

УДК 541.64:543.943

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ <sup>1</sup>

© 2001 г. Б. Б. Троицкий, Г. А. Домрачев, Л. В. Хохлова, Л. И. Аникина

Институт металлоорганической химии Российской академии наук им. Г.А. Разуваева  
603600 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 03.10.2000 г.

Принята в печать 25.10.2000 г.

При исследовании влияния фуллерена  $C_{60}$  на термическую и термоокислительную деструкцию ПММА обнаружено понижение начальной скорости реакции, инициированной нестабильными фрагментами, и замедление дальнейшего процесса. Введение звеньев МАК (5–15 мол. %) уменьшает скорость термоокислительной деструкции вследствие образования ангидридных циклов путем взаимодействия соседних звеньев сомономеров. Добавки  $C_{60}$  в течение длительного времени ингибируют развитие термоокислительной деструкции в указанных сополимерах. Аналогичная картина наблюдается и при распаде сополимеров с 0.5–5.0 мол. % диметиламиноэтилметакрилата, в которых отщепление аминогрупп также приводит к дальнейшему образованию в цепи ангидридных циклов. Однако в этом случае стабилизирующую роль играют и третичные аминогруппы, из-за чего понижается начальная скорость термоокислительной деструкции по сравнению с сополимером MMA–МАК. Обнаружено появление в макромолекулах полиеновых структур при термоокислительной деструкции исследованных полимеров и предложена возможная схема их образования. Показана двоякая роль кислорода в процессе термоокислительной деструкции ПММА, что приводит к экстремальной зависимости скорости распада от давления кислорода. Предложена новая схема образования метилового эфира 2-метилэпоксикарбоновой кислоты. Приведены возможные схемы реакций фуллерена  $C_{60}$  с макрорадикалами, образующимися при термоокислительной деструкции ПММА и сополимеров MMA, объясняющие его ингибирующее действие.

### ВВЕДЕНИЕ

Недавно установлено [1–3], что фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  являются ингибиторами термической деструкции ПММА, причем оба фуллерена имеют одинаковую активность.

Фуллерены  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  ингибируют высокотемпературную (250–300°C) термоокислительную деструкцию ПММА [3, 4]; при  $T \geq 300^\circ\text{C}$  по эффективности действия они превосходят известные антиоксиданты: пространственно затрудненные

амины, фенолы, серо- и фосфорсодержащие соединения.

В связи с этим представлялось целесообразным исследовать более подробно термоокислительную деструкцию ПММА, сополимеров MMA с метакриловой кислотой (МАК) и с диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА) как в отсутствие, так и в присутствии фуллерена  $C_{60}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Исходные вещества

Метод получения и очистки  $C_{60}$  описан ранее [5, 6]. Чистота фуллерена  $C_{60} \geq 99.9\%$ .

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 3-8-98)

E-mail: troitski@imoc.snn.ru (Троицкий Борис Борисович).

Мономеры освобождали от ингибиторов по известным методикам и перегоняли под пониженным давлением. Показатели преломления мономеров близки к литературным данным.

Сополимеры MMA с МАК и с DMAЭМА получали аналогично полимеризации MMA, описанной ранее [1].

#### *Методики эксперимента*

Термическую деструкцию пленок ПММА и сополимеров MMA изучали термогравиметрическим методом при температуре  $277 \pm 1^\circ\text{C}$  и давлении 0.8 Па. Толщина пленок  $\leq 100$  мкм.

Термоокислительную деструкцию ПММА и сополимеров MMA исследовали термогравиметрическим методом при той же температуре и давлении кислорода 200 мм рт. ст.

Для исследования ИК-спектров готовили образцы пленок методом полива растворов ПММА, сополимеров MMA в хлористом метилене на стекло из KBr. ИК-спектры снимали на спектрометре "Specord IR-75".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Классические работы по исследованию термоокислительной деструкции полимеров выполнены для полиолефинов и некоторых каучуков [7–9].

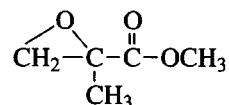
Как термическая, так и термоокислительная деструкция ПММА коренным образом отличается от полиолефинов и каучуков прежде всего составом летучих продуктов деструкции. Основными летучими продуктами термоокислительной деструкции полиолефинов являются вода, ацетон, CO, CO<sub>2</sub> и другие, все они образуются вследствие распада гидроперекисей [7–9].

