

## ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ СВОБОДНОГО И ПРИВИТОГО К НЕМУ ПОЛИСТИРОЛА

© *Б.М. Гинзбург, А.О. Поздняков, В.Н. Згонник,  
О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков,  
Е.Ю. Меленевская, Л.В. Виноградова*

Прививка полимерных цепей к фуллеренам (ФЛ) расширяет возможность получения фуллереносодержащих композиционных материалов различного назначения. Эта перспектива определяется так называемым "эффектом солиubilization", известным для блок-сополимеров и заключающимся в том, что нерастворимый блок вводится в раствор за счет растворимости другого блока достаточно большой молекулярной массы. Можно предположить по аналогии, что селективные растворители для полимеров, прививаемых к ФЛ, а также расплавы самих полимеров могут служить растворителями для ФЛ с соответствующими привитыми полимерными цепями. Получаемые из таких растворов композиционные системы будут определяться двумя особенностями: ФЛ в них диспергируются до молекулярного уровня и связываются с матрицей сильными ковалентными связями.

С научной точки зрения представляется интересным выяснить влияние химического соединения ФЛ с полимерной цепочкой на прочность химических связей в последней. С практической точки зрения для ФЛ-содержащих композиционных материалов представляется важным вопрос, как влияют ФЛ (в связанном и свободном состояниях) на такую важную характеристику материалов, как термостойкость. В данном сообщении представлены первые результаты изучения этих вопросов с помощью времяпролетного масс-спектрометра (ВПМС), сочетающегося с термодесорбционной техникой [1].

Фуллерен  $C_{60}$  экстрагировали из фуллереновой сажи, синтезированной в дуговом разряде [2]. После экстракции [3] содержание  $C_{60}$  в продукте составляло 96–98%. Путем взаимодействия ФЛ с полистириллитием заданной молекулярной массы синтезировали ФЛ с привитым к нему ПС. Продукт синтеза контролировали методами адсорбционной ТСХ и микроколоночной ГПХ. Детали синтеза и анализа полученных продуктов описаны ранее [4,5]. Согласно этому анализу основной продукт, использованный в данной работе, представлял собой фуллерен  $C_{60}$  с привитыми к нему

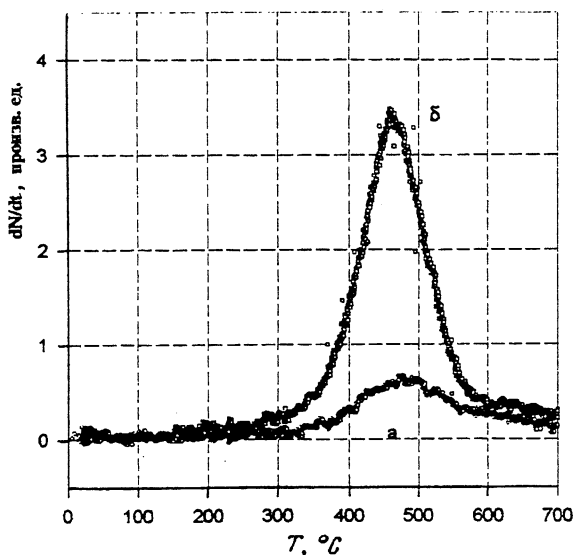


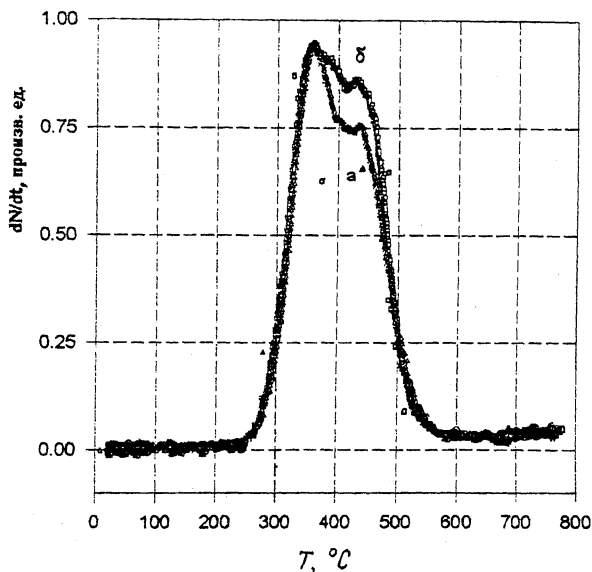
Рис. 1. Температурная зависимость скорости  $dN/dt$  выделения осколков с массой мономерного звена 104: а — полистирол с  $M_n = 1400$ ; б — тот же полистирол с добавкой фуллерена (молекулярное соотношение  $\cong 1 : 1$ ).

шестью лучами ПС). В качестве примеси продукт реакции содержал до 15% несвязанного ПС и молекул ФЛ с одной привитой цепочкой ПС. Для контрольных экспериментов использовали также чистые атактические ПС с молекулярной массой  $M_n = 1400$  и 300 000.

Для всех исследуемых препаратов получали разбавленные (0.01–0.1 мас.%) растворы в толуоле. С помощью калиброванного микрошприца растворы наносили на подложку-нагреватель из Ni. Для изучения смеси несвязанных ФЛ и ПС на подложку сначала наносили раствор ПС и в него сразу добавляли раствор ФЛ. Объем наносимых растворов выбирался так, что отношение числа молекул ФЛ к числу мономерных звеньев ПС в смешанных пробах было постоянным. При изучении смешанных проб в камеру ВПМС одновременно вводилась проба с таким же количеством чистого ПС — для более корректного учета возможных колебаний условий эксперимента. В среднем проводилось 12 экспериментов для одной и той же пробы. После испарения растворителя получались пленки препаратов толщиной  $\sim 10$  нм. Их нагревали в вакууме ( $10^{-4}$  Па) со скоростью 10 К/с.

