

05

Исследование влияния C_{60} на термоокислительную деструкцию свободнорадикального полиметилметакрилата методами термогравиметрии и калориметрии

© Б.М. Гинзбург, В.Л. Уголков, Л.А. Шибаетов, В.П. Булатов

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург

Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 18 апреля 2001 г.

Исследовано влияние фуллера C_{60} на процесс термоокислительной деструкции свободнорадикального полиметилметакрилата. Выделяется три стадии процесса.

Ранее методом дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) исследовалось влияние слабых связей на термическую деструкцию свободнорадикального полиметилметакрилата (ПММА) [1]. При нагревании в среде N_2 было обнаружено 3 пика (рис. 1, *a*, кривая 1): пик I вблизи $\sim 165^\circ C$ был отнесен к деструкции, инициированной дефектами цепи типа "голова-к-голове" (Н-Н-связей), пик II ($\sim 270^\circ C$) — к деструкции, вызываемой ненасыщенными группами на концах цепей, а наиболее интенсивный пик III ($\sim 360^\circ C$) — к деструкции основных цепей по закону случая. Затем методом масс-спектрометрического термического анализа (МТА) исследовалось влияние C_{60} на процессы термодеструкции свободнорадикального ПММА [2]. Для чистого ПММА были получены те же три пика, примерно при тех же значениях температуры (рис. 1, *b*, кривая 1). После введения небольших количеств C_{60} пик I исчезал, а пик II заметно уменьшался по интенсивности (рис. 1, *b*, кривая 2), откуда был сделан вывод, что фуллерен C_{60} играет роль "ловушки" свободных радикалов, образующихся при деструкции в области пиков I и II. В то же время происходило увеличение интенсивности пика III и его смещение в сторону высоких температур на $\sim 15^\circ$. Значит, при термической деструкции свободнорадикального ПММА фуллерен

играет роль ингибитора деструкции в области как низких, так и высоких температур.

Отметим обстоятельство, на которое раньше не обращалось внимания. Ширина пиков I, II, связанных с разрушением слабых связей по совершенно определенному механизму, была заметно меньше ширины пиков III, определяемых разрушением внутримолекулярных связей по закону случая. Введение фуллерена также приводило к сужению пиков МТА (рис. 1, *b*): по-видимому, спектр путей деструкции становится более узким и во многом определяется присоединенными к C_{60} продуктами деструкции ПММА. Численная оценка соотношения числа молекул C_{60} и образующихся радикалов ПММА показывает, что в единице массы образца содержится примерно равное количество молекул ПММА (исследованной молекулярной массы) и молекул C_{60} при его 1%-ной концентрации. Поскольку каждая молекула C_{60} может присоединить по крайней мере до 6 радикалов, то количества введенного C_{60} было вполне достаточно, чтобы присоединить все образующиеся радикалы. Однако реально это не так. Оценки относительной площади под пиками МТА до введения C_{60} (рис. 1) дали значения $S_I = 0.10$, $S_{II} = 0.30$ и $S_{III} = 0.60$, согласующиеся с данными ДТГ [1]. Значит, доля продуктов деструкции при разрушении слабых связей составляет ~ 0.40 . Аналогичные данные после введения C_{60} позволили оценить долю молекул ПММА, "захваченных" фуллереном: $S_{Fu} = S_I + (S_{II} - S'_{II})$, где S'_{II} — доля пика II после введения C_{60} . Оказалось, что $S_{Fu} \approx 0.20$. Это означает, что только $\sim 20\%$ молекул C_{60} захватывают по 2 радикала ПММА, образующихся при разрыве цепей, или 40% молекул C_{60} захватывает по одному радикалу. По-видимому, истинная доля связанных молекул C_{60} ближе к 20%, так как при разрыве цепи ПММА образующиеся концы радикалов локализованы практически в одном месте, и если там оказывается молекула C_{60} , то она оба радикала и присоединяет. Остальные $\sim 80\%$ C_{60} остаются свободными. Полученный результат имеет важное значение для интерпретации экспериментальных данных. Он означает, что в системе образуется, по крайней мере, два различных типа молекул C_{60} — связанных и не связанных с ПММА.