Известно [9, 10], что доминирующей реакцией как при термической, так и при термоокислительной деструкции ПММА является деполимеризация: выход мономера MMA более 99 и 90% соответственно.

Недавно [10] найдены новые (кроме MMA, выход которого 95.6%) летучие продукты термоокислительной деструкции ПММА при  $260^\circ\text{C}$ : метиловый эфир 2-метилэпоксиарбоновой кис-

лоты (2.2%), метиловый эфир пировиноградной кислоты (0.37%), диметиловый эфир итаконовой кислоты (0.31%) и другие.

Представляет интерес второй по концентрации (2.2%) после MMA летучий продукт термоокислительной деструкции ПММА



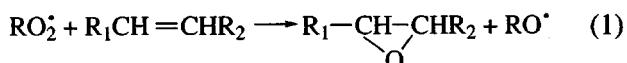
В работе [10] приведена сложная, многостадийная схема образования этого соединения.

Между тем известно [8], что при переходе через температурную границу  $270\text{--}300^\circ\text{C}$  изменяется состав нелетучих продуктов окисления ПЭ: скорость накопления карбонильных групп уменьшается, в полимере появляются эпоксигруппы, что свидетельствует об изменении механизма реакций с участием радикалов RO<sup>·</sup>.

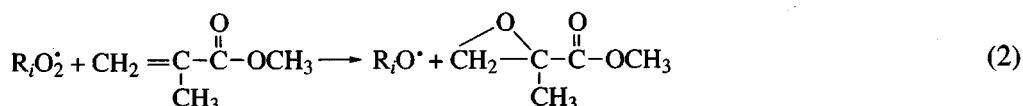
В продуктах окисления при  $87\text{--}167^\circ\text{C}$  цис-ПБ образуется больше эпоксидных и спиртовых групп и меньше пероксидных [11]. Согласно этой работе, эпоксидные группы возникают по реакции RO<sup>·</sup> с двойной связью макроцепи, при этом RO<sup>·</sup> превращается в радикал RO<sup>·</sup>.

Окиси олефинов обнаружены и при жидкофазном окислении низкомолекулярных соединений: дизобутилена, стирола, метилстирола, циклогексена и других [12].

Предполагается [12], что окись олефина образуется по реакции перекисного радикала RO<sup>·</sup> с олефином



Поскольку при термоокислительной деструкции ПММА основным продуктом является MMA, содержащий активную двойную связь, можно предположить реакцию R<sub>i</sub>O<sup>·</sup> с мономером с образованием эпоксисоединения



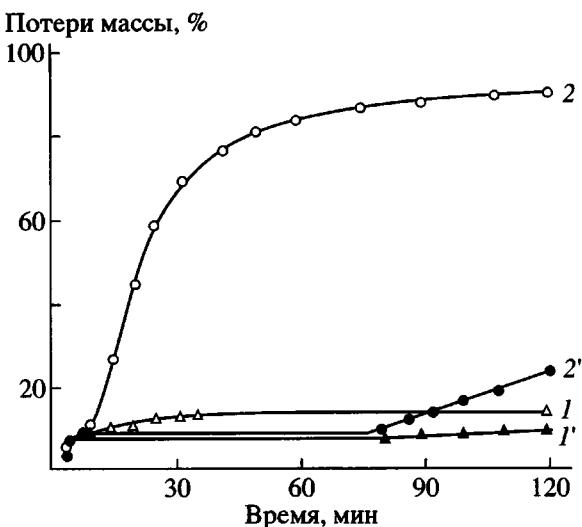
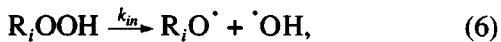
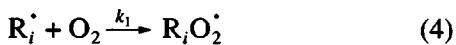
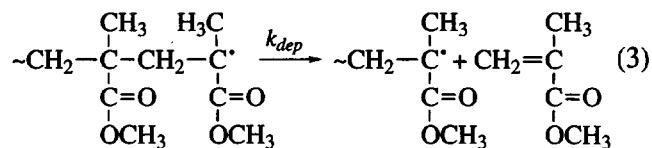


Рис. 1. Кривые потери массы ПММА при термической (1, 1') и термоокислительной (2, 2') деструкции без добавок (1, 2) и с добавкой 1.2 × 10<sup>-2</sup> моль/кг C<sub>60</sub> (1', 2'). T = 277 ± 1°C. Давление O<sub>2</sub> при термоокислительной деструкции 200 мм рт. ст.

