

УДК 541.64:536.6

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ПОЛИДИМИТИЛФЕНИЛЕНОКСИДА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 2003 г. Б. М. Гинзбург\*, А. В. Сидорович\*\*, О. Е. Праслова\*\*,  
Е. Ю. Меленевская\*\*, В. К. Лаврентьев\*\*

\*Институт проблем машиноведения Российской академии наук  
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

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

Поступила в редакцию 12.11.2002 г.

Принята в печать 24.12.2002 г.

Для изучения термодеструкции поли-N-винилпирролидона и поли-2,6-диметил-n-фениленоксида методом ДСК использовано два методических приема – последовательное многократное сканирование по температуре и введение в полимеры добавок фуллерена C<sub>60</sub> в связанном и свободном виде. Применение указанных приемов позволяет выявить тепловые процессы, сопровождающие различные этапы термодеструкции поли-N-винилпирролидона, а также тепловые эффекты скрытой деструкции, не проявляющейся в потерях массы. При нагревании поли-2,6-диметил-n-фениленоксида наблюдаются низкотемпературные эндотермические процессы (130–140°C), обусловленные выходом сорбированной воды и остатков растворителя; в области 300–400°C, несмотря на интенсивную деструкцию поли-2,6-диметил-n-фениленоксида, наблюдаются экзотермические процессы, обусловленные сшивкой; при наличии C<sub>60</sub> эти процессы более интенсивны, что может быть обусловлено присоединением продуктов деструкции к фуллерену. Результаты сопоставлены с полученными ранее данными масс-спектрометрического термического анализа аналогичных систем.

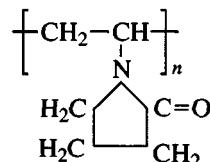
### ВВЕДЕНИЕ

Метод ДСК широко применяется для изучения различных процессов в полимерах, в том числе для изучения процессов термодеструкции [1]. Однако при этом могут возникнуть различного рода трудности. Во-первых, во многих непроточных калориметрах нет приспособлений для принудительного удаления продуктов деструкции в ходе эксперимента, что приводит к изменению среды, окружающей образец, и может существенно исказить результаты измерений, а также повредить аппаратуру в случае химической агрессивности выделяющихся продуктов. Во-вторых, в том случае, когда процесс деструкции не сопровождается выделением ее продуктов (так называемая скрытая, или латентная деструкция), возникают трудности в интерпретации термограмм ДСК. В-третьих, если деструкция протекает по различным механизмам в зависимости от температуры, выделение продуктов в самом низкотемпературном

процессе препятствует корректной регистрации всех последующих процессов. В настоящей работе предлагается использовать многократное сканирование по температуре при съемке термограмм ДСК, чтобы избежать указанных трудностей.

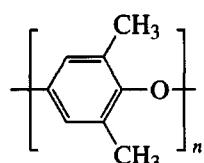
Кроме того, на эндотермические эффекты деструкции накладываются эффекты диффузии и особенно сильно – процессы десорбции газообразных продуктов деструкции [2, 3]. Поэтому в данной работе предлагается использовать введение небольшого количества фуллерена C<sub>60</sub> в полимерную матрицу, чтобы предотвратить или резко снизить выделение продуктов термодеструкции из полимера.

Объектами исследования были выбраны системы на основе поли-N-винилпирролидона (ПВП)



E-mail: ginzburg@tribol.ipm.edu.ru (Гинзбург Борис Моисеевич).

и поли-2,6-диметил-*n*-фениленоксида (ПФО)



Такой выбор был продиктован прежде всего тем, что эти полимеры обладают различной молекулярной структурой и по-разному ведут себя при нагревании. ПВП – некристаллизующийся полимер, склонный к образованию комплексов с C<sub>60</sub> в совместных растворах и к образованию сшитых структур с C<sub>60</sub> при определенных условиях синтеза [4]. ПФО – кристаллизующийся полимер, склонный к сшивке на воздухе при высоких температурах [5]. Разрушение химических связей при деструкции требует затрат определенной энергии, тогда как сшивание должно быть связано с выделением энергии [1]. Оба эти процессы могут идти одновременно, что обычно приводит к сложностям в интерпретации экспериментальных данных. При исследовании предварительно сшитых систем следовало ожидать отсутствия экзотермических эффектов, тогда как при сшивке в процессе термического анализа экзотермические эффекты должны были проявляться.

