

## ТЕРМООКИСЛЮВАЛЬНА ДЕСТРУКЦІЯ НАПІВ-ВПС, МОДИФІКОВАНИХ ХЕЛАТНИМИ СПОЛУКАМИ ТРИВАЛЕНТНИХ 3d-МЕТАЛІВ

*Термоокислювальна деструкція одночасних напів-ВПС на основі поліуретану та поліметилметакрилату, модифікованих ацетилацетонатами тривалентних 3d-металів характеризується появою стадії рівномірної втрати ваги на кривих термогравіметричного аналізу. Температурний інтервал цієї стадії корелює з кількістю введеної в реакційну суміш металоорганічної сполуки. Зміни, що спостерігаються в процесі термоокислювальної деструкції при модифікуванні напів-ВПС, відбуваються головним чином низькотемпературних стадіях розкладу і залежать від іону металу (Cr, Co чи Fe) та кількості модифікатора.*

Дослідження впливу добавок, здатних до специфічних міжмолекулярних взаємодій на міжфазній границі, на структуру і властивості полімерних сумішей викликає сталий науковий та прикладний інтерес, оскільки безпосередньо стосується проблеми підвищення сумісності багатокомпонентних полімерних систем [1-6]. Присутність координаційних сполук у реакційній суміші може впливати як на кінетику реакції, так і на структуру та термічні характеристики полімерної матриці, що формується. Вплив іонів 3d-металів у вузлі зшивання на структуру поліуретанових сіток досліджувався в [7]. Вплив координаційноздатних наповнювачів на релаксацію властивостей поліуретанів у процесі фізичного старіння розглянуто у [8]. Впливові координаційних сполук металів на властивості полімерних сумішей за участю несумісних компонентів присвячено лише поодинокі публікації [9].

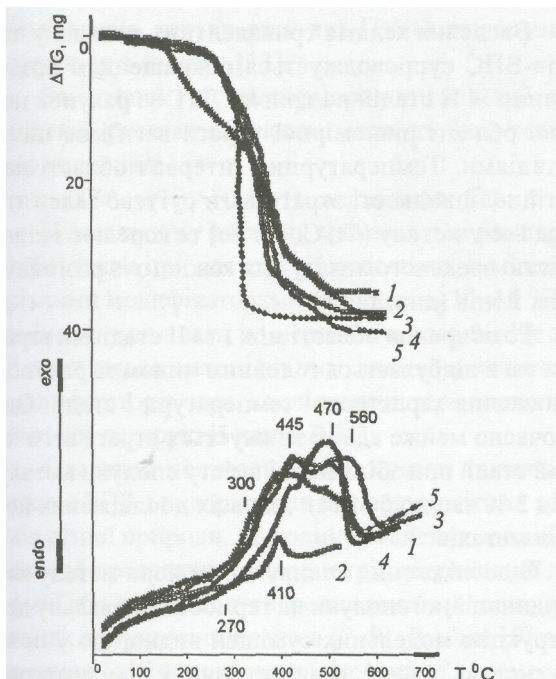
У даній роботі досліджено термоокислювальну деструкцію одночасних напіввзаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС) складу 50/50 на основі лінійного поліметилметакрилату (ПММА) та сітчастого поліуретану (ПУ), модифікованих хелатними сполуками Cr(3+), Fe(3+), Co(3+). З використанням методу термогравіметрії (ТГА) процес термоокислювальної деструкції модифікованих напів-ВПС порівнювали з термоокислювальною деструкцією немодифікованої матриці напів-ВПС, компонент напів-ВПС та модельних систем, що являють собою механічні суміші сполук металів з ПУ та ПММА, синтезованих незалежно і взятих у відповідних вагових співвідношеннях.