Из многостадийной схемы термоокислительной деструкции ПММА рассмотрим реакции



где R<sub>i</sub> – макрорадикал, содержащий i мономерных звеньев, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>dep</sub>, k<sub>in</sub> – константы скоростей. Из реакций (3)–(6) видно, что кислород играет двойную роль в термоокислительной деструкции ПММА: во-первых, он является ингибитором, так как с реакцией (3) конкурирует реакция (4), в результате которой происходит обрыв реакции деполимеризации (3); во-вторых, кислород вызывает дополнительное инициирование вследствие протекания разветвленной цепной реакции (6).

Кроме того, с реакцией (5) конкурирует реакция (2), что приводит к снижению концентрации гидроперекиси.

Скорости реакций (3), (4) и (6) описываются выражениями

$$v_{dep} = k_{dep} \times [\text{R}_i\cdot],$$

$$v_1 = k_1 \times [\text{R}_i\cdot] \times [\text{O}_2],$$

$$v_{in} = k_{in} \times [\text{R}_i\text{OOH}]$$

Рассмотрим влияние температуры в интервале 150–300°C на начальную скорость v<sub>0</sub> термоокислительной деструкции ПММА при относительно большом и постоянном давлении кислорода, равном 200 мм рт. ст.

В первом приближении можно принять, что v<sub>0</sub> пропорциональна суммарной скорости инициирования  $v_{in}^0 = v_t + v_{in}$ , ( $v_t = (v_{unstab} + v_{stab})$  – скорость термического инициирования вследствие распада нестабильных фрагментов и статистического разрыва макромолекул) и средней длине кинетической цепи  $l_{av} = v_{dep}/v_1$ :

$$v_0 \sim v_{in}^0 \times l_{av} \sim (v_{unstab} + v_{stab} + v_{in}) \times v_{dep}/v_1 \quad (7)$$

Из рис. 1 (кривая 1) следует, что при термической деструкции ПММА нестабильные фрагменты полностью разрушаются за 20 мин (потеря массы ~10%) и далее в течение 100 мин масса образца не меняется.

Рассмотрим влияние температуры на величину констант k<sub>1</sub>, k<sub>dep</sub> и k<sub>in</sub> (соответствующие скорости входят в выражение (7)).

Константа скорости бимолекулярной реакции между макрорадикалом R<sub>i</sub><sup>.</sup> и кислородом является очень большой величиной k<sub>1</sub> = 10<sup>7</sup>–10<sup>9</sup> л/моль с [7, 8] и вследствие небольшой энергии активации мало меняется по величине в выбранном температурном интервале.

Константа скорости реакции деполимеризации (3) k<sub>dep</sub> = 10<sup>13</sup> × e<sup>-18500/RT</sup> с<sup>-1</sup> [13] возрастает в 318 раз при изменении температуры от 150 до 300°C.

Константа скорости термораспада гидроперекиси ПММА неизвестна.

В литературе [7] изучен термораспад гидроперекиси ПЭ, k<sub>in</sub> = 10<sup>14.4</sup> × e<sup>-34900/RT</sup> с<sup>-1</sup>. При 150°C k<sub>in</sub> = 2.34 × 10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup>, период полупревращения гидроперекиси τ<sub>1/2</sub> = 49.28 мин; при 300°C k<sub>in</sub> = 12.297 с<sup>-1</sup>, τ<sub>1/2</sub> = 5.6 × 10<sup>-2</sup> с. Разница в константах 5.25 × 10<sup>4</sup>.

При относительно низких температурах (150–200°C), когда k<sub>in</sub> мала, образующаяся гидроперекись распадается с небольшой скоростью, и разветвленная цепная реакция термоокислительной деструкции ПММА не развивается. В цепной реакции термоокислительной деструкции ПММА

$$v_{in}^0 = v_{unstab} \text{ и } l_{av} \sim k_{in}/k_1 \times [\text{O}_2]^{-1}.$$

Расчет показывает, что при  $[O_2] = 5 \times 10^{-5}$ – $5 \times 10^{-3}$  моль/л (наиболее вероятный интервал концентраций кислорода в полимере [7, 8])  $k_{av} \sim 1$ – $10$ , что намного меньше  $k_{av} = 10^3$  [9] при термической деструкции ПММА.