Не меньший интерес, особенно в прикладном аспекте, представляет термоокислительная деструкция ПММА на воздухе. В присутствии кислорода, как и в случае C_{60} , полностью исчезает пик I (рис. 1, *a*, кривая 2) и появляется новый интенсивный пик D вблизи 300°C между

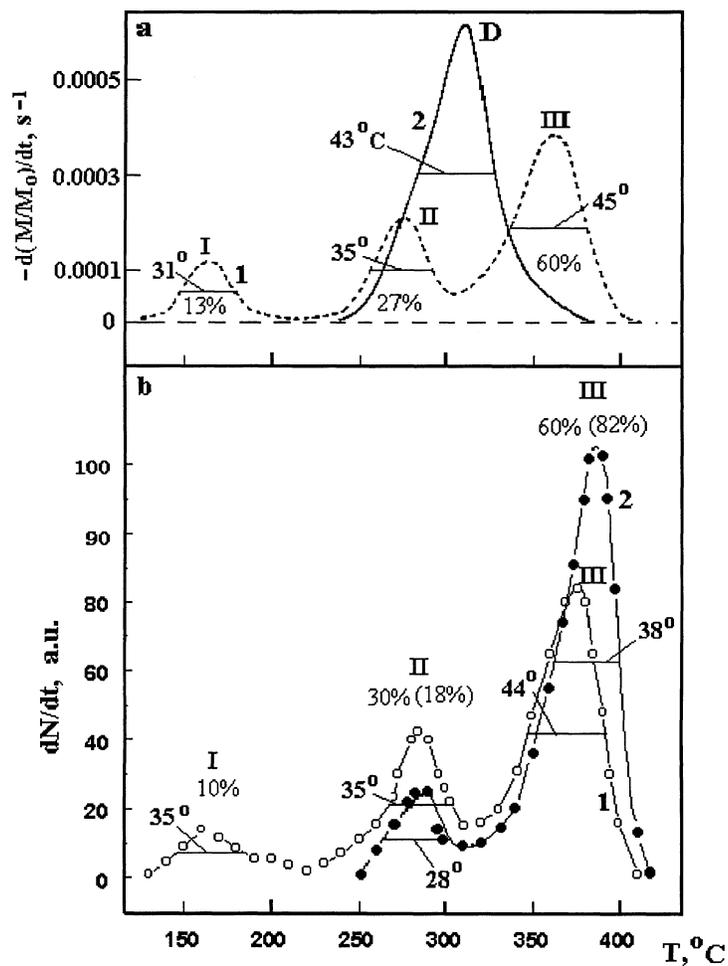


Рис. 1. Температурные зависимости выхода продуктов термодеструкции свободнорадикального ПММА [1]. Около пиков указаны значения их относительной площади (в скобках — после введения C_{60}) и значения полуширины: *a* — метод дифференциальной термогравиметрии, скорость потерь массы $d(\Delta M/M_0)/dt$: 1 — нагревание в среде N_2 ; 2 — в воздухе. *b* — метод масс-спектрометрического термического анализа в вакууме, скорость выхода мономера dN/dt [2]: 1 — из чистого ПММА; 2 — из смеси ПММА с C_{60} .

пиками II и III [1]. Таким образом, в отличие от C_{60} кислород играет двойную роль в термодеструкции: он увеличивает стабильность системы в области низких температур и уменьшает ее в области высоких [1].

Естественно полагать, что проявления деструкции цепей, наблюдаемые методами ДТГ и МТА, могут сопровождаться тепловыми эффектами. В частности, термоокислительная деструкция, происходящая в открытой системе, должна представлять собой, по крайней мере, три процесса: эндотермический процесс разрушения цепей; экзотермический процесс окисления цепей и продуктов термодеструкции; эндотермический процесс сублимации или испарения продуктов деструкции. Цель данной работы — изучение влияния C_{60} на процесс термоокислительной деструкции свободнорадикального ПММА с одновременным применением методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве материалов для получения образцов использовались фуллерен C_{60} с чистотой 99.7% и порошок свободнорадикального ПММА с молекулярной массой $8.5 \cdot 10^4$. Фуллерен C_{60} и ПММА раздельно растворяли в толуоле, затем растворы сливали вместе в таких соотношениях, чтобы достичь желаемой концентрации C_{60} в ПММА (1 и 10%). Образцы получали отливкой пленок из растворов. Исследование термического разложения материалов проводили на термическом анализаторе STA 429 Netzsch (Germany) при линейном нагревании на воздухе со скоростью 5 deg/min и одновременной регистрации изменений температуры, массы и тепловых эффектов. Навеска образцов составляла 5 mg.

