

УДК 541.64+536.4:547.9

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ ДЛЯ ФУЛЛЕРНОВ C_{60} И C_{70} КАК ИНГИБИТОРОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

© 2004 г. Б. Б. Троицкий, Л. В. Хохлова, А. Н. Конев, В. Н. Денисова,
М. А. Новикова, М. А. Лопатин

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева

Российской академии наук

603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 17.12.2003 г.

Принята в печать 13.05.2004 г.

При термической и термоокислительной деструкции в системах фуллерен (C_{60} , C_{70})-полимер (ПММА, ПС) наблюдаются концентрационные пределы стабилизирующего действия фуллеренов, зависящие от растворимости последних в полимере: для ПС 4×10^{-3} , для ПММА – 8×10^{-3} моль/кг фуллерена. Термическая и термоокислительная деструкция в присутствии фуллеренов характеризуется наличием температурных пределов эффективного действия ингибиторов. Для ПС, содержащего C_{60} или C_{70} , температурный предел термораспада 380°C, для ПММА он составляет 339°C с C_{60} и 336°C с C_{70} . При термоокислительной деструкции этих полимеров и ПК температура 335–340°C является высшим температурным пределом для фуллерена C_{60} как антиоксиданта, что значительно ниже 370°C – температуры начала интенсивного окисления фуллерена.

ВВЕДЕНИЕ

Недавно установлено [1–9], что фуллерены C_{60} и C_{70} являются ингибиторами цепных радикальных реакций термораспада полимеров в отсутствие кислорода и разветвленных цепных реакций термоокислительной деструкции полимеров.

Выяснено [3–8], что при высокотемпературной ($\geq 300^\circ\text{C}$) термоокислительной деструкции ПММА, сopolимеров MMA с рядом мономеров фуллерены C_{60} и C_{70} по эффективности стабилизирующего действия превосходят широко применяемые в практике стабилизации полимеров антиоксиданты: пространственно-затрудненные амины и фенолы, серо- и фосфорсодержащие соединения. Известно [10, 11], что данные антиоксиданты имеют верхний температурный предел, равный 270–290°C, т.е. при указанных температурах они полностью теряют ингибирующие свойства при термоокислительной деструкции полимеров. Одна из причин этого – интенсивное окисление и разрушение самих антиоксидантов при повышенных температурах в присутствии O_2 [12].

E-mail: troitski@imoc.snn.ru (Троицкий Борис Борисович).

Представляет интерес изучение температурных и концентрационных пределов для фуллеренов как ингибиторов термической и термоокислительной деструкции полимеров, выяснение механизма ингибирующего действия указанных соединений. С этой целью нами изучено влияние концентрации фуллеренов C_{60} , C_{70} и технической смеси C_{60} (~80%) и C_{70} (~20%) на термическую и термоокислительную деструкцию ПММА, ПС и термоокислительную деструкцию ПК, полимера значительно более термостойкого, чем ПММА и ПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

ПММА, ПС получали по методикам, описанным ранее [3]. ПК (получен из дифенилолпропана и фосгена) – промышленный продукт в виде прозрачных бесцветных гранул дополнительной очистке не подвергался. Прозрачные пленки из полимеров без добавок и с добавками фуллеренов готовили из растворов полимеров. Пленки отливали на стеклянной поверхности, высушивали в вакууме при 60–80°C. Толщина пленок около 100 мкм.

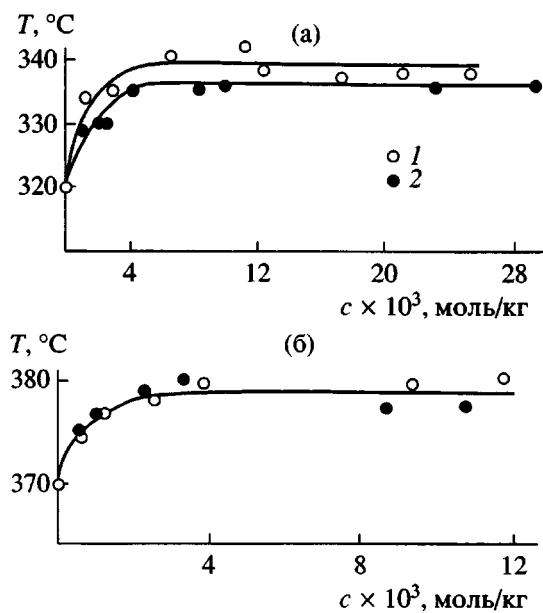


Рис. 1. Зависимость T_0 от концентрации фуллера C_{60} (1) и C_{70} (2) при термическом распаде ПММА (а) и ПС (б).