Иными словами, кислород, вследствие протекания реакции (4) при 150–200°C, является сильным ингибитором термической и термоокислительной деструкции ПММА, инициированной термическим распадом нестабильных фрагментов.

Ранее [10] экспериментально установлено, что кислород ингибирует термическую деструкцию ПММА при температуре менее 220°C, однако теоретического обоснования этому интересному факту дано не было. При  $T \geq 220^\circ\text{C}$  сильно увеличивается  $k_{in}$  (при 220°C  $k_{in} = 8.5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ,  $\tau_{1/2} = 8$  с), развивается разветвленная цепная реакция, и кислород ускоряет термоокислительную деструкцию ПММА.

С повышением температуры возрастает  $k_{dep}$ , практически не меняется  $k_1$ , следовательно, относительно увеличивается  $k_{av}$ , что также приводит к повышению скорости термоокислительной деструкции полимера. Кинетическая кривая термоокислительной деструкции ПММА приведена на рис. 1. Фуллерен C<sub>60</sub> несколько замедляет начальную скорость термической деструкции ПММА, иницииированную распадом нестабильных фрагментов (рис. 1, кривая 1') и ингибирует термоокислительную деструкцию ПММА (рис. 1, кривая 2'). После индукционного периода скорость термоокислительной деструкции ПММА меньше, чем ПММА без C<sub>60</sub> (рис. 1, кривые 1, 2).

При изучении влияния концентрации кислорода на термоокислительную деструкцию ПММА при 277°C нами обнаружена экстремальная зависимость скорости потери массы от давления (рис. 2).

При 277°C значение  $k_{in} = 3.4 \text{ с}^{-1}$ , период полупревращения гидроперекиси  $\tau_{1/2} = 0.2$  с, и даже при небольших концентрациях кислорода быстро развивается разветвленная цепная реакция, что приводит к увеличению скорости термоокислительной деструкции ПММА.

Согласно теории [7], скорость цепного окисления полимеров в зависимости от концентрации кислорода имеет переменный порядок по кислороду: с увеличением концентрации кислорода порядок реакции меняется от единицы до нуля. Это связано с изменением механизма реакции квадратичного обрыва цепей [7].

В отличие от полиолефинов в термоокислительной деструкции ПММА кислород участвует в ингибировании реакции деполимеризации (4); по-

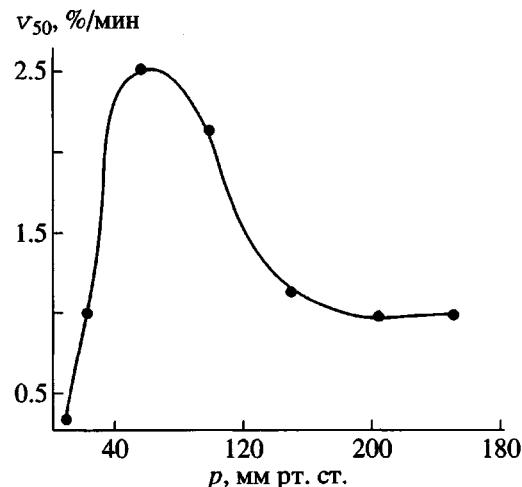


Рис. 2. Зависимость скорости распада ПММА при 50%-ной потере массы от давления кислорода  $p$ .

следняя имеет первый порядок по кислороду независимо от его концентрации. Следовательно, начиная с некоторой концентрации кислорода,  $v_0$  должна уменьшаться, что и наблюдается экспериментально (рис. 2).

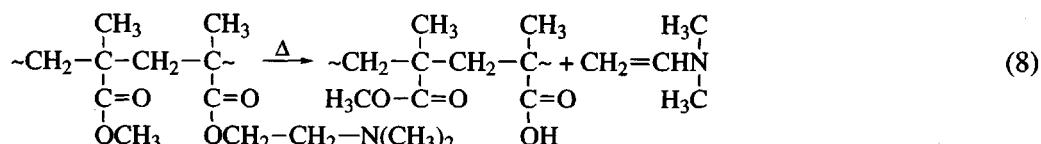
Термоокислительная деструкция сополимеров MMA–МАК (рис. 3а, кривые 1–3) протекает с меньшей скоростью, чем ПММА, что было известно ранее [14]. Это связано с хорошо известной внутримолекулярной реакцией между соседними звенями MMA и MAK с образованием шестичленного ангидридного цикла и метанола [9]. Ангидридные циклы тормозят реакцию деполимеризации (3) [9].