Для апробации методики ДСК было существенно, что термодеструкция указанных полимеров была исследована ранее методом масс-спектрометрического термического анализа [4, 6], и соответствующие данные могли быть использованы при постановке экспериментов и обсуждении результатов измерений.

Целью данной работы, с одной стороны, является апробация двух методических приемов при исследовании термодеструкции полимеров методом ДСК – многократного сканирования по температуре и введения небольших добавок фуллерена C<sub>60</sub>, являющегося “ловушкой” свободных радикалов. С другой стороны, интерес представляет влияние фуллера C<sub>60</sub> на тепловые проявления процессов термодеструкции указанных полимеров.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов в данной работе использовали ПФО промышленного производства (Чехия) с  $M = 11.2 \times 10^4$  и ПВП марки “Serva” с  $M = 1.0 \times 10^4$ , синтезированный методом

свободнорадикальной полимеризации. Кроме исходных материалов, исследовали комплексы ПФО с C<sub>60</sub>, а также образцы ПВП, ковалентно связанные с фуллереном C<sub>60</sub> (фуллеренсодержащий ПВП) и представляющие собой нерегулярные сетки [4].

Синтез комплекса ПФО с C<sub>60</sub> проводили путем смешения 1%-ного раствора C<sub>60</sub> в толуоле и ПФО в хлороформе в таких пропорциях, что при последующем выпаривании растворителей получали пленки с ~2%-ным по массе содержанием C<sub>60</sub>. Доля фуллера в нерастворимой сетке фуллеренсодержащего ПВП составляла ~21% [4].

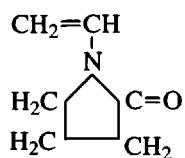
Методика ДСК (использовался калориметр ДСМ-2) детально описана в предыдущей работе [7], методика масс-спектрометрического эксперимента в работах [4, 6]. Скорость нагревания в калориметрических исследованиях составляла 16 град/мин, тогда как в масс-спектрометрических исследованиях – 5 град/мин. Широкоугловые рентгенограммы получали, используя CuK<sub>α</sub>-излучение, фильтрованное Ni.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

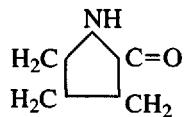
По данным [4] на термограммах ПВП, полученных методом масс-спектрометрии, имеется три пика (при 170, 320 и 420°C) (рис. 1а). Появление первого, наиболее низкотемпературного пика (пика I) объясняется присутствием в основной цепи ПВП “дефектов”, в которых повторяющиеся звенья присоединены друг к другу по типу “голова к голове”. Появление следующего пика (пика II) объясняется наличием “ослабленных” связей С–С вблизи концевых непредельных групп. Наконец, наличие последнего пика (пика III) объясняется термодеструкцией цепей ПВП, не содержащих слабых связей. При температуре, соответствующей первому пику, разлагается ~10% общей массы полимера, второму – ~20%, третьему – ~70%.

В отличие от ПММА, в котором происходит разрушение слабых связей, находящихся непосредственно в основной цепи, в случае ПВП первые два пика характеризуют в первую очередь отрыв пирролидоновых циклов по связям С–N, расположенным вблизи “дефектных” конфигура-

ций основной цепи [4]. Интенсивность выхода молекулярных ионов с массой 111



на ~1 порядок меньше, чем ионов с массой 85



Интенсивность ионов с массой 56 также относительно мала и может быть связана с отщеплением линейных фрагментов цепей вблизи тех же “дефектов”, а также с частичным распадом пирролидоновых циклов.