Методики эксперимента

Термическую деструкцию ПММА, ПС исследовали методом ДСК на приборе DSC-7 ("Perkin-Elmer"). Скорость потока инертного газа гелия 20 мл/мин, скорость изменения температуры 5 град/мин, температурный интервал 100–500°C.

Термоокислительную деструкцию ПММА, ПК изучали с помощью ДСК и термогравиметрическим методом, описанным ранее [1]. Скорость изменения температуры 5 град/мин, поток кислорода 40 мл/мин, температурный интервал 100–500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Зависимости T_0 от концентрации фуллеренов при термической деструкции ПММА и ПС представлены на рис. 1. T_0 (°C) определена из ДСК-кривых образцов полимеров, наполненных фуллеренами. Видно, что на экспериментальных кривых имеются температурные пределы, характерные для каждого полимера. Выше температурного предела $T_{\text{пред}}$ фуллерены не ингибируют термическую деструкцию данного полимера даже при увеличении концентрации добавки в несколько раз. Для ПММА $T_{\text{пред}}^1 (C_{60}) = 339^\circ\text{C}$,

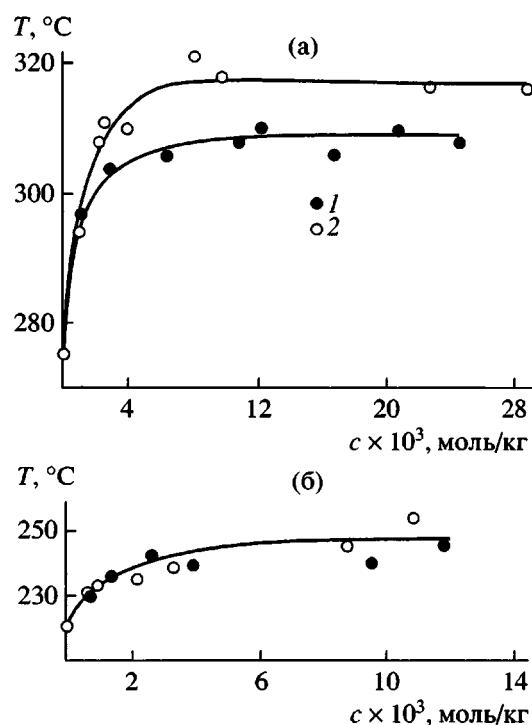
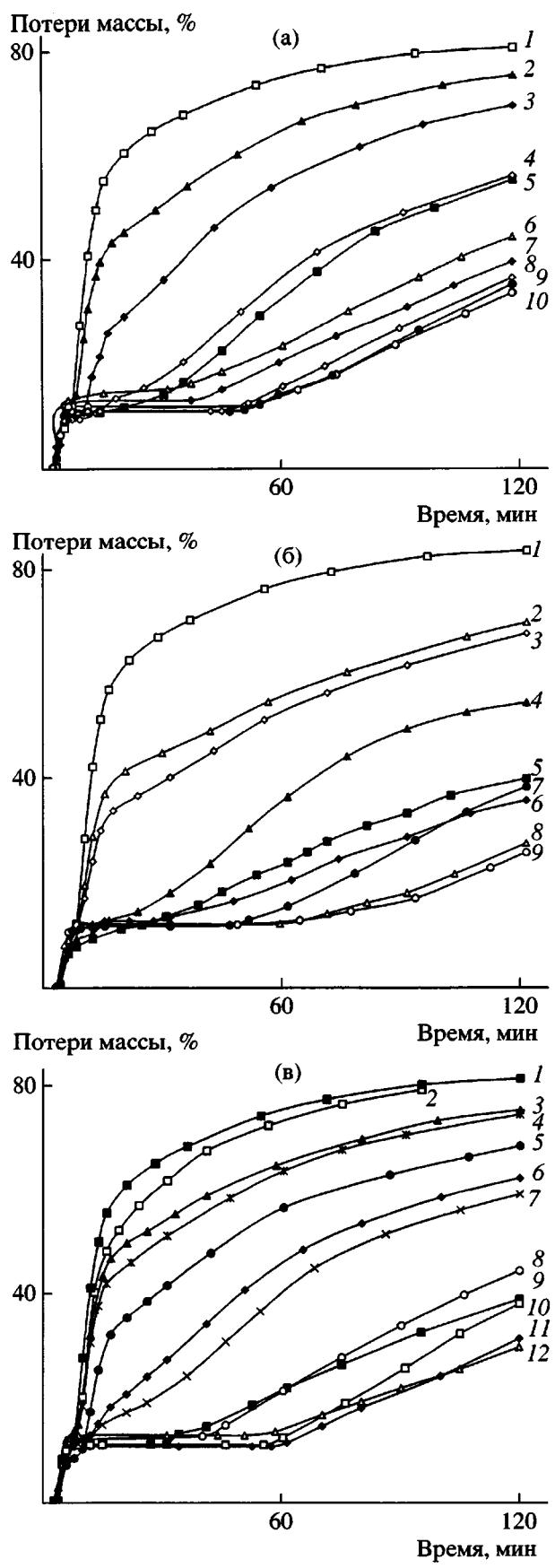