Фуллерен C<sub>60</sub> замедляет в течение длительного времени термоокислительную деструкцию сополимеров MMA–МАК (рис. 3а, кривые 1'–3').

Небольшие концентрации (0.5–5.0 мол. %) другого сомономера DMAЭМА замедляют термоокислительную деструкцию сополимера MMA–DMAЭМА по сравнению с ПММА (рис. 3б, кривые 1–3).

Исследование методом ИК-спектроскопии пленок сополимеров MMA–DMAЭМА, подвергнутых термоокислительной деструкции в течение 20 мин, показывает, что полосы поглощения третичной аминогруппы 2825–2810 и 2775–2765  $\text{cm}^{-1}$  исчезают, и появляются полосы шестичленного ангидридного цикла: 1800, 1750 и 1022  $\text{cm}^{-1}$ .

Можно предположить, что протекает реакция термораспада сомономерного звена с образованием звеньев MAK и винилдиметиламида



Соседние звенья MMA и MAK образуют шестичленный ангидридный цикл по известной реакции [9]. Однако образование ангидридных циклов недостаточно для объяснения замедления термоокислительной деструкции сополимеров MMA–DMAЭМА.

Если сравнить кинетическую кривую термоокислительной деструкции сополимера MMA–DMAЭМА (0.5 мол. %) (рис. 3б, кривая 1) с кривой распада сополимера MMA–MAK, содержащего в 10 раз больше сомономерных звеньев (5.0 мол. %) (рис. 3а, кривая 1), то видно, что во втором случае максимальная скорость наблюдается в начале процесса, затем скорость постепенно уменьшается по мере накопления ангидридных групп. В первом случае в начале процесса скорость минимальна, а после распада звеньев сомономера скорость возрастает.

Можно предположить, что в начале термоокислительной деструкции сополимера MMA–DMAЭМА основную стабилизирующую роль играют третичные аминогруппы сомономера, которые быстро взаимодействуют с гидроперекисями с образованием меньшего количества свободных

радикалов, чем при термопаде одних гидроперекисей.

Фуллерен C<sub>60</sub> замедляет термоокислительную деструкцию сополимеров MMA–DMAЭМА (рис. 3б, кривые 1'–3'): наблюдается индукционный период, после которого скорость процесса меньше, чем при термоокислительной деструкции чистого сополимера.

Таким образом, основной особенностью термоокислительной деструкции ПММА является то, что кислород играет двойную роль в этом процессе. С одной стороны, это ингибирование доминирующей реакции деполимеризации (реакции (3) и (4)), с другой, – как и для других полимеров, кислород вызывает развитие разветвленной цепной реакции с вырожденным разветвлением цепи (реакция (6)).

Именно двойственная роль кислорода, как показано выше, приводит к тому, что методом термогравиметрии наблюдаются необычные экспериментальные факты: во-первых, кислород ингибирует термическую деструкцию ПММА до высоких температур 200–220°C [10]; во-вторых, скорость термоокислительной деструкции полимера в зависимости от давления кислорода имеет экстремальный характер (рис. 2).