Використаний метод одночасного формування сітчастого ПУ та лінійного ПММА детально

описано в [9]. Макродіізоціанат на основі ОТМГ-1000 та ТДІ, взятих у співвідношенні 1 : 2, зшивали за допомогою триметилпропану. У реакційну суміш вводили ММА з розчиненням у ньому ініціатором радикальної полімеризації 2,2-азобіс-бутіронітрилом. Як добавку, здатну до комплексоутворення, на стадії формування композиції вводили концентрований розчин у ДМФА ацетилацетонатів Cr(3+), Fe(3+), Co(3+) у кількості 3 % ваг. і 5 % ваг. Оскільки відомо, що вказані дикетонати металів є каталізаторами уретанування [10], то для оцінки можливого каталітичного впливу сполук металів на термічну деструкцію компонентів напів-ВПС використано аналіз термоокислювальної деструкції модельних систем, описаних вище.

Динамічний ТГА аналіз виконувався з використанням дериватографа DERIVATOGRAPH Q-1500D system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі температур від 20 до 600 °C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підняття температури становила 10 град/хв. Вага зразків дорівнювала 40 мг. Зразки попередньо подрібнювали в умовах, які обмежують механодеструкцію.

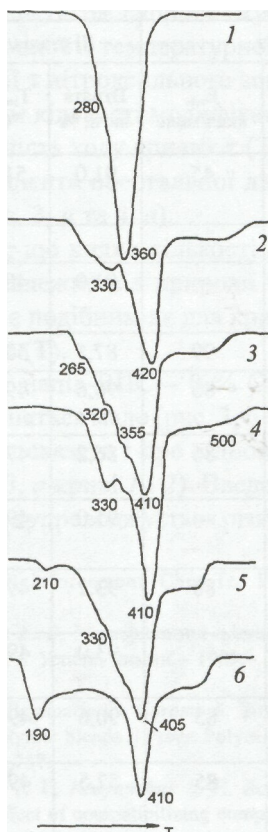
Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференційних кривих втрати ваги (ДТВ), враховуючи той факт, що площа піка кривої ДТВ пропорційна втраті маси на відповідній стадії (ДТВ), а ступінь розділення стадій на кривих ДТВ суттєво перевищує можливості інтегральних кривих втрати ваги (ТВ). Для добре розділених стадій деструкції та стадій, що лише частково перекриваються, розраховували енергію активації з використанням методу Брой-До [11].



**Рис. 1. Криві ТГ та ДТА:**

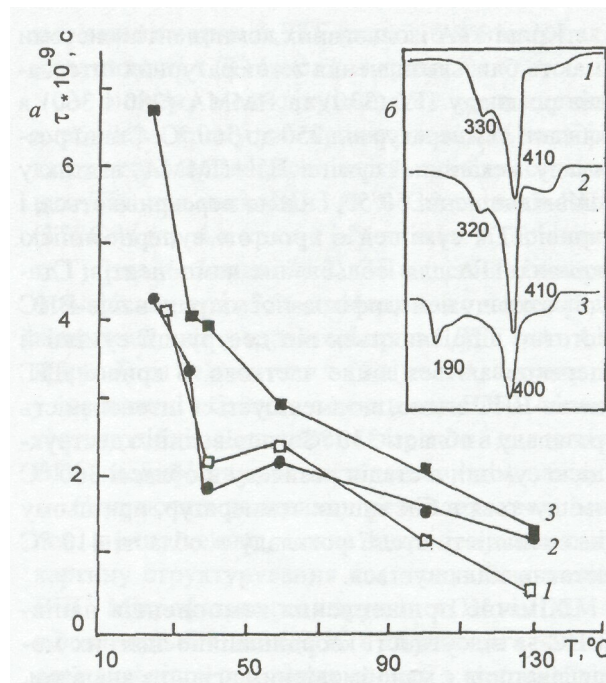
1 - напів-ВПС Со 5 %, 2 - напів-ВПС, 3 - ПУ, 4 - ПММА, 5 - модельна суміш

На рис. 1 представлено криві ТГ та криві диференційного термічного аналізу (ДТА), а на рис. 2 криві ДТГ для напів-ВПС з різним вмістом модифікаторів, компонентів напів-ВПС та модельних сумішей. Оцінені за кривими ДТГ темпера-