Согласно работе [4], вблизи 420°C характер термодеструкции меняется, поскольку становится возможным гомолитический разрыв любых (а не только “дефектных”) связей в повторяющемся звене. Процесс деполимеризации с образованием молекулярных ионов с массой 111 становится сопоставимым по интенсивности с суммарным процессом образования ионов с массами 85 и 84. Интенсивность выделения фрагментов с массой 56 значительно возрастает в связи с увеличением скорости распада пирролидоновых циклов [4].

Рассмотрим, как проявляется деструкция на термограммах ДСК. От 50 до 150°C наблюдается эндотермический процесс, связанный, очевидно, с выходом продуктов деструкции в пике I (рис. 1б) и сорбированной полимером водой, которая, согласно работе [8], удерживается в полимере до достаточно высоких температур.

Калориметр выключался, когда наблюдался достаточно интенсивный выход газообразных продуктов деструкции. В данном случае это происходило по достижении 150°C, что согласуется с заметными потерями массы в пике I при соответствующей температуре (рис. 1а). Общие потери массы образца составили ~7%. Таким образом, часть продуктов деструкции, выходящих в пике I, была “выжжена” и удалена из образца при первом сканировании в калориметре.

При втором сканировании (рис. 1в) наблюдалась менее интенсивный, чем при первом сканиро-

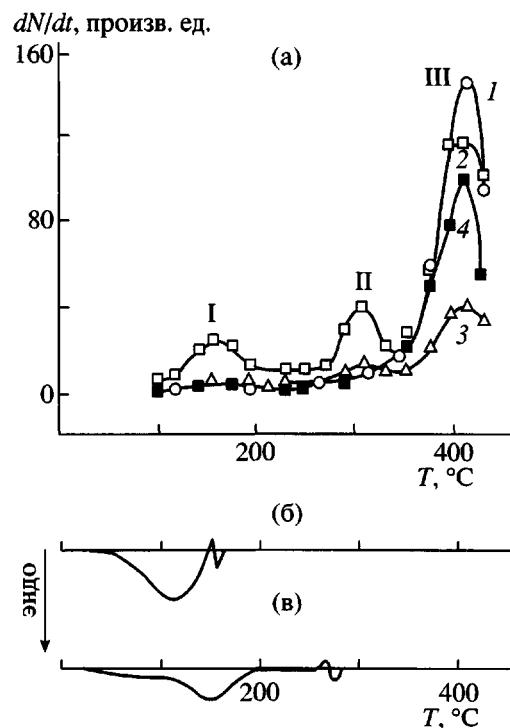
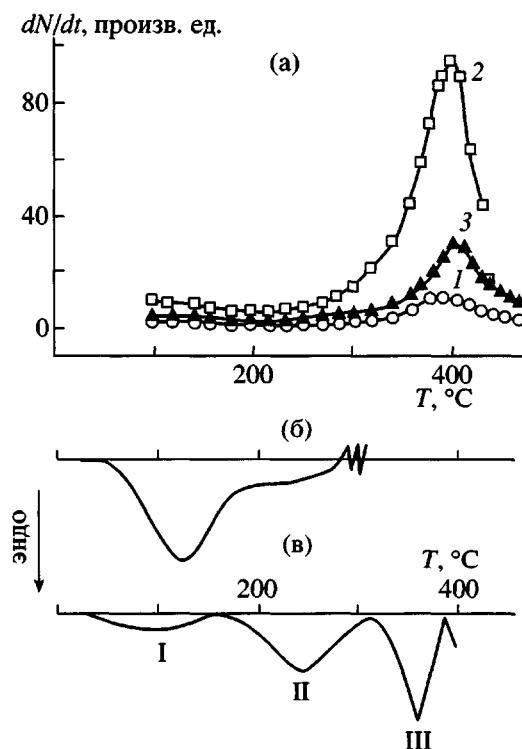


Рис. 1. Зависимости скорости выхода продуктов термодеструкции ПВП от температуры, полученные методом масс-спектрометрии (а), и термограммы ДСК (б, в). а – кривые соответствуют массам ионов 111 (1), 85 (2), 84 (3) и 56 (4). б, в – первое и второе сканирование. Пояснения в тексте.