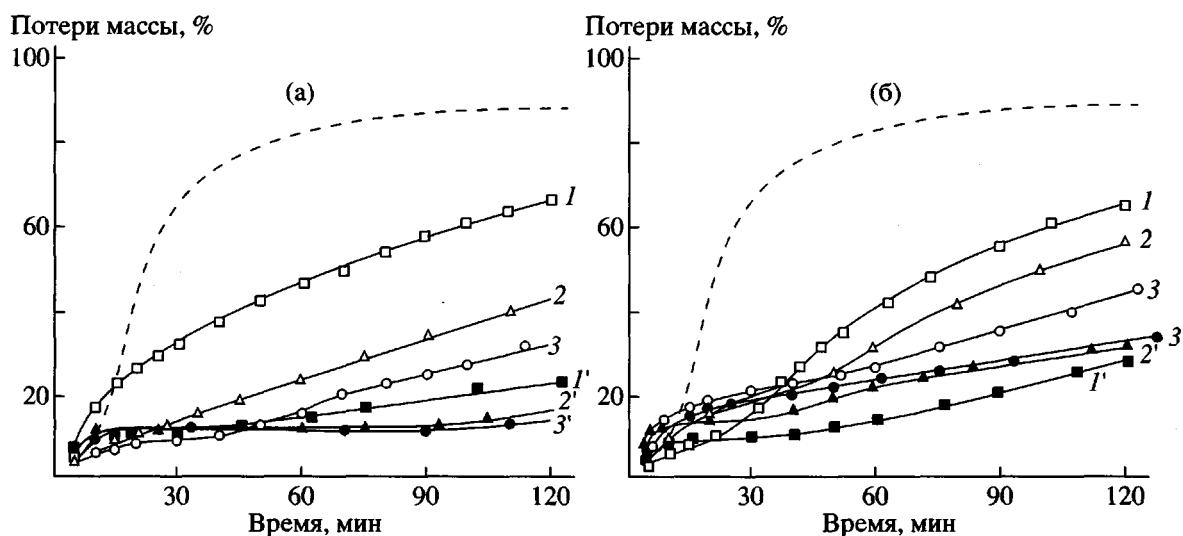
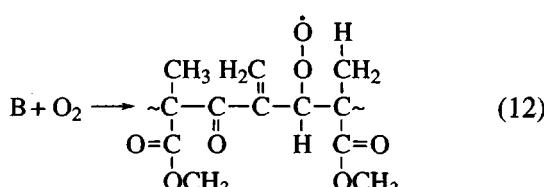
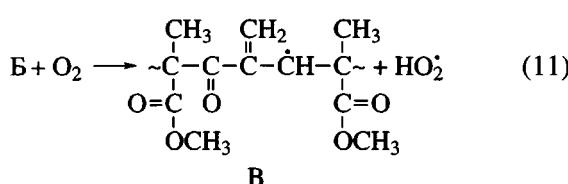
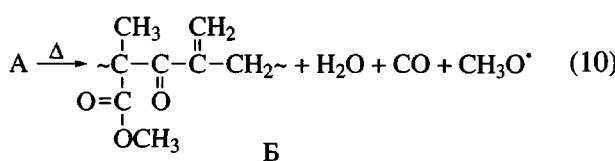
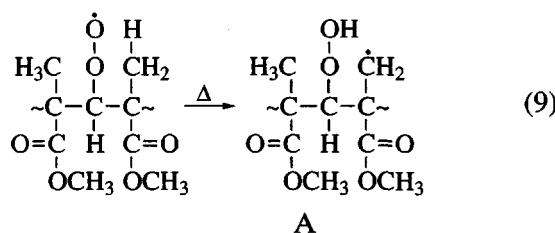


Рис. 3. Кривые термоокислительной деструкции сополимеров MMA с MAK (а) и с DMAЭМА (б) без добавок (1–3) и с добавкой  $1 \times 10^{-2}$  моль/кг C<sub>60</sub> (1'–3'). Штриховая линия – кривая термоокислительной деструкции чистого ПММА. а – содержание MAK в сополимере 5 (1, 1'), 10 (2, 2') и 15 мол. % (3, 3'); б – содержание DMAЭМА в сополимере 0.5 (1, 1'), 1.0 (2, 2') и 5 мол. % (3, 3').

Несомненный интерес вызывает экспериментальный факт образования в большой концентрации (2.2%) летучего эпоксисоединения – метилового эфира 2-метилэпоксиарбоновой кислоты при термоокислительной деструкции ПММА при 260°C [10]. В настоящей работе предложена новая схема (реакция (2)) образования этого продукта. По-видимому, часть  $R_iO_2^{\cdot}$  радикалов, минуя стадию образования гидроперекиси (реакция (5)), превращается в  $R_iO^{\cdot}$  радикалы по реакции (2).

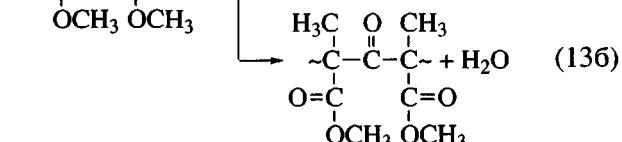
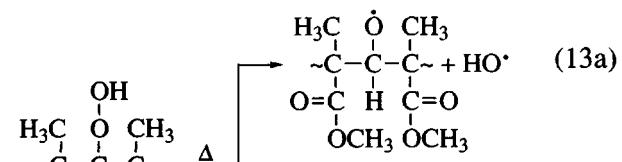
Методом ИК-спектроскопии установлено, что при термоокислительной деструкции пленок сополимеров MMA–МАК, MMA–ДМАЭМА наряду с образованием ангидридных циклов (полосы 1750, 1800 и 1022  $\text{cm}^{-1}$ ) появляется полоса поглощения полиена – 1575–1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Механизм образования полиена, содержащего чередующиеся двойные связи  $\text{CH}_2=\text{C}$  и карбонильные группы, можно представить следующими реакциями:



