

УДК 541.64:536.4

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ
ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛ-1,4-ФЕНИЛЕНОКСИДА
В ПРИСУТСТВИИ МАЛЫХ ДОБАВОК ФУЛЛЕРНОВ C_{60} И C_{70} ¹

© 2001 г. Л. А. Шибаев*, В. М. Егоров**, В. Н. Згонник*, Т. А. Антонова*,
Л. В. Виноградова*, Е. Ю. Меленевская*, В. А. Берштейн**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 15.03.2000 г.

Принята в печать 12.04.2000 г.

Методами масс-спектрометрического термического анализа и ДСК исследована термодеструкция поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида и его молекулярных смесей с 1–4% фуллерена C_{60} или C_{70} . Показано, что добавка фуллерена сдвигает начало термодеструкции и процесс гомолитического распада полимера с образованием газообразных продуктов к более высоким температурам, повышая тем самым его термостабильность. Ингибирующая способность фуллерена C_{70} выше, чем фуллерена C_{60} .

ВВЕДЕНИЕ

Ранее с помощью масс-спектрометрического термического анализа было обнаружено, что присутствие фуллерена C_{60} может оказывать влияние на процесс термодеструкции гибкоцепных полимеров – ПС [1], ПММА [2], ПЭГ [3], поли-N-винилпирролидона (ПВП) [4]. Такое влияние объясняется донорно-акцепторным взаимодействием π -электронной системы фуллерена с электронами полимерной цепи. Кроме того, фуллерен, являясь электроноакцептором, активен в реакциях со свободными радикалами, образующимися при термораспаде полимеров. Это взаимодействие может быть разнообразным; в частности, фуллерен может снижать или повышать термостабильность полимеров, что зависит как от особенностей получения полимера (свободнорадикальная или анионная полимеризация), так и от способа введения фуллерена (молекулярные смеси, полу-

чаемые в результате совмещения растворов полимеров и фуллерена, или ковалентное связывание молекул фуллерена с полимерной цепью). В последнем случае в термостабильность полимеров может вносить свой вклад эффект изменений в сегментальной динамике, наблюдающийся в гибридных фуллерен-полимерных системах [5, 6].

В настоящей работе исследовано влияние малых добавок фуллерена на термическую стабильность промышленного поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО), который содержит в основной цепи ароматические циклы и обладает меньшей гибкостью цепи по сравнению с упомянутыми ранее полимерами. ПФО получают окислительной поликонденсацией соответствующего 2,6-диметил-4-фенола. Такой полимер имеет более высокую термостабильность по сравнению с указанными гибкоцепными полимерами, поэтому заранее нельзя было предсказать, в какой мере реализуется донорно-акцепторное взаимодействие фуллерена и цепей ПФО и как оно отразится на процессе термодеструкции полимера. Нами исследовано влияние двух фуллеренов – C_{60} и C_{70} на процесс термораспада ПФО. При этом использовали мето-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32643), фонда INTAS (проект 97-1936) и Российской научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред” (направление “Фуллерены и атомные кластеры”).

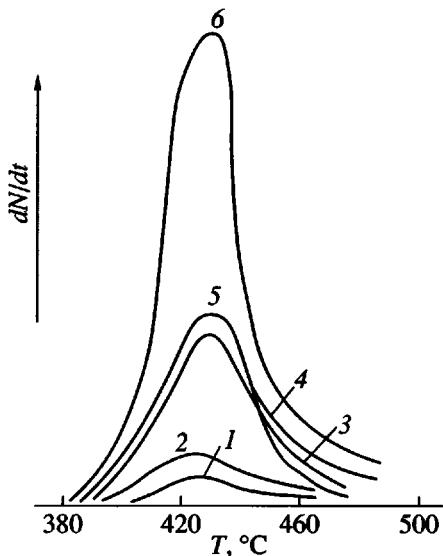


Рис. 1. Кривые выхода летучих продуктов термодеструкции ПФО для $M = 120$ (1), 134 (2), 105 (3), 106 (4), 121 (5) и 136 (6). Скорость нагревания 5 град/мин.

