

05;10;12

Масс-спектрометрическое исследование термостойкости полиметилметакрилата в присутствии фуллерена C₆₀

© Л.А. Шибает, Т.А. Антонова, Л.В. Виноградова,
Б.М. Гинзбург, В.Н. Згонник, Е.Ю. Меленевская

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург
Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

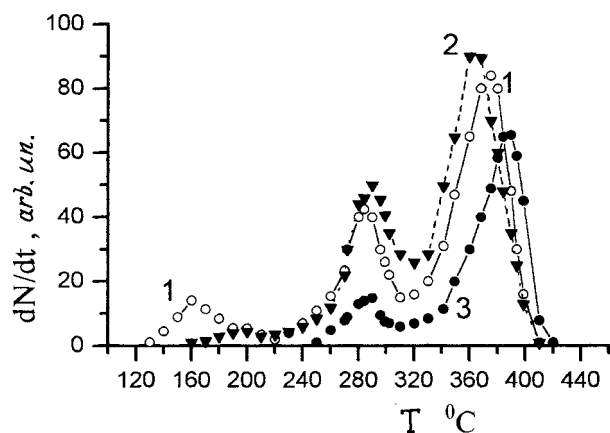
Поступило в Редакцию 3 апреля 1997 г.

С помощью масс-спектрометрического термического анализа исследована термодеструкция полиметилметакрилата, синтезированного методом свободно-радикальной полимеризации, в смеси с фуллереном C₆₀. Присутствие C₆₀ подавляет две первые, низкотемпературные стадии термодеструкции полиметилметакрилата и тем самым увеличивает его термостойкость.

Термостойкость является одной из важнейших технических характеристик полимеров. В предыдущей работе [1] было показано, что в присутствии фуллерена C₆₀ термостойкость полистирола значительно снижается. При этом термостойкость характеризовали температурами начала и наибольшей скорости термодеструкции полимера или его механической смеси с C₆₀, нагреваемых с постоянной скоростью; указанные температуры определяли методом масс-спектрометрии по выделению мономера.

В данной работе показано, что в случае полиметилметакрилата, синтезированного методом свободно-радикальной полимеризации, фуллерен C₆₀ может подавлять деполимеризацию в области относительно низких температур и тем самым оказывать стабилизирующее действие, улучшая термостойкость полимера.

Указанный полиметилметакрилат был выбран в качестве объекта исследования по ряду причин. Во-первых, в газообразных продуктах его термодеструкции основную массу (более 92 %) составляет мономер, что значительно упрощает анализ и интерпретацию результатов исследования; во-вторых, механизмы его полимеризации и соответствующая молекулярная структура сравнительно хорошо изучены [2–7]. Эта струк-



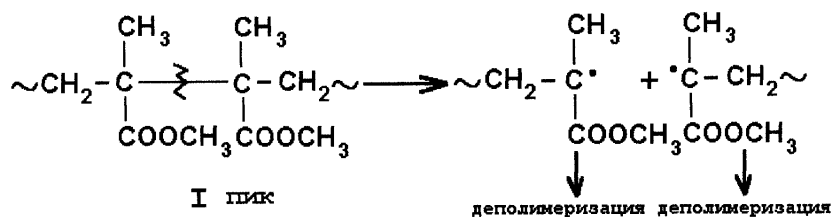
Зависимость скорости выхода мономера dN/dt (в произв. ед.) от температуры: 1 — исходный полиметилметакрилат; 2 — антраценсодержащий полиметилметакрилат (одно антраценсодержащее звено на 880 обычных звеньев); 3 — смесь полиметилметакрилата с C_{60} (в весовом соотношении 9:1).

тура (в отличие от полиметилметакрилата, синтезируемого методом анионной полимеризации) содержит повторяющиеся звенья различной конфигурации, в том числе с ослабленными С–С связями, которые можно назвать "дефектными". Поэтому изменения характера термодеструкции полиметилметакрилата в присутствии C_{60} могут служить для получения информации о свойствах самого C_{60} и оценки его роли не только в "валовой" термодеструкции, но и в некоторых тонких деталях ее механизмов, связанных с наличием указанных "дефектов".