вании, эндотермический пик, соответствующий выходу остатков продуктов деструкции в пике I, а далее происходил интенсивный выход летучих продуктов деструкции по достижении температур (~260°C), соответствующих началу появления пика II. Таким образом, путем последовательного повторного сканирования по температуре можно наблюдать тепловые процессы, соответствующие различным типам термической деструкции. Следует подчеркнуть, что такое соответствие в случае данного полимера оказалось возможным, несмотря на то, что масс-спектры получали в вакууме, тогда как измерения методом ДСК проводили при атмосферном давлении. В случае других полимеров, например ПММА, термическую деструкцию, регистрируемую методом масс-спектрометрии в вакууме, можно сопоставлять лишь с деструкцией, происходящей в инертной среде [9], а процессы термоокислительной деструкции на воздухе протекают совершенно по-другому [9, 10].

Рассмотрим влияние фуллерена C<sub>60</sub> на примече-ре деструкции фуллеренсодержащего ПВП. На



**Рис. 2.** Зависимости скорости выхода продуктов термодеструкции от температуры, полученные методом масс-спектрометрии (а), и термограммы ДСК (б, в) для сетки, образованной молекулами  $\text{C}_{60}$  с ковалентно присоединенными молекулами ПВП. а – кривые соответствуют массам ионов 111 (1), 85 (2), 84 (3); б, в – первое и второе сканирование.

масс-термограмме (рис. 2а) практически отсутствует первый низкотемпературный пик, а в области пиков II и III наблюдается один широкий и асимметричный пик с максимумом ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ), соответствующим выходу почти всех основных продуктов термодеструкции. Наиболее интенсивен выход иона с массой 85 (пирролидоновый цикл), а интенсивность выхода молекулярного иона 111 составляет по сравнению с ним лишь  $\sim 10\%$ . Согласно выводам, сделанным ранее [4], исчезновение первого пика связано с появлением сшивок посредством функционализированного фуллерена, что приводит к некоторому увеличению термостабильности, поскольку сшитый полимер в области низких температур не способен к деполимеризации. В то же время связь  $\text{C}_{60}-\text{C}$  является относительно слабой (на 10–30 кДж/моль слабее, чем связь  $\text{C}-\text{C}$  в основной цепи ПВП), что и снижает термостабильность в области высоких температур (на  $\sim 20^\circ$ ). Наличие сшивок при этом препятствует разрушению полимера в результате деполимери-

зации, и одним из основных процессов высокотемпературной термодеструкции является отрыв и разрушение пирролидонового цикла [4].

Тем не менее метод ДСК регистрирует затраты энергии на деструкцию в области низких температур. При первом сканировании на термограммах ДСК наблюдается сильный эндотермический пик вблизи  $120^\circ\text{C}$ , соответствующий выходу продуктов деструкции в пике I и, по-видимому, сорбированной влаги (рис. 2б). При дальнейшем повышении температуры происходят менее интенсивные эндотермические процессы, простирающиеся вплоть до  $300^\circ\text{C}$ , когда начинается интенсивное выделение летучих продуктов, образующихся в начале единственного пика термодеструкции на масс-термограммах (рис. 2в). Частичное “выжигание” продуктов деструкции при первом сканировании позволяет более четко регистрировать тепловые процессы при втором сканировании (рис. 2в): наблюдается не только поглощение тепла, соответствующее выходу остатков продуктов термодеструкции в пике I, но и два эндотермических пика, соответствующих двум последующим пикам термической деструкции. Очевидно, тепловые процессы, соответствующие положению пиков I и II, являются результатом скрытой термической деструкции: деструкция происходит, но продукты деструкции удерживаются в системе благодаря фуллерену. Аналогичные явления наблюдались при термоокислительной деструкции смесей фуллерена с ПММА [2, 3].