Рис. 2. Зависимость T_0 от концентрации фуллера C_{60} (1) и C_{70} (2) при термоокислительной деструкции ПММА (а) и ПС (б).

$T_{\text{пред}}^1 (C_{70}) = 336^\circ\text{C}$ (рис. 1а). Для ПС $T_{\text{пред}}^2 (C_{60}) = T_{\text{пред}}^2 (C_{70}) = 380^\circ\text{C}$ (рис. 1б), т.е. температурные пределы для одного и того же полимера одинаковы для C_{60} и C_{70} . При термической деструкции ПС, наполненного фуллеренами, температурный предел на ~40°C больше аналогичной величины для ПММА. При деструкции наполненного фуллеренами ПММА температурный предел эффективного действия ингибитора начинается с концентрации добавки, равной 8×10^{-3} моль/кг (рис. 1а), для ПС эта концентрация несколько меньше и равна 4×10^{-3} моль/кг (рис. 1б).

На рис. 2 представлены зависимости T_0 от концентрации C_{60} и C_{70} при термоокислительной деструкции ПММА (рис. 2а) и ПС (рис. 2б). В данном случае так же, как и при термической деструкции полимеров, определены температурные пределы эффективного действия ингибиторов: $T_{\text{пред}}^{11} (C_{60}) = 309^\circ\text{C}$, $T_{\text{пред}}^{11} (C_{70}) = 317^\circ\text{C}$ для ПММА (рис. 2а), $T_{\text{пред}}^{22} (C_{60}) = T_{\text{пред}}^{22} (C_{70}) = 248^\circ\text{C}$ для ПС (рис. 2б). Предельные температуры эффективного дейст-



вия ингибитора достигаются, начиная с концентраций фуллеренов, равных 8×10^{-3} моль/кг для ПММА (рис. 2а) и 4×10^{-3} моль/кг для ПС (рис. 2б).

На рис. 3 представлены кинетические кривые термоокислительной деструкции ПММА, полученные методом термогравиметрии, в зависимости от концентрации фуллерена C₆₀ (рис. 3а), фуллерена C₇₀ (рис. 3б), смеси фуллеренов C₆₀ и C₇₀ (рис. 3в). Видно, что при концентрациях фуллеренов выше 2×10^{-3} моль/кг при данных условиях эксперимента наблюдаются индукционные периоды, величина которых возрастает до 50–60 мин с повышением концентрации фуллеренов до 8×10^{-3} моль/кг. При дальнейшем росте концентрации фуллеренов величина индукционного периода практически не изменяется. Иными словами, и при исследовании термоокислительной деструкции ПММА термогравиметрическим методом мы обнаружили концентрационные пределы для фуллеренов, равные 8×10^{-3} моль/кг, примерно одинаковые как для индивидуальных фуллеренов, так и для их смеси. Интересно отметить, что смесь фуллеренов обладает практической такой же стабилизирующей активностью при термоокислении ПММА, что и индивидуальные соединения (рис. 3).