**Рис. 2. Криві ДТГ:**

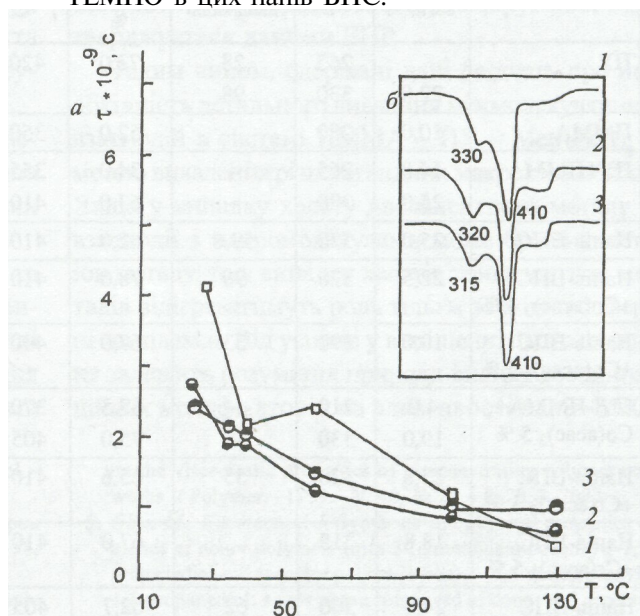
1 - ПММА, 2 - ПУ, 3 - модельна суміш ПУ + ПММА, 4 - напів-ВПС, 5 - суміш ПУ + ПММА + Со 5 %, 6 - напів-ВПС Со 5%



**Рис. 3. Температурна залежність часу кореляції (а) та криві ДТГ (б):**

1 - напів-ВПС, 2 - напів-ВПС Со 3 %, 3 - напів-ВПС Со 5 %

турні інтервали області рівномірного розкладу, втрата ваги на момент досягнення максимальної швидкості розкладу на кожній стадії та відповідній їй температурі наведено в таблиці. Рис. 3 та рис. 4 ілюструють подібність змін, що спостерігаються в процесі термоокислювальної деструкції модифікованих напів-ВПС, та змін характеристик обертальної дифузії парамагнітного зонду ТЕМПО в цих напів-ВПС.



**Рис. 4. Температурна залежність часу кореляції (а) та криві ДТГ (б):**

1 - напів-ВПС, 2 - напів-ВПС Cr 3 %, 3 - напів-ВПС Cr 5 %

Криві ТГА ізолюваних компонентів системи мають близькі значення температурних інтервалів розкладу ПУ (330) та ПММА (280 і 360) в області температур від 250 до 360 °С. Стадії розкладу механічної суміші ПУ+ПММА, взятих у співвідношенні 50/50, сильно перекриваються, і криві ТГА сумішей є простою суперпозицією кривих ТГА для ізолюваних компонентів. Стадії розкладу немодифікованої матриці напів-ВПС істотно відрізняються від деструкції суміші й перекриваються лише частково. З кривої ДТГ напів-ВПС видно, що зменшується інтенсивність розкладу в області 330 °С у порівнянні з деструкцією суміші, а стадія розкладу в області 360 °С зміщується в бік вищих температур, при цьому інтенсивність стадії розкладу в області 410 °С істотно збільшується.

Хімічне прищеплення компонентів напів-ВПС за відсутності координаційне здатних модифікаторів є малоімовірним згідно з аналізом, проведеним на модельній системі одночасно сформованих лінійного ПУ та лінійного ПММА, взятих у співвідношенні 50/50. Така оцінка узгоджується також із результатами [12]. Тому відмінність кривих ТГА напів-ВПС від кривих ТГА суміші, аналогічної за хімічним складом, може бути пов'язана з відмінностями у морфології (структурі) досліджуваних зразків.

Введення хелатів тривалентних металів у напів-ВПС супроводжується покращенням розділення I і II стадій на кривих ДТГ за рахунок появи області рівномірної втрати ваги між цими стадіями. Температурний інтервал області постійної швидкості втрати ваги суттєво залежить від йону металу (Cr, Co чи Fe) та корелює з кількістю введеного хелату для кожного із розглянутих йонів (див. табл.).

Розширення області між I та II стадіями втрати ваги відбувається головним чином за рахунок зниження характерної температури I стадії. Одночасно майже вдвічі знижується втрата ваги на цій стадії при збільшенні вмісту сполуки металу від 3 % ваг. до 5 % ваг. для всіх досліджених йонів металів.