ды МТА и ДСК, т.е. процесс анализировали как по выходу продуктов термодеструкции, так и на его более ранней стадии (по тепловому эффекту).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали исходный ПФО с $M_w = 4350$ (по данным светорассеяния) и его смеси с 1.2 или 4 мас. % фуллеренов C_{60} или C_{70} . Образцы смесей получали из 5%-ного раствора ПФО в толуоле, в котором растворяли также фуллерен. Пленки, отлитые из раствора смеси, высушивали в течение недели при 20°C , а затем выдержкой при 60°C в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. до постоянной массы.

Масс-спектрометрический термический анализ проводили на приборе MX-1320. Образец с массой 0.1–0.2 мг фиксировали с помощью алюминиевой фольги в непосредственной близости от термопары, помещенной внутри термодеструктора, и нагревали в вакууме 10^{-7} мм рт.ст. со скоростью 5 град/мин до 500°C . Масс-спектры летучих продуктов термодеструкции записывали с интервалом в 2 мин.

Тепловые эффекты, сопровождающие термодеструкцию, измеряли на дифференциальном калориметре "DSC-2 Perkin-Elmer". Температурную шкалу калибровали по точкам плавления индия (430 K) и льда (273.1 K), а теплоемкость – по теплоемкости сапфира. Образцы с массой $m = 2\text{ mg}$ помещали в алюминиевые капсулы и нагревали в среде азота в температурном диапазоне 100 – 420°C .

со скоростью $v = 20$ град/мин. В эталонную камеру помещали сапфир. Как известно [7], кривые ДСК могут быть представлены в виде температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ или теплового потока – количества тепла, выделяемого или поглощаемого в единицу времени (dH/dt , где H – энталпия), при постоянной скорости нагревания или охлаждения

$$v = dT/dt$$

$$dH/dt = dT/dt \times dH/dT = vC_p$$

В данных опытах по площади между базовой линией и кривой ДСК регистрировали энергию (изменение энталпии ΔH), выделявшуюся вследствие термодеструкции.

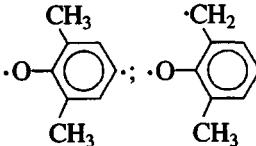
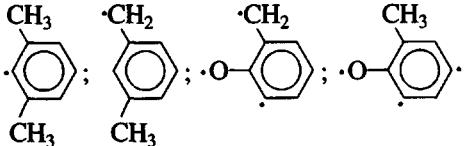
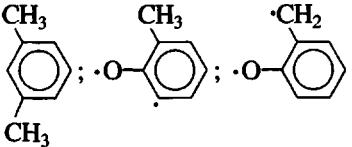
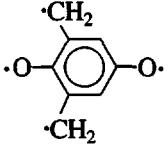
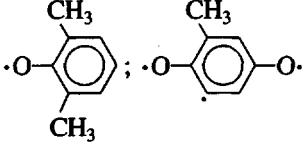
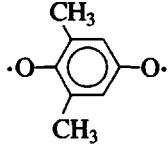
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена масс-термограмма, полученная для чистого ПФО. Основными продуктами его термодеструкции (по мере убывания интенсивности пиков) являются фрагменты полимерной цепи с массой 120, 105, 106, 134, 121 и 136. В таблице приведены относительные вклады в процесс термодеструкции каждого из этих пиков, а также вероятное строение вылетающих ионных фрагментов цепи. Наиболее интенсивным является пик, отвечающий ионам с массой 120, на который приходится более половины количества всех регистрируемых ионов. Соответствующие этим ионам фрагменты полимерной цепи являются результатом ее гомолитического распада и деполимеризации ПФО. Отметим, что массой 120 обладает также ион, имеющий структуру, возникающую в результате одновременного отрыва атома водорода от метильной группы при деполимеризации цепи, что обычно характерно для термодеструкции метилсодержащих ароматических соединений. Около 30% всех вылетающих ионов приходится на долю ионов с массами 105 и 106 и около 15% – на долю ионов с массами 134 и 136.