Для всех C_{60} -содержащих образцов кривая потерь массы в целом располагается на ~ 30 – 60°C выше, чем для чистого ПММА (рис. 2), т. е. и в случае термоокислительной деструкции C_{60} играет стабилизирующую роль. Одновременно получаемые (не показанные на рисунке) термограммы ДТГ показывают сильное сужение пиков (в ~ 1.5 раза) при введении C_{60} в ПММА, что объясняется присоединением радикалов ПММА к C_{60} и сужением набора возможных реакций при последующей деструкции.

На всех термограммах ДСК (рис. 2) наблюдается эндотермический пик, интенсивность которого уменьшается с ростом концентрации C_{60} . Совместно рассмотрение термограмм ТГ и ДСК позволяет предложить следующую схему процесса термоокислительной деструкции, который условно можно разделить на три стадии. На первой стадии — до начала

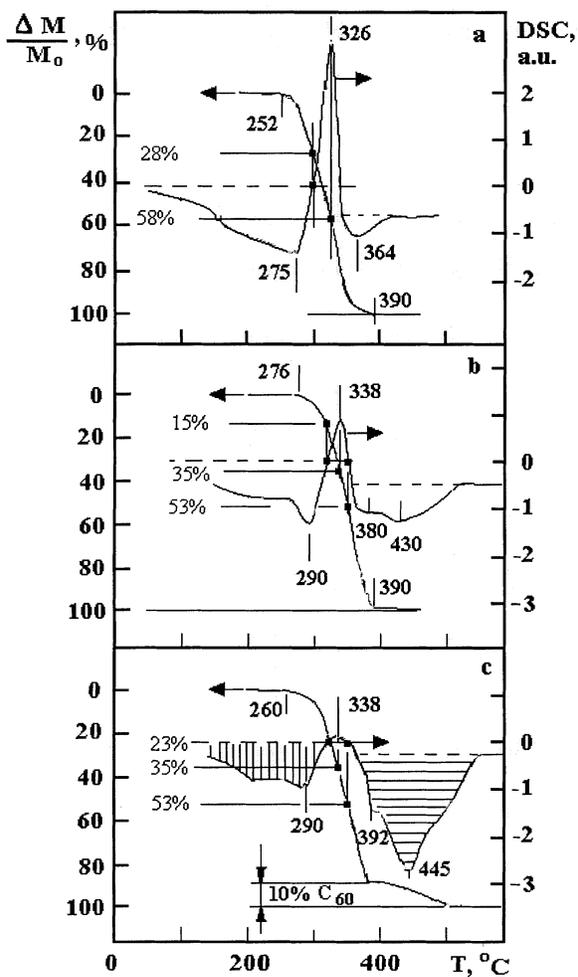


Рис. 2. Результаты исследования термоокислительной деструкции ПММА на воздухе. $\Delta M/M_0$ — относительное уменьшение массы образца, DSC — тепловой поток. Пунктиром показаны базовые линии. Цифры у кривых указывают значения температуры, характеризующие процесс деструкции. *a* — чистый ПММА; *b* — ПММА + 1% C_{60} ; *c* — ПММА + 10% C_{60} .