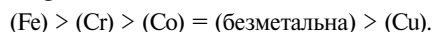
З дослідження впливу зміни йона металу координативної сполуки на термоокислювальну деструкцію модельних сумішей видно, що у присутності  $\text{Co}(\text{acac})_3$  гравіметричні й температурні характеристики процесу лишаються незмінними у порівнянні з безметальною сумішшю. Введення сполук заліза та хрому дещо прискорює деструкцію суміші в області температур, характерній для розкладу ПММА. Слід зауважити, що введення металоорганічних сполук може мати і протилежний вплив: так, введення хелату міді уповільнює процес деструкції суміші в області

Таблиця. Термічні характеристики напів-ВПС

| Система                                  | I стадія       |                        |                              | II стадія      |                        |                              | III стадія     |                        | Область рівномірної втрати ваги, °С | Коксовий залишок, % |
|--|----------------|------------------------|------------------------------|----------------|------------------------|------------------------------|----------------|------------------------|-------------------------------------|---------------------|
|  | Втрата ваги, % | T <sub>макс</sub> , °С | E <sub>аст</sub> , ккал/моль | Втрата ваги, % | T <sub>макс</sub> , °С | E <sub>аст</sub> , ккал/моль | Втрата ваги, % | T <sub>макс</sub> , °С |                                     |                     |
| ПУ                                       | 22,0           | 265<br>330             | 28<br>98                     | 72,0           | 420                    | 45                           | 91,0           | 510                    | –                                   | 2,5                 |
| ПММА                                     | 10,0           | 280                    |                              | 52,0           | 360                    |                              | –              | –                      | –                                   | 0                   |
| ПУ+ПММА                                  | 14,0<br>25,0   | 265<br>320             |                              | 34,0<br>63,0   | 355<br>410             | –                            | 91,0           | 480                    | –                                   | 0                   |
| Напів-ВПС                                | 25,0           | 330                    | 59,6                         | 62,0           | 410                    | 99                           | 87,5           | 500                    | –                                   | 4,2                 |
| Напів-ВПС<br>+Co(acac) <sub>3</sub> 3 %  | 22,5           | 320                    | 90                           | 78,0           | 410                    | 86                           | 90,6           | 490                    | 10                                  | 0                   |
| Напів-ВПС<br>+Co(acac) <sub>3</sub> 5 %  | 10,0           | 190                    | 33                           | 67,0           | 400                    | 86                           | 86,2           | 470                    | 140                                 | 6,0                 |
| ПУ+ПММА+<br>Co(acac) <sub>3</sub> 5 %    | 4,0<br>19,0    | 210<br>330             |                              | 37,5<br>75,0   | 370<br>405             | –                            | 91,0           | 490                    | –                                   | 1,5                 |
| Напів-ВПС<br>+Cr(acac) <sub>3</sub> 3 %  | 23,8           | 320                    | 55                           | 65,6           | 410                    | 88                           | 93,1           | 490                    | 55                                  | 0                   |
| Напів-ВПС<br>+Cr(acac) <sub>3</sub> 5 %  | 18,8           | 315                    |                              | 67,0           | 410                    |                              | 93,0           | 495                    | 80                                  | 1,5                 |
| Напів-ВПС<br>+Fe(acac) <sub>3</sub> 3 %  | 24,4           | 300                    | 62                           | 62,7           | 405                    | 83                           | 90,6           | 490                    | 30                                  | 3,0                 |
| Напів-ВПС +<br>Fe(acac) <sub>3</sub> 5 % | 12,5           | 300                    | 35                           | 59,0           | 405                    | 85                           | 87,5           | 495                    | 55                                  | 4,5                 |

температур, характерній для ПУ. Останнє узгоджується з даними [13].

За інтенсивністю термоокислювальної деструкції розглянуті системи можуть бути розташовані в ряд:



У загальному випадку максимальні температурні зміни при деструкції модельних сумішей з різними модифікаторами становлять 10-15 °С, а зміни падіння ваги не перевищують 5 %. Це забезпечується каталітичним впливом хелатних модифікаторів при дослідженні термоокислювальної деструкції напів-ВПС.