Из термогравиметрических кривых термоокислительной деструкции ПК (рис. 4) следует, что фуллерен C₆₀ практически не влияет на скорость потери массы полимера. В случае ПММА на кинетических кривых при термоокислительной деструкции этого полимера в присутствии фуллерена C₆₀ (при сравнимых концентрациях) при 277°C (рис. 3а, кривые 2–4) появляются индукционные периоды до 30 мин. После индукционного периода скорость потери массы полимера в 3 раза меньше, чем начальная скорость деструкции ПММА без фуллерена (рис. 3а, кривая 1). Ни-

Рис. 3. Кривые потери массы при термоокислительной деструкции ПММА без добавок (1) и с добавкой C₆₀ (а), C₇₀ (б), смеси C₆₀ и C₇₀ (в). T = 277°C, давление кислорода 200 мм рт. ст. Содержание фуллерена с × 10⁻³, моль/кг: а – 0.42 (2), 0.87 (3), 1.64 (4), 2.53 (5), 3.30 (6), 4.87 (7), 6.40 (8), 8.0 (9) и 10.1 (10); б – 0.32 (2), 0.647 (3), 1.60 (4), 2.76 (5), 4.058 (6), 5.05 (7), 8.30 (8) и 11.2 (9); в – 0.16 (2), 0.31 (3), 0.48 (4), 0.65 (5), 1.16 (6), 1.78 (7), 3.23 (8), 4.70 (9), 7.50 (10), 9.58 (11) и 13.8 (12).

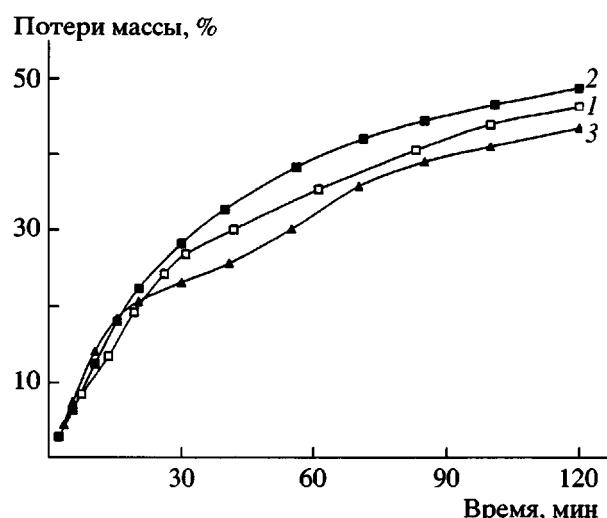


Рис. 4. Кривые потери массы при термоокислительной деструкции ПК без добавок (1) и с добавкой 0.6×10^{-3} (2) и 1.1×10^{-3} моль/кг фуллерена C₆₀ (3). $T = 380^\circ\text{C}$. Давление кислорода 200 мм рт. ст.

чего подобного в случае распада ПК (рис. 4) не происходит. Как видно из ДСК-кривых (рис. 5), фуллерен C₆₀ не оказывает стабилизирующего влияния на термоокислительную деструкцию ПК, что совпадает с данными по термогравиметрии (рис. 4). Окисление ПК начинается при температуре $T_0^3 = 340^\circ\text{C}$ (температура, при которой ДСК-кривая отклоняется от нулевой линии). В присутствии фуллерена C₆₀ (8.5×10^{-3} моль/кг) ПК начинает окисляться при 335°C , т.е. практически при той же температуре (рис. 5). По данным ДСК (рис. 2) термоокисление ПС начинается при $T_0^2 = 220^\circ\text{C}$, ПММА – при $T_0^1 = 275^\circ\text{C}$, т.е. ПК является высокотермостойким полимером по сравнению с ПММА ($T_0^3 - T_0^1 = 65^\circ\text{C}$). В свою очередь при термоокислительной деструкции в присутствии кислорода ПММА более устойчив, чем ПС ($T_0^1 - T_0^2 = 55^\circ\text{C}$).