Отметим, что в отличие, например, от термодеструкции ПММА [2] или ПВП [4], в опытах с ПФО не наблюдалось продукты термодеструкции при умеренных температурах: все пики были расположены в одном интервале температур 380 – 500°C , а температура их максимумов равнялась $\sim 425^\circ\text{C}$. Из других параметров пиков термодеструкции, приведенных на рис. 1, укажем на их полуширину $h_{1/2} = 31^\circ$, а также на такую характеристику, как температура выхода 5% продуктов термодеструкции $T_{5\%} \approx 400^\circ\text{C}$.

На рис. 2 сопоставлены полученные масс-спектры термодеструкции смесей ПФО с 2% фулле-

Основные продукты термической деструкции ПФО и его смесей с фуллереном при 400°C (*m/e*) и интенсивность их выхода по данным МТА

<i>m/e</i>	Интенсивность, отн. ед.			Наиболее вероятные структуры ионного фрагмента цепи
	ПФО	ПФО + 2%C ₆₀	ПФО + 2%C ₇₀	
120	1000	1000	1000	
105	298	285	205	
106	264	262	147	
134	174	190	147	
121	126	166	161	
136	69	119	132	

рена (C₆₀ или C₇₀) и чистого ПФО. Приведены пики выхода продуктов с массами 120, 121, 106 и 134, на которые приходится ~80% всех вылетающих ионов. В таблице представлены также сравнительные интенсивности выхода продуктов термодеструкции этих смесей при 400°C.

Анализ данных рис. 2 и таблицы показывает, что присутствие фуллерена не влияет на качественный состав продуктов термодеструкции ПФО при некоторых количественных изменениях в соотношении летучих продуктов, более выраженных в случае добавки C₇₀. Именно в последнем

случае наблюдается небольшое (на ~10°) смещение максимума кривых выхода продуктов термодеструкции к высоким температурам. Наиболее существенное отличие, обнаруженное у образцов, содержащих фуллерены, состоит в значительном сужении пиков масс-спектров: от $h_{1/2} = 31^\circ$ до $h_{1/2} = 20^\circ$ в присутствии фуллерена C₆₀ и до $h_{1/2} = 16^\circ$ в присутствии фуллерена C₇₀. Такое сужение пиков происходит в основном за счет сдвига переднего фронта кривых на ~20° в область более высоких температур. На это же указывает и повышение температуры $T_{5\%}$ от 400 до 420°C для смесей ПФО как с фуллереном C₆₀, так и с

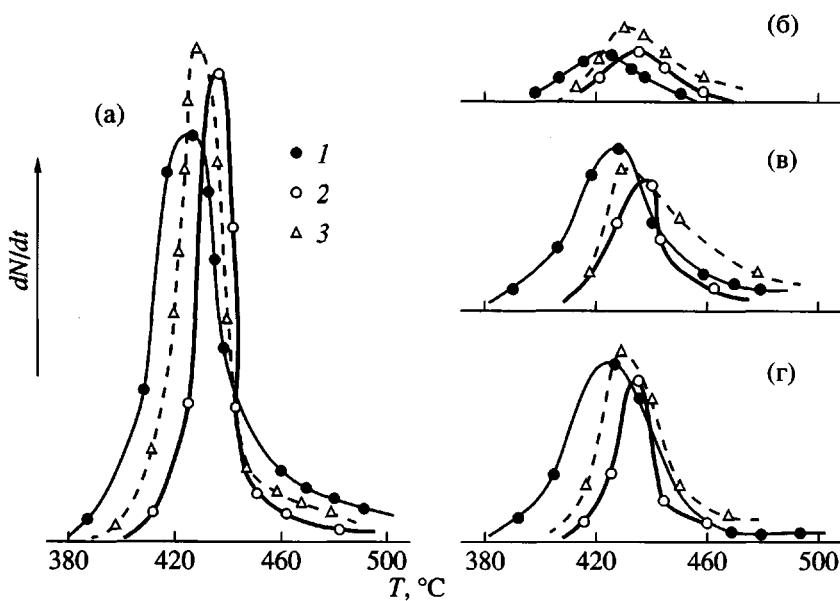


Рис. 2. Кривые выхода летучих продуктов термодеструкции ПФО для $M = 120$ (а), 121 (б), 106 (в) и 134 (г), полученные для исходного ПФО (1) и для смесей ПФО с 2% фуллерена C_{70} (2) или с 2% фуллерена C_{60} (3).