Одержані полімери досліджували також методом ЕПР з використанням парамагнітних зондів різної природи. Методику введення зондів та способи розрахунків параметрів обертальної дифузії або комплексоутворення зондів у досліджуваних матрицях описано в [7-9]. Раніше [9] при вивченні цієї ж полімерної системи за допомогою нітроксильного парамагнітного зонда ТЕМПО встановлено, що для напів-ВПС у присутності етилацетоацетату міді факт зникнення переходу на температурній залежності часу кореляції обертання ТЕМПО трактувався як свідчення поліпшення сумісності компонентів напів-ВПС за рахунок утворення в системі різнолігандних макрокомплексів між хелатом міді й компонентами полімерної системи.

Модифікування напів-ВПС ацетилацетонатами тривалентних металів також супроводжується збільшенням монотонності температурної залежності часу кореляції  $\tau$  нітроксильного зонда, причому зі збільшенням кількості модифікатора збільшується монотонність ходу кривих  $\tau$  (Т) та лінійність зміни коефіцієнта обертальної дифузії з температурою (рис. 3, а та 4, а).

Цікавим є той факт, що вплив кількості введеного модифікатора залежно від природи іона металу (Cr, Co або Fe) є подібним як для кривих ТГА, так і для кривих  $\tau$  (Т).

Справді, криві ДТГ напів-ВПС - 0 % Co та напів-ВПС - 3 % Co різняться мало (рис. 3, б криві 1 і 2), те саме можна сказати і про відповідні залежності  $\tau$  (Т) (рис. 3, а криві 1 і 2). Введення в систему 5 % Co(асас), супроводжується різкими

змінами як у кривій ДТГ (рис. 3, б крива 3), так і в залежності  $\tau$  (Т) (рис. 3, а крива 3).

У випадку модифікування системи ацетилацетонатом хрому уже при введенні 3 % модифікатора спостерігаються помітні відмінності кривих ДТГ для напів-ВПС (0 % Cr) та напів-ВПС (3 % Cr) (рис. 4, а криві 1 і 2), а також відповідних  $\tau$  (Т) (рис. 4, б криві 1 і 2). Збільшення кількості модифікатора до 5 % приводить до подальших незначних змін у характері кривої ДТГ (рис. 4, а крива 3) та залежності  $\tau$  (Т) (рис. 4, б крива 3) у порівнянні з безметальною напів-ВПС. Аналогічну подібність можна спостерігати і для напів-ВПС, модифікованих ацетилацетонатом заліза.

Спираючись на отримані результати та висловлені припущення, можна запропонувати таку картину структурування досліджуваних напів-ВПС. Мікрофазове розшарування ПУ та ПММА в безметальній напів-ВПС є штучно загальмованим внаслідок зшивання одного з компонентів. Присутність координаційного модифікатора завдяки утворенню додаткової координаційної сітки ще більше утруднює процес розшарування і суттєво впливає на ступінь його незавершеності. Завдяки здатності хелатів металів утворювати комплекси з обома компонентами [6, 10] напів-ВПС межа розподілу фаз збагачується структурами типу різнолігандних макрокомплексів Згі-металів з переважною зовнішньосферною координацією. Утворення таких структур у значних кількостях може фіксуватися за допомогою ТГА. Крім того, зміна розподілу вільного об'єму в матриці напів-ВПС завдяки зміні ступеня незавершеності мікрофазового розшарування підтверджується даними ЕПР.

Таким чином, одержані дані свідчать про необхідність детального вивчення міжмолекулярних взаємодій в системі ПММА - ПУ - Met(diket)<sub>3</sub> з метою виявлення різнолігандних макрокомплексів. Якщо у випадку хелату двовалентного металу у взаємодії з макромолекулами може брати участь іон металу, то у випадку хелатів тривалентних металів відіграватимуть роль тільки зовнішньосферні комплекси. Від успіхів у вирішенні цього питання залежить розуміння природи впливу координаційних модифікаторів на властивості напів-ВПС.