Для анализа продуктов термодеструкции был использован метод масс-спектрометрического термического анализа [8]. Образцы, находящиеся в вакууме (10^2 – 10^{-3} Па), нагревали со скоростью 5°min и одновременно регистрировали различные газообразные продукты их термодеструкции на масс-спектрометре МХ-1320. Чтобы по возможности нивелировать процесс фрагментации продуктов термодеструкции под действием электронного удара, их ионизацию проводили пучком электронов низкой энергии (18 эВ).

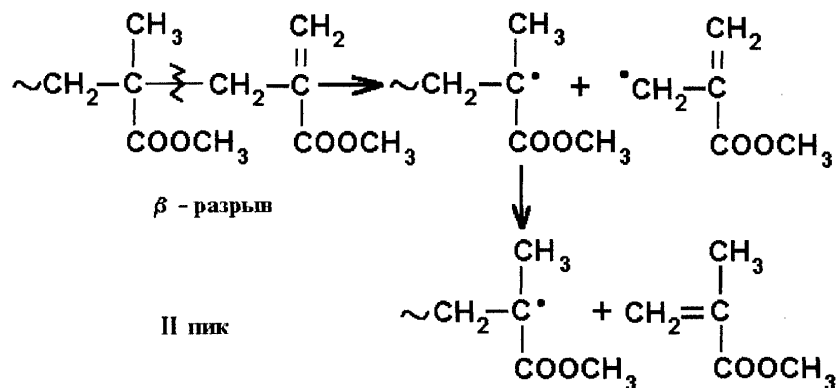
Методом масс-спектрометрического термического анализа нами были получены результаты, которые довольно точно передают картину термо-

деструкции полиметилметакрилата, наблюдавшуюся ранее [2,3] с помощью термогравиметрии. На рисунке (кривая 1) приведена кривая выхода мономера (с молекулярной массой 100) в зависимости от температуры при нагревании чистого полиметилметакрилата. На термограмме можно выделить по крайней мере 3 пика с температурами максимального выхода $T_{max} = 160, 280$ и 375°C . В соответствии с работами [2,3] первый пик относится к образованию мономера в результате разрыва "дефектных" связей типа "голова к голове" и деполимеризации образовавшихся макрорадикалов:



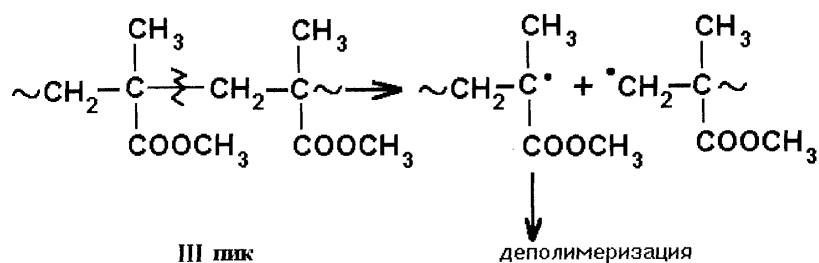
Энергия подобных связей примерно на 20 kkal/mol меньше, чем энергия обычных С-С связей в основной цепи (62–65 kkal/mol) [9], разрыву которых отвечает наиболее интенсивный пик с $T_{max} = 375^\circ\text{C}$.

Второй пик с $T_{max} = 280^\circ\text{C}$ относят к образованию мономера из макрорадикала, образующегося посл разрыва β -связи при конечном звене, содержащем неопределенную связь:



Энергия разрыва β -связи примерно на 10 kkal/mol меньше энергии C–C связи в основной цепи [9].