Представляет интерес оценить теоретически возможные максимальные температурные пределы для фуллеренов C₆₀ и C₇₀ как антиоксидантов при термоокислительной деструкции полимеров. Из ДСК-кривых фуллеренов (рис. 6) видно, что окисление C₆₀ начинается при 370°C , а C₇₀ – при 330°C , т.е. в идеальном случае температур-



Рис. 5. Кривые ДСК термоокисления ПК без добавок (1) и с добавкой 8.5×10^{-3} моль/кг фуллера C₆₀ (2).

ные пределы для фуллеренов должны быть близки к этим величинам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим более подробно влияние концентрации фуллеренов C₆₀, C₇₀ и температуры на термический (в вакууме, или в атмосфере инертного газа) и термоокислительный (в атмосфере кислорода) распад полимеров.

Концентрационные пределы стабилизирующего эффекта фуллеренов имеют место при исследовании как термической, так и термоокислительной деструкции ПС и ПММА (рис. 1–3). Суть концентрационного предела заключается в следующем. При увеличении концентрации фуллерена в полимере, начиная с определенной концентрации, стабилизирующий эффект не зависит от концентрации ингибитора. Как уже отмечалось выше, при термической и термоокислительной деструкции ПММА концентрационный предел для C₆₀ и C₇₀ равен 8×10^{-3} моль/кг. При термической и термоокислительной деструкции ПС концентрационный предел для C₆₀ и C₇₀ составляет 4×10^{-3} моль/кг. Из этих данных следует, что концентрационный предел не зависит от вида деструкции полимера (термическая или термоокислительная), а определяется природой полимера: для ПС он несколько меньше, чем для ПММА.

Можно предположить, что концентрационный предел эффективности ингибирующего действия фуллеренов при деструкции полимеров определя-

ется в первую очередь растворимостью фуллеренов в этих полимерах. Недавно установлено [13], что при небольших концентрациях (менее 1%) фуллерена C_{60} в полимере фуллерен находится в виде слабых комплексов молекул добавки со звеньями макромолекул. При концентрациях фуллера на в полимере более 1% наблюдаются кластеры, содержащие до 100 молекул фуллерена [13].

Вероятно, кластерная форма диспергированного в полимере фуллерена мало эффективна с точки зрения ингибирования деструкции, протекающей по радикально-цепному механизму, поскольку со свободными радикалами могут реагировать только молекулы ингибитора, находящиеся на поверхности кластера. Более эффективны индивидуальные молекулы фуллеренов и небольшие кластеры. Отсюда понятно наличие предельных концентраций фуллеренов при деструкции полимеров.

С другой стороны, экспериментальные данные по термической и термоокислительной деструкции ПС и ПММА в присутствии фуллеренов C_{60} и C_{70} (рис. 1, 2, 3а, 3б) позволяют более точно определить молекулярную растворимость фуллеренов в этих полимерах (возможно, концентрационный переход от небольших кластеров к большим кластерам).

Растворимость C_{60} равна 0.60 мас.% в ПММА и 0.30 мас.% в ПС; растворимость C_{70} 0.70 мас.% в ПММА и 0.34 мас.% в ПС. При концентрации фуллеренов, больше приведенных величин, возможно образование кластеров, содержащих до десятков молекул фуллерена.

Второй особенностью фуллеренов как ингибиторов деструкции полимеров является наличие температурного предела эффективного действия ингибитора, что показано на примерах термической и термоокислительной деструкции ПММА и ПС (рис. 1, 2), причем эти пределы определяются типом деструкции и природой полимера. Ранее [7] было высказано предположение, что ингибирующее влияние фуллеренов C_{60} и C_{70} в радикально-цепном процессе термодеструкции в отсутствие кислорода связано с их взаимодействием со свободными макрорадикалами с образованием термически устойчивых диамагнитных соединений:

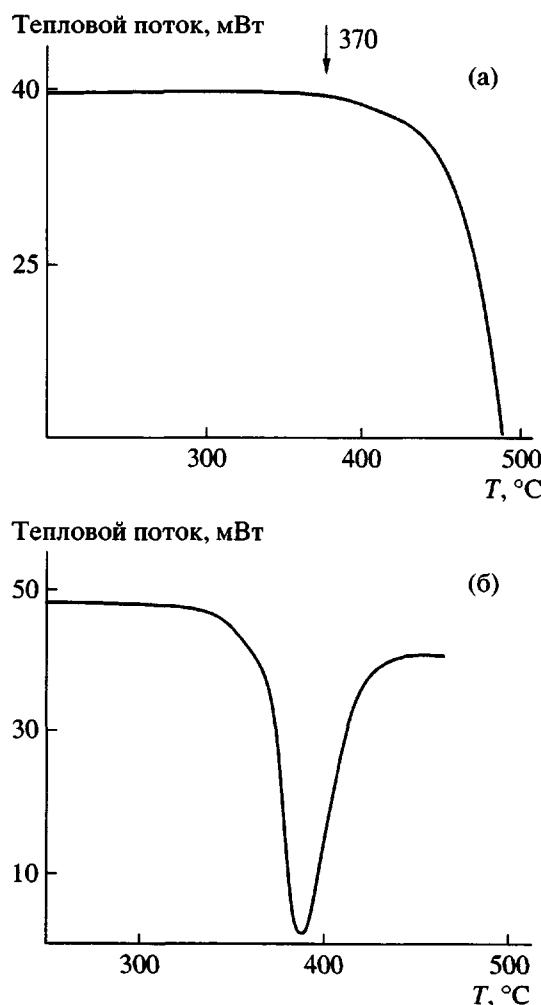


Рис. 6. Кривые ДСК в кислороде фуллерена C_{60} (а) и C_{70} (б).



Реакция (1) протекает в течение индукционного периода, реакция (2) – после индукционного периода. Соединение R_2C_{60} менее эффективно, чем C_{60} .

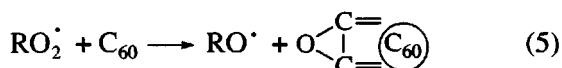
Недавно [14] экспериментально установлено, что фуллерен C_{60} может присоединить не более четырех свободных макрорадикалов, что подтверждает высказанное нами ранее предположение [7].

При высоких температурах деструкции в присутствии фуллеренов, вероятно, протекают равновесные химические реакции



С повышением температуры равновесие смещается в сторону образования свободных радикалов и фуллерена, и при определенной температуре фуллерены C_{60} и C_{70} перестают быть ингибиторами термодеструкции полимеров. Как уже отмечалось, для ПММА с C_{60} $T_{\text{пред}}^1 = 339^\circ\text{C}$; для ПММА с C_{70} $T_{\text{пред}}^1 = 336^\circ\text{C}$; для ПС с C_{60} и с C_{70} $T_{\text{пред}}^2 = 380^\circ\text{C}$. Как видно из этих данных, температурные пределы эффективного ингибирующего действия фуллеренов при термической деструкции определяются только природой полимера: ПС более термостойкий полимер, чем ПММА, вероятно, и реакции (3) протекают в нем при более высокой температуре, чем в ПММА.

Термоокислительная деструкция полимеров является разветвленной цепной реакцией с вырожденным разветвлением цепей [10, 11]. Механизм ингибирования термоокислительной деструкции фуллеренами предложен ранее [5] и заключается в реакциях активных радикалов R^\cdot , RO^\cdot , RO_2^\cdot с фуллереном:



Очевидно, температурные пределы эффективного ингибирования термоокислительной деструкции ПС, ПММА фуллеренами C_{60} и C_{70} не связаны с обратимостью реакций (3), так как они значительно меньше соответствующих величин, определенных при термической деструкции этих полимеров. Например, температурные пределы для ПС и C_{60} (C_{70}) составляют 248 и 380°C ; ПММА и C_{60} (C_{70}) – 309 (317°C) и 339 (336°C). Особенно большая разница в величинах температурных пределов для фуллеренов при термической деструкции по сравнению с термоокислительной деструкцией наблюдается для ПС, что, очевидно, связано с легкостью окисления этого полимера по сравнению с ПММА.