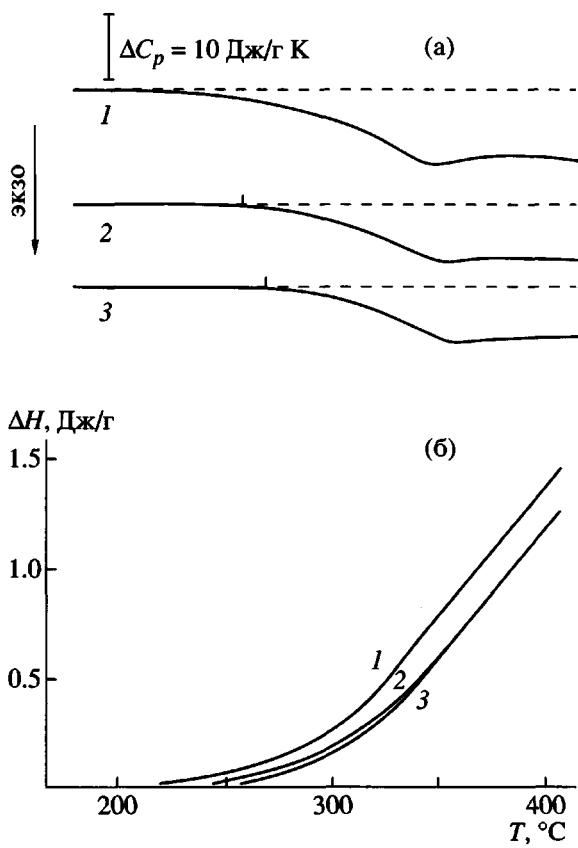


Рис. 3. Кривые ДСК (экзотермы термодеструкции) (а) и интегральные кривые энталпии процесса (б), полученные для чистого ПФО (1) и для ПФО с 1% (2) или 4% фуллерена C_{60} (3) при нагревании со скоростью 20 град/мин.

фуллереном C_{70} . Таким образом, МТА свидетельствует об определенном повышении термической стабильности ПФО в присутствии малых добавок фуллерена.

Сдвиг термохимической реакции деструкции ПФО в область более высоких температур под влиянием добавки фуллерена наблюдается также калориметрически, в том числе при температурах всего 250–350°C, когда термические превращения в ПФО происходит еще без заметной регистрации летучих продуктов термодеструкции.

На рис. 3 за приведены кривые ДСК образцов ПФО и его смесей с 1 и 4% фуллерена C_{60} , записанные при нагревании со скоростью 20 град/мин в диапазоне температур ~200–400°C. Форма всех кривых свидетельствует о наличии экзотермического процесса, достигающего наибольшей интенсивности при 350°C и продолжающегося вплоть до максимальной температуры опыта ~420°C. При более высоких температурах записать кривые ДСК не представлялось возможным по методической причине: большое количество летучих продуктов термодеструкции нарушало ламинарный газовый поток в камере калориметра и приводило к срыву записи процесса термодеструкции. Как показало взвешивание образцов, проведенное после нагревания в калориметре до 420°C, масса образцов уменьшилась на ~10%.

Штриховые линии на кривых ДСК (рис. 3а) соответствуют базовой линии, полученной при втором сканировании образца. Видно, что экзотерма, обусловленная деструкционными процессами, начинается в чистом ПФО уже с температуры ~220°C, соответствующей температуре стеклования этого полимера, а в присутствии фуллерена – с температурой на несколько десятков градусов выше. На рис. 3б представлены зависимости энталпии экзотермического процесса термодеструкции от температуры $\Delta H(T)$, полученные по исходным кривым ДСК путем интегрирования теплового потока по температуре, т.е. по площади между кривой ДСК и базовой линией. Видно, что по мере увеличения температуры наблюдается непрерывный рост тепловыделения. Однако оценить полную энталпию термодеструкции как физический предел в эксперименте не удается по указанной выше методической причине. Наиболее существенно, что кривые $\Delta H(T)$, полученные для ПФО с малыми добавками фуллерена, оказались сдвинуты на 15–20°C в сторону больших температур, как при 200–300°C, когда продукты деструкции еще не летят, так и при температурах, отвечающих интенсивному выходу последних (~400°C).