Следует отметить, что метод ДСК, как правило, фиксирует пики при более низких значениях температуры, чем методы масс-спектрометрии и термогравиметрического анализа [3]. В данной работе этот эффект наблюдается, несмотря на то, что скорость нагревания в калориметрических экспериментах в  $\sim 3$  раза выше, чем в масс-спектрометрических. Эффект можно объяснить тем, что диффузия продуктов деструкции к поверхности образца приводит к запаздыванию их десорбции по сравнению с процессом теплопередачи. Отметим также, что в случае всех исследованных систем с ПВП проявляются только эндотермические эффекты. Следовательно, заметных процессов упорядочения, сшивки или окисления в исследованных системах на основе ПВП не происходит.

Иная ситуация характерна для ПФО. В этом случае на масс-спектрометрических термограм-

макс наблюдается один пик вблизи  $425^{\circ}\text{C}$ , который при наличии фуллерена слегка смещается в сторону высоких температур и сужается со стороны переднего фронта [6]. На термограммах ДСК исходного ПФО (рис. 3а, кривая 1) имеется эндотермический пик ( $\sim 70^{\circ}\text{C}$ ), соответствующий выходу сорбированной влаги и остатков растворителя (толуола); при дальнейшем нагревании наблюдается эндотермический процесс от  $140$  до  $280^{\circ}\text{C}$  (с максимумом при  $260^{\circ}\text{C}$ ), плавно переходящий в экзотермический с максимумом при  $330^{\circ}\text{C}$  (рис. 3а, кривая 1). Эндотермические процессы следует отнести к выходу продуктов деструкции с различными массами [6], что требует поглощения тепла. Однако одновременно могут происходить и экзотермические процессы образования сшивок и окисления продуктов деструкции, что и приводит в итоге к выделению тепла. Кристаллизацию, как возможную причину появления экзотермических пиков, следует исключить, поскольку при нагревании до  $350^{\circ}\text{C}$  происходит аморфизация образца (рис. 4). С другой стороны, пленки исходного ПФО в течение нескольких секунд растворяются в хлороформе, тогда как пленки ПФО, прогретые до  $350^{\circ}\text{C}$ , теряют растворимость, что естественно связать с формированием сетки.

При вторичном сканировании снова проявляются эндотермические процессы (выхода остатков растворителя и продуктов термодеструкции) и "остаточные" экзотермические процессы (рис. 3а, кривая 2).

При первичном сканировании фуллеренсодержащего ПФО кроме начальных эндотермических пиков на термограммах ДСК никаких эндотермических процессов не проявляется (рис. 3б, кривая 1). Это можно объяснить тем, что затраты энергии на деструкцию полимера [6] компенсируются выделением энергии при присоединении продуктов деструкции к фуллерену [11].

Последующие экзотермические процессы происходят с большим тепловыделением, несмотря на достаточно интенсивное образование продуктов деструкции, наблюдаемое по потерям массы образцов. Это подтверждает предположение о возможном присоединении продуктов деструкции к фуллерену с выделением тепла. При вторичном сканировании новых экзотермических процессов не происходит (рис. 3б, кривая 2).

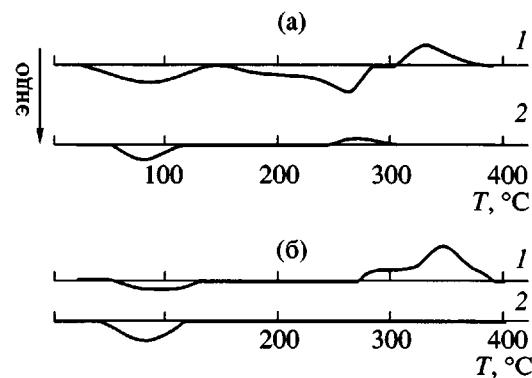


Рис. 3. Термограммы ДСК для ПФО (а) и ПФО +  $\text{C}_{60}$  (б) при первом (1) и втором (2) сканировании.

