

УДК 541.64:547.254.8

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ КАДМИЯ**

Семчиков Ю. Д., Хватова Н. Л., Эльсон В. Г., Галиуллина Р. Ф.

Исследовано применение метода «некепного» ингибиования при стабилизации ПММА, ПС, бутилкаучука кадмийорганическими соединениями. Показано, что использование последних более эффективно при некепном ингибиовании термоокислительной деструкции по сравнению с дисперсией металлического Cd.

В настоящее время широко известны методы «некепного» ингибиования деструкции термостойких полимеров, разработанные Гладышевым с сотр. [1–4]. Распространение этого метода стабилизации на широкий круг полимеров, образованных из виниловых мономеров, содержало отсутствие соединений, распадающихся с выделением металла при температурах, значительно меньших температур распада полимеров.

В связи с этим перспективным представляется изучение возможности применения металлоорганических соединений (МОС) кадмия — бис-(триэтилгермил) кадмия (БГК) [5], диметил-, диэтил-, дизоамилкадмия (ДМК, ДЭК, ДАМК) [6].

Синтез ПММА и ПС в присутствии БГК, исследование полученных полимеров описано нами в работе [7]. ДМК, ДЭК и ДАМК вводили в вакууме в мономер с инициатором и далее полимеризовали. Металлонаполненный бутилкаучук (БК) марки БК-2045 получали из 10%-ного раствора в бензоле, содержащего каучук и МОС. Распад МОС в растворе каучука вели при 433 и 353 К в течение 1 ч, затем бензол удаляли вакуумированием. Размер и форму частиц Cd в полимерах определяли на электронном микроскопе «Tesla 242 E». При определении ММ полиметилметакрилата освобождались от Cd многократным центрифугированием растворов полимера в ацетоне. Кинетику термоокислительной деструкции оценивали методом ТГА. Светопропускание металлонаполненных образцов изучали на спектрофотометре СФ-26 при $\lambda=380$ нм. Гидролиз ПММА, содержащего ДМК, проводили 0,1 н. раствором H_2SO_4 в растворе в хлороформе при 293 К в вакууме.

Из рис. 1 следует, что с увеличением содержания МОС в полимерах термостабильность последних возрастает. Для ПММА максимальное увеличение термостабильности (возрастание температуры начала разложения) наблюдается при содержании МОС (в пересчете на Cd) 2,5 вес.% и составляет при использовании ДМК, ДЭК и БГК соответственно 120, 100 и 50°. В случае ПС и БК максимальный эффект увеличения термостабильности в присутствии Cd равен 40–50°.

По данным о скоростях распада при разных температурах определена энергия активации термоокислительной деструкции в присутствии оптимальных количеств МОС. Из таблицы следует, что добавки МОС в указанных выше оптимальных количествах приводят к значительному возрастанию энергии активации термоокислительного распада всех изученных полимеров.

На примере ПММА выявлена относительная эффективность различных кадмийорганических соединений. Из данных рис. 2 следует, что эффективность действия МОС при «некепном» ингибиовании термоокислительной деструкции ПММА может быть представлена следующим рядом: $(CH_3)_2Cd > (C_2H_5)_2Cd > (C_5H_{11})_2Cd > [(C_2H_5)_3Ge]_2Cd$. Известно [8], что средние энергии связи металл — углерод в $(CH_3)_2Cd$ и $(C_2H_5)_2Cd$ соответ-