Температурные пределы эффективного действия ингибиторов при стабилизации композиций полимер–фуллерен в процессе термоокислительной деструкции не определяются скоростью окисления одних фуллеренов кислородом, поскольку, например, фуллерен C_{60} начинает окис-

ляться при 370°C (рис. 6а); эта температура значительно больше по величине приведенных для данного ингибитора предельных температур.

Вероятно, чем легче окисляется полимер, например, ПС, тем больше концентрация кислород-центрированных свободных радикалов при более низкой температуре, следовательно, быстрее расходуется по реакциям (4) и (5) фуллерен, находящийся в массе этого полимера.

Особенности термоокислительной деструкции ПММА рассмотрены в работах [1, 3, 4]. Так как основным продуктом его распада является мономер (более 90%), главную роль в этом процессе играют макрорадикалы R^\cdot , потому что мономер получается только по реакции деполимеризации этих радикалов. Вероятно, в механизме ингибирования термоокислительной деструкции ПММА фуллеренами определяющую роль играют реакции (1), (4), (5).

ПК является более термостойким полимером, чем ПММА, тем не менее, его термоокислительная деструкция начинается при 340°C (рис. 5), что значительно меньше температуры начала окисления фуллерена C_{60} , равной 370°C . Вероятно, особенности термоокисления ПК определяют поведение бинарной системы ПК– C_{60} . При сравнении кинетических кривых термоокисления ПММА (рис. 3) и ПК (рис. 4), видна существенная разница в механизмах деструкции полимеров. Форма кинетической кривой термоокисления ПММА характерна для классической разветвленной цепной реакции с вырожденным разветвлением цепи. Кривую деструкции ПК можно отнести к цепной реакции с “внутренним” ингибированием, поскольку наблюдается постоянное уменьшение скорости деструкции полимера со временем вплоть до полной остановки процесса при определенной степени превращения. Вероятно, “внутреннее” ингибирование деструкции ПК связано с хорошо известными фактами сшивания макромолекул и образованием фрагментов с сопряженными связями (наблюдаются окрашивание полимера) при его термоокислении. Введение фуллерена C_{60} в ПК не приводит к стабилизации деструкции этого полимера, так как, возможно, влияние фуллерена не конкурирует с “внутренним” ингибированием. Температуру 335 – 340°C можно назвать высшим температурным пределом термоокисления ПК.

лом для фуллерена C_{60} как антиоксиданта при термоокислительной деструкции полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фуллерены C_{60} и C_{70} являются неорганическими соединениями, состоящими из 60 и 70 атомов углерода, расположенных на поверхности сферы и эллипсоида. Вследствие наличия двойных связей фуллерены взаимодействуют с макрорадикалами, замедляя скорость термической и термоокислительной деструкции полимеров, распадающихся по цепному радикальному механизму.

Фуллерены отличаются от органических соединений, использующихся обычно в качестве ингибиторов, повышенной термической устойчивостью (в том числе, и в присутствии кислорода). Такая устойчивость приводит к двум важным следствиям.

Во-первых, расширяется температурный интервал использования фуллеренов как антиоксидантов в сторону более высоких температур (высший температурный предел 335–340°C) по сравнению с органическими антиоксидантами (температурный предел 270–290°C). “Теоретический” предел для фуллера C_{60} равен 370°C (температура начала интенсивного окисления самого фуллера).

Во-вторых, для каждой бинарной системы фуллерен–полимер характерен свой температурный предел, определяемый в первую очередь химическим строением полимера. Чем легче окисляется полимер (т.е. чем ниже температура, при которой начинается интенсивное окисление полимера, определяемое методом ДСК), тем меньше температурный предел бинарной системы фуллерен–полимер. Например, температурный предел бинарной системы C_{70} –ПС равен 248°C, температура начала интенсивного окисления ПС без фуллера составляет 220°C (метод ДСК). Температурный предел бинарной системы C_{70} –ПММА равен 317°C, температура начала интенсивного окисления ПММА без фуллера 275°C (метод ДСК).