эндотермы — в случае чистого ПММА происходит окисление продуктов деструкции, образовавшихся в результате разрушения цепей по слабым связям. Поскольку при этом из системы выходит только $\sim 28\%$ исходной массы (заметно меньше $\sim 40\%$ массы, образующейся при термической деструкции в двух первых пиках), то можно предположить, что либо не все продукты деструкции окислились, либо не все из них успели выйти из системы. Тем не менее на этой стадии выделяется наибольшая ($\sim 90\%$) часть тепловой энергии. Введение C_{60} приводит к снижению выхода продуктов деструкции на первой стадии (до $\sim 15\%$ при введении 1% C_{60} и $\sim 23\%$ — при 10% C_{60}). По-видимому, действие C_{60} на процесс термоокислительной деструкции может осуществляться двумя путями. Первый из них связан с присоединением образующихся радикалов ПММА к молекулам C_{60} , т.е. фуллерен, конкурируя с кислородом, частично вытесняет его из реакции с радикалами ПММА и как бы переносит деструкцию образующихся при этом продуктов в область более высоких температур (на третью стадию). Вторым путем влияния C_{60} может быть связан с его непосредственным взаимодействием с кислородом. При этом создается недостаток кислорода для окисления ПММА и происходит выход из системы неокислившихся продуктов термической деструкции ПММА. Возможно, именно этот второй механизм действия C_{60} приводит к тому, что при увеличении концентрации C_{60} до 10% выход продуктов деструкции ПММА на первой стадии несколько увеличивается по сравнению с выходом при 1% -ной концентрации C_{60} . Заметим, что одновременно для 10% -ной концентрации несколько уменьшается температура начала деструкции. Одновременно с введением C_{60} уменьшается количество выделившегося тепла в соответствующей области потерь массы (площадь экзотермических областей соответственно на рис. 2, *b* и *c* уменьшается в 1.2 и 1.5 раза). Это согласуется с тем, что C_{60} препятствует окислению ПММА, вытесняя кислород путем присоединения радикалов ПММА. Для грубой оценки допустим, что на первой стадии при введении C_{60} окисляется $\sim 20\%$ массы полимера. Это составляет половину массы, соответствующей пикам I и II. Другая половина, очевидно, соединилась с фуллереном. Это согласуется с вышеприведенной оценкой доли полимера, захваченного фуллереном, по данным МТА. Подчеркнем, что в большинстве случаев начало экзотермических процессов регистрируется значительно раньше начала потерь массы образца. Таким образом, имеет место латентная деструкция: разрушение цепей ПММА

происходит, но молекулы C_{60} удерживают продукты деструкции от выхода из системы.

На второй стадии (от начала до пика эндотермы) происходит улетучивание продуктов распада с поглощением тепла. Это могут быть как неокислившиеся продукты распада, так и продукты распада цепей или радикалов, окислившихся ранее, а на этой стадии лишь подвергающиеся термической деструкции без дальнейшего окисления. В случае чистого ПММА доля этих продуктов составляет $\sim 30\%$ всей массы образца, а для C_{60} -содержащих образцов составляет $\sim 20\%$ (при $1\% C_{60}$) и $\sim 12\%$ (при $10\% C_{60}$), т.е. и здесь проявляется "удерживающая" роль C_{60} . Из уменьшения интенсивности эндотермического пика с ростом содержания C_{60} следует также, что суммарная теплота разрушения и сублимации продуктов деструкции на этой стадии значительно меньше для C_{60} -содержащих образцов.

На третьей стадии (начиная с максимума эндотермы) в чистом ПММА окисление начинается при $\sim 326^\circ\text{C}$. C_{60} удерживает от окисления соединившуюся с ним часть продуктов до $\sim 338^\circ\text{C}$ (рис. 2, *b, c*), а при их последующей деструкции выделяется больше тепла, чем в случае чистого ПММА. При этом выделение тепла происходит в два этапа — наблюдаются пики при 380 и 430°C (для $1\% C_{60}$) и при 392 и 445°C (для $10\% C_{60}$). Эти пики естественно отнести к окислению фуллерена, так как наблюдающиеся одновременно потери массы с высокой точностью соответствуют введенным в образцы массам C_{60} . Наличие двух пиков на термограммах ДСК согласуется с тем, что имеется два типа молекул C_{60} , связанных и не связанных с цепями ПММА. Образец с $1\% C_{60}$ после эндотермы выделяет тепла в ~ 5 раз больше по сравнению с чистым ПММА. С другой стороны, при 10-кратном увеличении концентрации C_{60} выделяющаяся теплота дополнительно увеличивается лишь в ~ 3.3 раза. Это означает, что не менее половины молекул C_{60} улетучивается без окисления.

Выделение тепла и потери массы при окислительной деструкции чистого C_{60} происходят при температурах более высоких ($\sim 570^\circ\text{C}$), чем для C_{60} , находящегося в матрице ПММА. Очевидно, не только C_{60} влияет на поведение ПММА, но и полимер влияет на термическое поведение C_{60} , что наблюдалось ранее в работах [3,4].

Список литературы

- [1] *Kashiwagi T., Inaba A., Brown J.E. et al. // Macromolecules. 1986. V. 19. N 8. P. 2160–2168.*
- [2] *Шибает Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В. и др. // ПЖТФ. 1997. Т. 23. В. 18. С. 81–86.*
- [3] *Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. и др. // ПЖТФ. 1996. Т. 22. В. 18. С. 57–60.*
- [4] *Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 1. С. 134–136.*