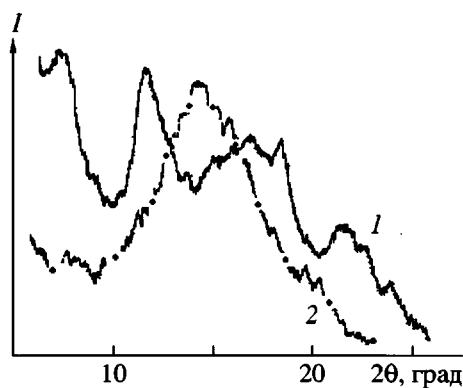


Рис. 4. Широкоугловые рентгенограммы исходных пленок ПФО (1) и после нагревания до  $350^{\circ}\text{C}$  (2).

Таким образом, последовательное многократное сканирование по температуре позволяет на термограммах ДСК выявить тепловые процессы, сопровождающие термодеструкцию ПВП. Эти же процессы проявляются на термограммах ДСК при нагревании сетки ПВП с ковалентно присоединенным фуллереном  $\text{C}_{60}$ . В последнем случае удается регистрировать тепловые эффекты при скрытой деструкции, не проявляющейся в потерях массы.

При термодеструкции ПФО при первичном сканировании наблюдаются низкотемпературные эндотермические процессы ( $130$ – $140^{\circ}\text{C}$ ), обусловленные выходом сорбированной воды и остатков растворителя; при высоких температурах, несмотря на интенсивную деструкцию ПФО, наблюдаются экзотермические процессы, обусловленные сшивкой. При наличии фуллерена  $\text{C}_{60}$  эти экзотермические процессы более интенсивны, что может

объясняться присоединением продуктов деструкции к фуллерену.

Работа выполнена в рамках программы “Фуллерены и атомные кластеры” (проект “Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров”).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия, 1990.
2. Гинзбург Б.М., Уголков В.Л., Шибаев Л.А., Булатов В.П. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 19. С. 11.
3. Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Уголков В.Л. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1293.
4. 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.
5. Зеленецкий А.Н. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 818.
6. Шибаев Л.А., Егоров В.М., Згонник В.Н., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Берштейн В.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 211.
7. Сидорович А.В., Праслова О.Е., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 5. С. 813.
8. Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 24. С. 20.
9. Лебедева Т.Л., Фельдштейн М.М., Купцов С.А., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1504.
10. Kashiwagi T., Inaba A., Brown J.E., Hatada K., Kitayama T., Masuda E. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2160.
11. Ginzburg B.M., Shibaev L.A., Ugolkov V.L., Bula-tov V.P. // J. Macromol. Sci. B. 2003. V. 42. № 1. P. 139.
12. Якиманский А.В., Гинзбург Б.М. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 4. С. 688.

### Study of Thermal Degradation of Poly(vinylpyrrolidone) and Poly(dimethylphenylene oxide) by Differential Scanning Calorimetry

B. M. Ginzburg\*, A. V. Sidorovich\*\*, O. E. Praslova\*\*, E. Yu. Melenevskaya\*\*, and V. K. Lavrent'ev\*\*

\* Institute of Problems in Machine Science, Russian Academy of Sciences,  
Vasil'evskii Ostrov, Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia

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

**Abstract**—To study the thermal degradation of poly(*N*-vinylpyrrolidone) and poly(2,6-dimethyl-*p*-phenylene oxide) by the DSC method, two different experimental trials were performed: consecutive repeated temperature scans and introduction of fullerene C<sub>60</sub> in a bonded or free state. The above procedures allow one to gain insight into thermal processes accompanying various stages of thermal degradation of poly(*N*-vinylpyrrolidone) and into thermal effects of latent degradation, proceeding without any weight loss. Upon heating, poly(2,6-dimethyl-*p*-phenylene oxide) experiences low-temperature endothermic processes (130–140°C) which are provided by the release of the sorbed water and residual solvent; within a temperature interval of 300–400°C, despite an intense degradation of poly(2,6-dimethyl-*p*-phenylene oxide), one may observe exothermic processes related to crosslinking. In the presence of C<sub>60</sub>, the above processes appear to be more intense; this trend is likely related to the addition of degradation products to fullerene. The results are compared with the earlier data of mass-spectrometric thermal analysis of similar systems.