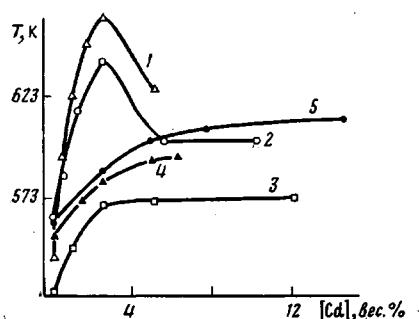


Рис. 1

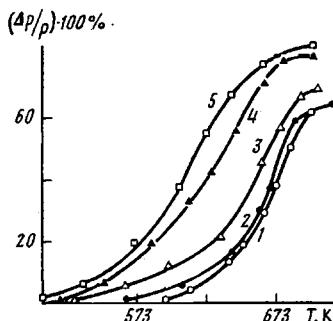


Рис. 2

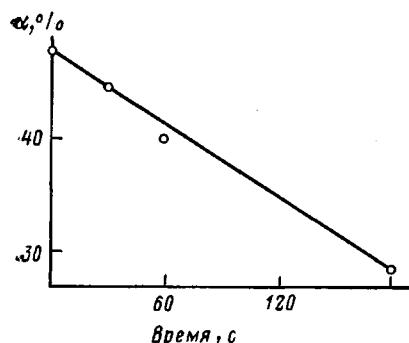


Рис. 3

ственno равны 144 ± 7 и 110 ± 7 кДж/моль, т. е. более устойчивому соединению Cd соответствует больший ингибирующий эффект.

Отсюда следует важный вывод, что большая ингибирующая активность $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ может быть связана с взаимодействием с кислородом непосредственно МОС, а не образующегося при его распаде металла, как это предполагали ранее [1]. Этот вывод был доказан прямым экспериментом. Методом гидролиза было обнаружено (рис. 3), что образцы ПММА после прогревания в течение достаточно длительного времени при 473 К содержат значительное количество $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$. В исходном прозрачном образце, по данным анализа (по метану), содержится 55 вес.% МОС, что, вероятно, связано с участием его в реакции синтеза полимера (инициировании и передаче цепи).

Уменьшение концентрации МОС в полимере при его прогревании может происходить как путем термораспада, так и путем окисления. В обоих случаях в полимере образуются частицы твердой фазы (Cd и CdO), хорошо наблюдаемые под микроскопом (рис. 4). Накопление дисперсной фазы приводит к последовательному уменьшению светопропускания образца.

Известно [9], что МОС группы II являются инициаторами анионной полимеризации некоторых мономеров. Можно предположить, что ингибирующий эффект МОС кадмия связан с их участием в инициировании анионной полимеризации MMA, в результате которой образуется ПММА, не

Энергии активации (кДж/моль) термоокислительного распада (глубина распада 10%) полимеров в присутствии 2,5 вес.% МОС

Полимер	E_a без добавки	E_a в присутствии		
		ДМК	ДЭК	БГК
ПММА	90	250	233	210
ПС	177	—	—	224
БК	74	—	135	—

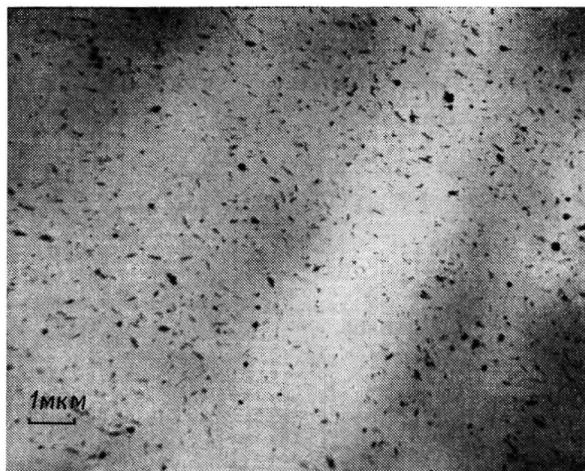


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок ПММА, содержащего ДМК, после прогревания при 473 К

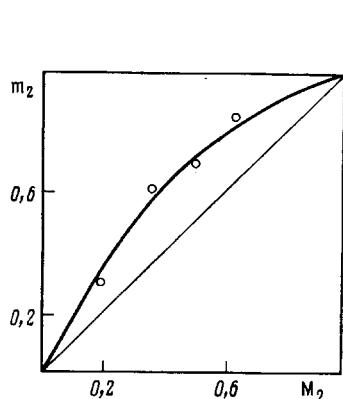


Рис. 5

Рис. 5. Кривая состава сополимера стирола (M_1) с MMA (M_2), полученного в присутствии 2,5 вес.% ДМК в пересчете на $Cd[ПБ]=2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 313 К. m_2 — мольная доля MMA в сополимере