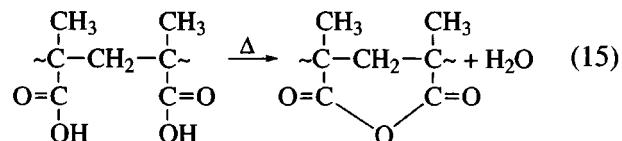
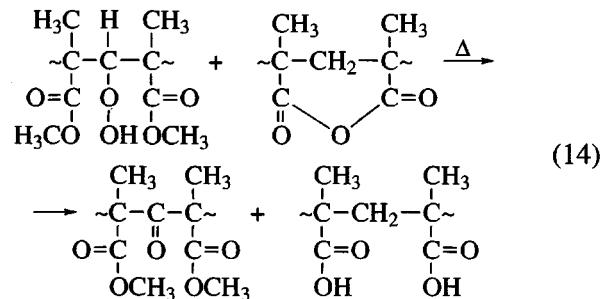
Как следует из схемы получения полиена (реакции (9)–(12)), последний образуется только в том случае, если гидроперекись распадается по молекулярному механизму (реакция (10)).

Полимерная гидроперекись ПММА может разрушаться по двум механизмам – радикальному (реакция (13а)) и молекулярному (реакция (13б)) с образованием различных продуктов



При высокотемпературной термоокислительной деструкции ПММА гидроперекись распадается преимущественно по реакции (13а).

Однако в присутствии катализатора (термически устойчивого шестичленного ангидридного цикла) гидроперекись может деструктировать по молекулярному механизму



По-видимому, при термоокислительной деструкции сополимеров MMA–МАК, MMA–ДМАЭМА образующиеся в начале процесса термостойкие шестичленные ангидридные циклы не только тормозят реакцию деполимеризации, что было известно и ранее [9, 14], но и являются ингибиторами разветвленной цепной реакции окисления, оказывая каталитическое влияние (реакции (14), (15)) на термораспад гидроперекиси по молекулярному механизму без образования свободных радикалов.

Фуллерен  $C_{60}$  ингибирует термоокислительную деструкцию ПММА, сополимеров ММА (рис. 1 и 3), причем скорость распада после индукционного периода меньше, чем полимеров без  $C_{60}$ . Ингибирующее действие  $C_{60}$  связано с его взаимодействием с макрорадикалами  $R_i^{\cdot}$ ,  $R_iO^{\cdot}$  и  $R_iO_2^{\cdot}$  [1–5].

Очевидно, стабильными при 277°C соединениями фуллерена C<sub>60</sub> являются диамагнитные молекулы с четным числом присоединенных макрорадикалов: (R<sub>i</sub>)<sub>2</sub>C<sub>60</sub>, (R<sub>i</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>60</sub>, (R<sub>i</sub>)(R<sub>i</sub>O)C<sub>60</sub>, (R<sub>i</sub>)<sub>3</sub>(R<sub>i</sub>O)C<sub>60</sub>, (R<sub>i</sub>)<sub>2</sub>(R<sub>i</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>60</sub>, (R<sub>i</sub>)(R<sub>i</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>60</sub>, (R<sub>i</sub>)<sub>4</sub>C<sub>60</sub> и (R<sub>i</sub>O)<sub>4</sub>C<sub>60</sub>.

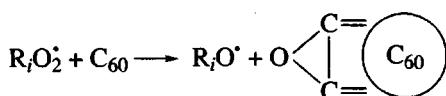
Ввиду больших стерических препятствий при соединение фуллереном  $C_{60}$  более четырех макрорадикалов (6, 8 и т.д.) маловероятно.

По-видимому, в течение индукционного периода при термоокислительной деструкции ПММА или сополимеров MMA к фуллерену  $C_{60}$  последовательно присоединяется первая пара макрорадикалов с образованием устойчивого при повышенных температурах диамагнитного соединения.

При этом эффективность ингибитора падает, поскольку связанные с  $C_{60}$  два макрорадикала создают стерические препятствия последовательному присоединению следующей пары макрорадикалов.

