.Cardenas, C.-C.Retamal. In *XVIII Jornadas Chilenas de Quimica*, Nov. 1989. Santiago (Chile). P. 350
9. S.J.Sirdesai, C.A.Wilkie. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 863 (1989)
10. S.J.Sirdesai, C.A.Wilkie. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1595 (1989)
11. C.A.Wilkie, S.J.Sirdesai, T.Suebsaeng, P.Chang. *Fire Safety J.*, **15**, 297 (1989)
12. R.S.Beer, C.A.Wilkie, M.L.Mittleman. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1095 (1992)
13. D.Kiraly, K.Zalatnai, M.T.Beck. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 1 (1959)
14. L.Gmelin. In *Gmelins Handbuch der Anorganische Chemie*. Verlag Chemie, Berlin, 1962. P. 208
15. I.C.McNeill, R.C.McGuinness. *Polym. Degrad. Stabil.*, **9**, 1 (1984)
16. I.C.McNeill, R.C.McGuinness. *Polym. Degrad. Stabil.*, **9**, 2 (1984)
17. C.A.Wilkie, J.W.Pettegrew, C.E.Brown. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **19**, 409 (1981)
18. L.E.Manring. *Macromolecules*, **21**, 528 (1988)
19. L.E.Manring. *Macromolecules*, **22**, 2673 (1989)
20. L.E.Manring, D.Y.Sogah, G.M.Cohen. *Macromolecules*, **22**, 4652 (1989)
21. L.E.Manring. *Macromolecules*, **24**, 3304 (1991)
22. C.W.Wilkie, J.T.Leone, M.L.Mittleman. *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1133 (1991)
23. R.H.Pierson, A.N.Fletcher, E.S.Gantz. *Anal. Chem.*, **28**, 1218 (1956)
24. T.Kashiwagi, A.Inaba, J.E.Brown, K.Hatada, T.Kitayama, E.Masuda. *Macromolecules*, **19**, 2160 (1986)
25. H.R.Allcock, F.W.Lampe. In *Contemporary Polymer Science*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1981. P. 378
26. D.E.Stuetz, A.H.Diedwardo, F.Zitomer, B.P.Barnes. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 585 (1975)
27. L.S.Kochneva, N.A.Kopylova, L.M.Terman, Yu.D.Semchikov. *Eur. Polym. J.*, **15**, 575 (1979)
28. S.L.Madorsky. *Thermal Degradation of Organic Polymers*. Wiley, New York, 1964
29. E.M.Arnett, M.A.Mendelsohn. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3821, 3824 (1962)
30. T.Otsu, N.Minimii, Y.Nishikawa. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A2**, 983 (1968)

31. H.S.Laver. In *Developments in Polymer Stabilisation. V.1.* (Ed. G.Scott). Applied Science Publishers, London, 1977. P. 167
32. M.U.Amin, G.Scott. *Eur. Polym. J.*, **10**, 1019 (1974)
33. N.J.Kroenke. *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1167 (1981)
34. I.C.McNeill, J.J.Liggat. *Polym. Degrad. Stabil.*, **29**, 93 (1990)
35. I.C.McNeill. *Eur. Polym. J.*, **3**, 409 (1967)
36. I.C.McNeill. *Eur. Polym. J.*, **6**, 373 (1970)
37. I.C.McNeill, R.C.McGuiness. *Polym. Degrad. Stabil.*, **9**, 167 (1984)
38. I.C.McNeill, R.C.McGuiness. *Polym. Degrad. Stabil.*, **9**, 209 (1984)
39. I.C.McNeill, J.J.Liggat. *Polym. Degrad. Stabil.*, **37**, 25 (1992)
40. I.Yoshida, H.Kobayashi, K.Ueno. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2203 (1974)

THE EFFECT OF ADDITIVES OF METALS AND THEIR DERIVATIVES UPON POLYMER THERMODEGRADATIONS

L.V.Ruban, G.E.Zaikov

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

This review deals with the investigations of effect of additives of transition-metals, their halides and acetylacetonates on thermodegradation of polymers, mainly polymethylmetacrilat, by methods of thermogravimetry, NMR-, IR- and UV-spectra and etc. Analysis of results are connecting with the search of ecological pure retardants for polymers.

Bibliography — 40 references.

Received 2nd March 1994