Третий пик по температурным характеристикам совпадает с пиком, который при термодеструкции дает полиметилметакрилат, полученный анионной полимеризацией и, следовательно, не имеющий слабых связей:



Нами было обнаружено, что такие полициклические структуры, как антрацен, могут подавлять цепные радикальные процессы разложения полимеров, в том числе и полиметилметакрилата. На рисунке (кривая 2) приведена зависимость выхода мономера при деструкции полиметилметакрилата, в котором на 880 обычных звеньев мономера приходится одно антраценсодержащее звено. Видно, что даже в указанной малой концентрации антраценсодержащие звенья оказывают некоторое ингибирующее действие, выражающееся в уменьшении первого пика и некотором сдвиге его максимума в сторону высоких температур.

Было сделано предположение, что благодаря высокой реакционной способности фуллерен C_{60} также может ингибировать процесс термодеструкции полиметилметакрилата. Для исследования были приготовлены гомогенные образцы из смеси растворов полиметилметакрилата и C_{60} в общем растворителе (толуоле). Как видно из термограммы (см. рисунок, кривая 3), фуллерен C_{60} полностью подавляет низкотемпературную термодеструкцию, что выражается в отсутствии первого пика, снижает количество мономера, выходящего во втором пике, и сдвигает третий пик в область высоких температур на 10–15°. Исчезновение первого пика означает, что при температуре 160–200°C разрыв связей в звеньях, находящихся в положении "голова к голове", не ведет к деполимеризации образующихся радикалов, а, по-видимому, приводит к быстрой реакции макрорадикала с двойной связью фуллерена, в результате чего

образуется ковалентная связь между углеродом фуллерена и полимерной цепью полиметилметакрилата, энергия разрыва которой по крайней мере не менее 65 kkal/mol.

Что касается снижения интенсивности второго пика в области 240–290°C, то возможно аналогичное объяснение. Благодаря более высокой температуре (по сравнению с 1-м пиком) некоторое количество радикалов, образовавшихся после разрыва β -связи, успевает деполимеризоваться, а остальные дают ковалентные связи с фуллереном C₆₀, энергия которых не ниже энергии C–C связи в основной полимерной цепи. Аналогичное объяснение было дано подавлению первого и менее эффективному подавлению второго пика термодеструкции полиметилметакрилата в присутствии кислорода [3].

Высокая прочность связи C₆₀-полиметилметакрилат может быть объяснена с позиций взаимодействия общей π -электронной системы молекулы фуллерена с n -электронами функциональных групп мономерных звеньев цепи полиметилметакрилата.

Таким образом, в отличие от смесей с полистиролом в случае термодеструкции полиметилметакрилата, синтезированного методом свободно-радикальной полимеризации, присутствие фуллерена C₆₀ подавляет термодеструкционные процессы, приводя к снижению интенсивности низкотемпературных пиков на масс-термограммах вплоть до их полного исчезновения, а также к смещению основного, высокотемпературного пика в сторону высоких температур.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект "Трибол").

Список литературы

- [1] Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 4. С. 73–77.
- [2] Hirata T., Kashiwagi T., Brown J. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. N 7. P. 1410–1418.
- [3] Kashiwagi T., Inaba A., Brown J.E. et al. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. N 8. P. 2160–2168.
- [4] Kashiwagi T., Inaba A., Hamins A. // *Polymer Degrad. and Stab.* 1989. V. 26. N 2. P. 161–184.
- [5] Manring L.E. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. N 1. 528–533.
- [6] Manring L.E. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. N 6. P. 2673–2677.

- [7] *Manring L.E., Sogan D.G., Cohen G.M.* // *Macromolecules*. 1989. V. 22. N 12. P. 4652–4654.
- [8] *Шибает Л.А., Антонова Т.А., Федорова Л.А.* и др. // *Высокомолек. соедин.* Сер. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1874–1880.
- [9] *Mito J.* // *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers* / Ed. by H.H. G. Jellinek. N.Y.: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. P. 247–294.