Наблюдаемый эффект определенного ингибирования термодеструкции ПФО молекулами фуллерена можно предположительно объяснить двумя причинами, принимая во внимание, что термодеструкция определяется не только прочностью связей в макромолекулах, но и условиями протекания вторичных радикальных процессов (сегментальной подвижностью).

Энергии связей, разрушающихся в процессе термодеструкции ПФО, могут быть охарактеризованы следующими значениями [8]: ~470 кДж/моль – отрыв водорода от бензольного кольца, ~430 кДж/моль – отрыв метильной группы от бензольного кольца или разрыв кислородного мостика в дифенилоксидном фрагменте (деполимеризация) и ~360 кДж/моль – отрыв водорода от метильной группы ПФО. Следовательно, наиболее уязвимой является связь C–H в метильной группе. Смещение начального этапа термодеструкции (данные ДСК) и переднего фронта пиков масс-термограмм в сторону высоких температур (рис. 2, 3) можно связать с торможением радикальных процессов, например, за счет быстрой реакции макрорадикалов (образующихся после отрыва водородного атома в метильной группе) с π-связями фуллерена.

С другой стороны, молекулы фуллерена как акцепторы электронов способны участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях с участками полимерных цепей, что также может оказывать влияние на процесс термодеструкции за

счет торможения подвижности этих цепей. Подобные взаимодействия, приводящие к эффекту “обволакивания” молекул фуллерена макромолекулами, наблюдались для ПЭО и ПВП [9, 10]. Это подтверждено, в частности, уменьшением гидродинамического объема молекулы ПЭО после ее присоединения к фуллерену и водорастворимостью продуктов, образующихся в результате смешения фуллерена C_{60} с ПЭО или ПВП. Предполагалось, что именно наличие такого взаимодействия приводит к наблюдавшемуся изменению состава продуктов термодеструкции при переходе от чистого ПЭО к фуллеренсодержащему ПЭО [3]. Интерпретация наблюдавемых явлений основывалась на представлениях о донорно-акцепторном взаимодействии π-электронной системы фуллерена с пятичленными циклами ПВП и кислородными атомами ПЭО.

В случае ПФО такого рода взаимодействие, вероятно, затруднено из-за больших размеров элементарного звена цепи и ее меньшей гибкости. Однако можно все же предположить, что и в данном случае в результате “подстройки” молекул полимера к фуллерену реализуются донорно-акцепторные взаимодействия π-системы фуллерена с ароматическими кольцами и кислородными атомами макромолекул ПФО. На это указывает больший эффект повышения термостабильности, наблюдаемый в случае добавки фуллерена C_{70} , чем C_{60} (рис. 2), как следствие большего размера и большей акцепторной способности фуллерена C_{70} [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.
- Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 81.
- Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 19.
- Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 87.
- Bershtein V.A., Egorov V.M., Egorova L.M., Sysel P., Zgonnik V.N. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 235–237. P. 476.

6. Bershtein V.A., Egorov V.M., Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 59. № 1. P. 23.
7. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
8. Бенсон Дж. // Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. С. 306.
9. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.
10. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
11. Конарев Д.В., Любовская Р.Н. // Успехи химии. 1999. № 1. С. 23.

An Enhanced Thermal Stability of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) in the Presence of Small Additives of C₆₀ and C₇₀ Fullerenes

L. A. Shibaev*, V. M. Egorov**, V. N. Zgonnik*, T. A. Antonova*, L. V. Vinogradova*, E. Yu. Melenevskaya*, and V. A. Bershtein**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Politekhnicheskaya 26, Moscow, 194021 Russia

Abstract—Thermal degradation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) and its blends with 1–4% fullerene C₆₀ or C₇₀ was studied by mass-spectrometric thermal analysis and DSC. It was shown that the addition of fullerene shifts the onset of the processes of thermal degradation and homolytic decomposition of the polymer with the formation of gaseous products to higher temperatures, thereby increasing its thermal stability. The inhibiting effect of fullerene C₇₀ is stronger compared to fullerene C₆₀.