В качестве основного параметра, по которому судили о термостойкости системы, выбрали скорость  $dN/dt$  выделения осколков с массой мономерного звена 104 — практически единственного продукта термодеструкции тонких пле-

нок ПС [1,6,7]. Кривая *a* (рис. 1) — температурная зависимость  $dN/dt$  (в произв. ед.) для пленки ПС ( $M_n = 1400$ ). Начало выхода мономера наблюдается при  $T_0 \approx 325^\circ\text{C}$ , а максимум — при  $T_m \approx 480^\circ\text{C}$ . Кривая *b* на рис. 1 — аналогичная зависимость для того же ПС с добавкой несвязанного  $\text{C}_{60}$  (при соотношении числа молекул ФЛ к числу макромолекул ПС порядка 1:1). Видно, что выделение мономера начинается при той же температуре,  $T_m$  слегка уменьшается ( $\approx 460^\circ\text{C}$ ), а интенсивность пика возрастает в 3–5 раз. Прямой количественный анализ показал, что только 10% массы всего ПС выделяется в виде мономерных осколков в отсутствие ФЛ. По-видимому, основная часть пробы испаряется (примерно при тех же температурах, что и температуры, при которых происходит термодеструкция) в виде целых макромолекул. Однако в присутствии ФЛ макромолекулы удерживаются в пробе до  $T_0$ . Для контроля сделанного предположения аналогичные опыты были проведены с высокомолекулярным ПС. В этом случае характер температурных зависимостей  $dN/dt$  такой же, как и для низкомолекулярного ПС, однако отсутствует эффект “возрастания” пика мономерного звена при добавлении ФЛ. Более того, практически соблюдается количественный баланс между массой пробы и массой выделившегося мономера. Например, при нанесении пробы, содержащей  $1.7 \cdot 10^{16}$  мономерных звеньев,



**Рис. 2.** Температурная зависимость скорости  $dN/dt$  выделения осколков с массой мономерного звена 104: *a* — продукт прививки ПС к фуллерену (основная масса — ФЛ с 6 привитыми лучами ПС с  $M_n = 1400$ ); *b* — тот же продукт с добавкой фуллерена.

в летучих продуктах регистрируется  $1.2 \cdot 10^{16}$  мономерных звеньев.

Таким образом, в случае низкомолекулярных ПС их взаимодействие с ФЛ способствует удержанию сравнительно небольших ( $\approx 14$  звеньев) цепей ПС в пробе. Однако несмотря на это взаимодействие, температура наибольшей интенсивности процесса деструкции  $T_m$  слегка понижается.

Рис. 2 отражает термодеструкцию продукта синетза ФЛ с привитыми цепями ПС. Наличие на кривых двух пиков свидетельствует о сложном составе продукта. Высокотемпературный пик, по-видимому, следует приписать термодеструкции несвязанного ПС. Об этом свидетельствует не только его температурное положение, но и эффект возрастания интенсивности при добавлении ФЛ (сравни кривые *a* и *b*). Низкотемпературный пик не подвержен влиянию добавок ФЛ, и его следует приписать ПС, привитому к ФЛ. При этом следует отметить сильное влияние прививки на термостойкость ПС — значение  $T_0$  снижается до  $\sim 250^\circ\text{C}$ , а  $T_m$  — до  $360^\circ\text{C}$ . По-видимому, прививка приводит к перераспределению электронной плотности в цепях ПС и возникновению в них ослабленных связей. К такому же выводу приводит оценка энергии активации термодеструкции ПС, привитого к ФЛ, и несвязанного ПС. Если в первом случае она составляет  $\sim 29$  ккал/моль, то во втором —  $\sim 55$  ккал/моль. Первая цифра хорошо согласуется с данными, полученными ранее для ПС с наличием связей, ослабленных другим способом [8,9]. Вторая цифра также хорошо согласуется с литературными данными для обычных ПС в блоке [8,9].

Данная работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы “Фуллерены и атомные кластеры”.

### Список литературы

- [1] Поздняков О.Ф., Регель В.Р., Редков Б.П., Шалимов В.В. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2494.
- [2] Afanas'ev D.V., Bogdanov A.A., Dyuzhev S.A., Kruglikov A.A. // Abstracts of invited lectures and contributed papers. The 2-nd international workshop in Russia: “Fullerenes and atomic clusters”. IWFAC-95. 1995, June 19–24. St.-Petersburg: Russia. 1995. P. 49.
- [3] Всероссийская научно-техническая программа “Фуллерены и атомные кластеры”. Указатель проектов. С.-Петербург: Фонд интеллектуального сотрудничества, 1994. В. 1. С. 13.
- [4] Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1996 (в печати).
- [5] Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Быкова Е.Н., Киппер А.И., Новоселова А.В., Терентьева И.В., Кленник С.И. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1996 (в печати).
- [6] McNeil C., Mohammed M.A.J. // European Polymer J. 1972. V. 8. P. 975.

- [7] Knight G. // J. Polym. Sci. Ser. B. 1967. V. 5. P. 855.  
[8] Cameron G.G., MacCallum J.R. // J. Molecular Sci. 1967. V. 2. P. 327.  
[9] Амелин А.В., Глаголева Ю.А., Подольский А.Ф., Поздняков О.Ф.,  
Резель В.Р., Санфирова Т.П. // Физика твердого тела. 1971. Т. 13.  
№ 9. С. 2726.

Институт проблем  
машиноведения РАН  
Институт  
высокомолекулярных  
соединений РАН  
Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе РАН  
С.-Петербург

Поступило в Редакцию  
17 ноября 1995 г.