В-третьих, температурные пределы эффективного действия ингибитора в бинарных системах фуллерен–полимер наблюдаются не только при термоокислительной деструкции полимеров, но и при их термической деструкции (в вакууме

или в атмосфере инертного газа). Вероятно, это связано с обратимостью реакций (3). Чем более термостоек полимер (температура начала интенсивной деструкции полимера, определяемая методом ДСК), тем больше температурный предел бинарной системы фуллерен–полимер.

Фуллерены, как неорганические соединения, имеют особенности, связанные с растворимостью в органических полимерах. При небольших концентрациях (меньших 1%) C_{60} в полимере наблюдается “истинная” растворимость фуллерена (слабые комплексы фуллерена и фрагментов макромолекул) или образование небольших кластеров; с повышением концентрации C_{60} формируются кластеры, содержащие до 100 молекул фуллерена (10% C_{60} в полимере) [13]. Очевидно, большие кластеры мало эффективны как антиоксиданты.

Работа выполнена в рамках комплексной программы РАН “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов” и Федеральной научно-технической программы “Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Yakhnov A.S., Lopatin M.A., Novikova M.A. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 10–12. P. 1587.
2. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург В.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 81.
3. Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С., Яхнов А.С., Дмитриев А.А., Денисова В.Н., Новикова М.А., Домрачев Г.А., Анкина Л.И. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 1. С. 79.
4. Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Dmitriev A.A., Yakhnov A.S. // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 7. P. 1073.
5. Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Yakhnov A.S., Dmitriev A.A., Anikina L.I., Novikova M.A., Denisova V.N. // Int. J. Polym. Mater. 2000. V. 46. № 1–2. P. 301.
6. Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Anikina L.I., Novikova M.A., Denisova V.N., Khokhlova L.V. // Int. J. Polym. Mater. 2001. V. 48. № 3. P. 251.
7. Троицкий Б.Б., Домрачев Г.А., Хохлова Л.В., Анкина Л.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1540.

8. Троицкий Б.Б., Домрачев Г.А., Семчиков Ю.Д., Хохлова Л.В., Аникина Л.И., Денисова В.Н., Новикова М.А., Марсенова Ю.А., Ящук Л.Е. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 8. С. 1359.
9. Гинзбург Б.М., Шибаев Л.А., Уголков В.Л. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1293.
10. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990.
11. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
12. Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Yakhnov A.S., Dmitriev A.A., Anikina L.I., Denisova V.N., Novikova M.A. // Int. J. Polym. Mater. 2000. V. 46. № 1–2. P. 315.
13. Гинзбург Б.М., Смирнов А.С., Филатов С.К., Шибаев Л.А., Меленевская Е.Ю., Новоселова А.В., Шепелевский А.А. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 3. С. 472.
14. Mathis C., Audouin F., Nuffer R. // Book of Abstr. 6 Biennal Int. Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. St. Petersburg, 2003. P. 33.

Temperature and Concentrations Limits for Fullerenes C₆₀ and C₇₀ as Polymer Degradation Inhibitors

**B. B. Troitskii, L. V. Khokhlova, A. N. Konev, V. N. Denisova,
M. A. Novikova, and M. A. Lopatin**

Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Tropinina 49, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—For the thermal and thermooxidative degradation in fullerene (C₆₀, C₇₀)–polymer (PMMA, polystyrene) systems, concentration limits were observed for the stabilizing effect of fullerenes that depend on the solubility of the fullerene in a polymer: for polystyrene and PMMA, these values are 4×10^{-3} and 8×10^{-3} mol/kg of fullerene, respectively. Thermal and thermooxidative degradation carried out in the presence of fullerenes were also characterized by the existence of temperature limits for the effective action of inhibitors. For polystyrene-based systems containing C₆₀ or C₇₀, the temperature limit of thermal degradation was 380°C; for PMMA-based systems, this parameter amounted to 339 and 336°C for C₆₀ and C₇₀, respectively. For the thermooxidative degradation of these polymers and a polycarbonate, the temperature range 335–340°C was the highest temperature limit for fullerene C₆₀ as an antioxidant, which was much lower than 370°C, the temperature corresponding to the onset of the intense oxidation of fullerene.