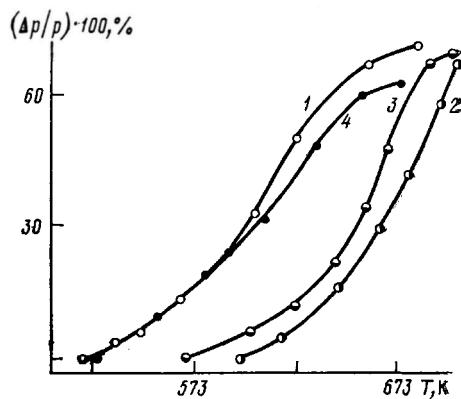


Рис. 6

Рис. 6. Термоокислительная деструкция ПММА при линейном подъеме температуры: 1 — в отсутствие МОС ($M=1,3 \cdot 10^6$); 2 — в присутствии 2,5 вес.% Cd ($M=4,12 \cdot 10^6$); 3 — в присутствии 2,5 вес.% Cd (прогревание при 473 К 3 ч); 4 — многократно переосажденный от Cd образец ПММА

имеющий конечных ненасыщенных групп и, следовательно, более термостабильный. Для проверки этого предположения были проведены специальные опыты. Из кривой состава сополимера MMA — стирол (рис. 5) следует, что процесс в целом не является анионным, поскольку в этом случае образовался бы практически ПММА. В то же время кривая состава сополимера заметно отличается от S-образной кривой, характерной для радикальной сополимеризации, следовательно, полностью исключить протекание анионного механизма нельзя.

Для однозначного ответа на вопрос о природе стабилизирующего действия $(CH_3)_2Cd$ сравнивали термостабильности двух полимеров с примерно одинаковой ММ: полимер, синтезированный радикальным способом: в отсутствие МОС (рис. 6, кривая 1), и полимер, синтезированный в присутствии $(CH_3)_2Cd$ (кривая 2). Видно, что второй полимер обладает значительно более высокой термостабильностью, однако при удалении из него $(CH_3)_2Cd$ многократным переосаждением термостабильность полимера падает до уровня первого образца (кривая 4). Этот опыт однозначно свидетельствует о том, что высокая термостабильность второго образца связана

с присутствием в нем МОС. Термостабильность образцов ПММА, содержащих $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$, несколько понижается в результате предварительного прогревания (кривая 3), что является следствием частичного разложения МОС.

Таким образом, метод нецепного ингибирования достаточно общий для полимеров на основе виниловых мономеров. Эффективность этого метода может быть существенно повышена при использовании МОС, распределенного в полимере молекулярно. Это приводит к существенно большей емкости по отношению к связываемому кислороду чем использование диспергированного металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 3. С. 585.
2. Ершов Ю. А., Гладышев Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 399.
3. Шустова О. А., Гладышев Г. П. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 9. С. 1695.
4. Вязанкин Н. С., Разуваев Г. А., Бычков В. Т. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. № 2. С. 382.
5. Шевердина Н. И., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Цинк, кадмий/Под ред. Несмеянова А. Н. М., 1964. С. 235.
6. Эльсон В. Г., Семчиков Ю. Д., Хватова Н. Л., Бычков В. Т., Титова С. Н., Разуваев Г. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 494.
7. Жильцов С. Ф., Лаврентьев А. А. // Химия элементоорганических соед. Вып. 7. Горький, 1979. С. 20.
8. Миловская Е. Б., Замойская Л. В., Конн Е. Л. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 5. С. 928.

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

Поступила в редакцию
24VII.1985

THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYMERS IN THE PRESENCE OF CADMIUM ORGANOMETALLIC COMPOUNDS

Semchikov Yu. D., Khvatova N. L., El'son V. G., Galiullina R. F.

Summary

The method of «nonchain» inhibition for stabilization of PMMA, PS, butyl rubber by organocadmium compounds has been studied. The higher efficiency of these compounds for inhibition of thermooxidative degradation comparing with metallic Cd dispersion is shown.