1. Lipatov Yu. S. Polymer Reinforcement. ChemTec Publ.- Toronto, 1995- 385 p.
1. Нестеров А. Е., Лебедев Е. В. Модификация полимеров полимерными добавками // Успехи химии.- 1989.- Т. 58, Вып. 8- С. 1384-1403.
3. Koning C., Van Duin M., Pagnoulle C, Gerome R. Strategic for compatibilization of polymer blends // Progr. Polym. Sci.-1998.-V. 23, Ха 4- P. 707-757.
4. Lipatov Yu. S., Alekseeva T. T., Kosyanchuk L. F., Rosovitsky V. F., Babkina N. V. Effect of compatibilizing compounds

- on the viscoelastic properties of inpenetrating polymer networks // Polymer.- 1999.- V. 40, № 25.- P. 7083-7087.
5. Ohno M., Kumanojani J. Synthesis and physical properties of blends of donor polymers from 2-(dimethylaminobenzyl)-1,3-propanediol and acceptor polymers from 2-(3,5-dinitrobenzyl)-1,3-propanediol: a new phase composed of donor and acceptor polymers // Polymer).- 1979- V. 11, № 12.- P. 947-954.
6. Иржак В. И., Королев Г. В., Соловьев М. Е. Межмолекулярное взаимодействие в полимерах и модель физической сетки // Успехи химии- 1997,- Т. 66.- № 2.- С. 179-200.

7. Козак Н. В., Липатов Ю. С., Низельский Ю. М., Косянчук Л. Ф., Антоненко А. О. Исследование методом парамагнитного зонда строения полиуретанов, сшитых ионами двухвалентных Зд-металлов // Теоретическая и экспериментальная химия.- 2000.-Т. 36.- № 2.- С. 90-94.
8. Липатов Ю. С., Козак Н. В., Низельский Ю. М., Росовицкий В. Ф., Файнерман А. Е., Косянчук Л. Ф., Бабкина Н. В. Влияние соединений металлов на физическое старение полиуретанов // Высокомолекулярные соединения. Сер. А.— 1999.- Т. 41- № 8.- С. 1308-1315.
9. Козак Н. В., Насвіт Я. О., Шзельський Ю. М. Динаміка обертання ТЕМПО у напівпроникних полімерних сітках, синтезованих в присутності етилацетоацетату міді // Фізика конденсованих високомолекулярних систем.- 2000.- № 8.- С. 46-48.
10. Низельский Ю. Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. К.: Наук, думка, 1983.- 127 с.
11. Broido A. A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data // J. Polym. Sci. Part A-1969.- V. 7-№2.- P. 1761-1773.
12. Meyer G. C. Thye influence of stannous octanolate on the polymerization of acrylic compounds // Macromolecular Chemistry Rapid Comm.- 1982- V. 1.- P. 221-225.
13. Низельский Ю. Н., Ищенко С. С., Закупная К. В. Исследование влияния β-дикетонатов меди на термическую устойчивость полиуретанов // Украинский химический журнал- 1983.- Т. 49.- № 1.- С. 81-84.
14. Harwey R. D., Schlick S. Study of morphology in interpenetrating polymer networks using paramagnetic spin probes // Polymer- 1989- V. 30, Jan.- P. 11-19.
15. Veksli Z., Andreis M., Rakvin B. ESR spectroscopy for the study of polymer heterogeneity // Progress. Polym. Sci- 2000- V. 25, № 7.- P. 949-986.
16. Sestak Ja. Thermophysical properties of solids. Their measurements and theoretical thermal analysis.- Academia, Prague, 1984.-210p.

N. Kozak, Yu. Nizelskii, H. Nesterenko

## EFFECT OF THE TRIVALENT Sd-METAL CHELATES ON THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF THE SEMI-IPNs

*Thermooxidative degradation was investigated of metal organic compounds modified semi-IPNs. Those metal organic compounds being able to form complex with each of the semi-IPN component. It was shown that introduction of the trivalent metal chelate in semi-IPN matrix is accompanied with appearance of the additional stage of regular weight loss on TGA curves. Value of temperature interval of the regular weight loss stage correlates with introduced metal compound quantity. The similarity was found in observed changes of thermooxidative destruction process and of changes in paramagnetic probe rotational diffusion depending on metal ion used (Cr, Co or Fe) and introduced modifier content.*