Если реакции фуллерена  $C_{60}$  с макрорадикалами  $R_i^{\cdot}, R_iO^{\cdot}$  аналогичны хорошо изученным реакциям с низкомолекулярными свободными радикалами [15, 16], то взаимодействие  $RO_2^{\cdot}$  радикалов с  $C_{60}$  не изучалось, и механизм реакции неизвестен.

Поскольку фуллерен  $C_{60}$  содержит большое число двойных связей, а радикал  $R_iO_2^{\cdot}$  участвует в реакциях эпоксидирования двойных углерод-углеродных связей, можно предположить аналогичную реакцию  $R_iO_2^{\cdot}$  и с  $C_{60}$ :



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Yakhnov A.S., Lopatin M.A., Novikova M.A. // Eur.Polym.J. 1997. V. 33. № 10–12. P. 1587.

16. Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J., Hill S.A., Wasserman E. // J.Am.Chem.Soc. 1992. V. 114. № 13. P. 5454.

2. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург В.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 81.
  3. Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С., Яхнов А.С., Дмитриев А.А., Денисова В.Н., Новикова М.А., Домрачев Г.А., Аникина Л.И. // Докл.РАН. 1998. Т. 363. № 1. С. 79.
  4. Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Dmitriev A.A., Yakhnov A.S. // Eur.Polym.J. 2000. V. 36. № 7. P. 1073.
  5. Каверин Б.С., Карнацевич В.Л., Кириллов А.И. // Тез. докл. Междунар. симп. "Фуллерены и атомные кластеры". Санкт-Петербург, 1993. С. 78.
  6. Лопатин М.А., Карнацевич В.Л., Давыдов В.Я., Филатова Г.Н. // Тез. докл. Междунар. симп. "Фуллерены и атомные кластеры". Санкт-Петербург, 1995. С. 42.
  7. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990.
  8. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
  9. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
  10. Song J., Fischer Ch-H., Schnabel W. // Polym.Degrad.Stab. 1992. V. 36. № 3. P. 261.
  11. Pecsok R.L. // Rubber Chem. Technol. 1976. V. 49. № 4. P. 1010.
  12. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
  13. Inaba A., Kashiwagi T., Brown J.E. // Polym. Degrad. Stab. 1988. V. 21. P. 1.
  14. Белоновская Г.П., Бреслер С.Е., Долгоплоск Б.А., Осьминская А.Т., Попов А.Г. // Докл.АН ССР. 1959. Т. 128. № 6. С. 1179.
  15. Krusic P.J., Wasserman E., Parkinson B.A., Malone B., Holler E.R., Keizer P.N., Morton J.R., Preston K.F. // J.Am.Chem.Soc. 1991. V. 113. № 16. P. 6274.
  16. Morton J.R., Preston K.F., Krusic P.J., Hill S.A., Wasserman E. // J.Am.Chem.Soc. 1992. V. 114. № 13. P. 5454

## Thermooxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate) in the Presence of C<sub>60</sub> Fullerene

B. B. Troitskii, G. A. Domrachev, L. V. Khokhlova, and L. I. Anikina

Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603600 Russia

**Abstract**—When studying the effect of C<sub>60</sub> fullerene on the thermal and thermooxidative degradation of PMMA, it was shown that the initial rate of the process initiated by unstable fragments decreases and a further process decelerates. The introduction of MAA units (5–15 mol %) reduces the rate of thermooxidative degradation due to formation of anhydride rings via interaction between neighboring comonomer units. The C<sub>60</sub> additives inhibit the thermooxidative degradation of the above copolymers for a long time. An analogous situation is observed in the degradation of copolymers with dimethylaminoethyl methacrylate (0.5–5.0 mol %), in which the splitting of amino groups also leads to the formation of anhydride rings in a chain. However, in this case, tertiary amino groups function as stabilizers; as a result, the initial rate of thermooxidative degradation drops compared to that of MMA–MAA copolymer. It was established that the thermooxidative degradation of the studied polymers brings about the appearance of polyene structures, and the possible scheme of their formation was advanced. It was demonstrated that oxygen plays the double role in the thermooxidative degradation of PMMA which results in the extreme dependence of the rate of degradation on the oxygen pressure. A new scheme for the formation of methyl ester of 2-methylepoxy carboxylic acid was suggested. The feasible schemes describing the reactions of C<sub>60</sub> fullerene with macroradicals produced by the thermooxidative degradation of PMMA and MMA copolymers and explaining the inhibiting effect of C<sub>60</sub> fullerene are presented.