

05;12

Влияние C_{60} на термостойкость привитого к нему полиэтиленгликоля

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

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

Поступило в Редакцию 22 апреля 1997 г.

На примере полиэтиленгликоля, привитого к фуллерену C_{60} , с помощью масс-спектрометрического термического анализа исследована термодеструкция регулярных полимерных сеток, сшитых молекулами C_{60} по концевым группам полиэтиленгликоля. Характер термодеструкции сеток существенно отличается от термодеструкции свободного полиэтиленгликоля и других полимерных систем, исследованных ранее. Прививка к C_{60} способствует увеличению термостойкости полиэтиленгликоля.

Настоящая работа является развитием исследований [1–4] влияния фуллерена C_{60} на термостойкость различных типов полимерных соединений. В работе [1] на примере атактического полистирола масс-спектрометрическим методом было показано, что прививка полистирола к фуллерену C_{60} приводит к сильному (более чем на 100°) снижению термостойкости полистирола. В той же работе было обнаружено, что и в случае смеси полистирола с C_{60} термостойкость полистирола снижается. Однако в случае смеси C_{60} с полиметилметакрилатом, синтезированным методом свободно-радикальной полимеризации, присутствие C_{60} приводит к повышению термостойкости полимера [3]. Повышение термостойкости наблюдалось также для поли-*N*-винилпирролидона, сшитого в нерегулярную сетку через карбонильные группы молекулами C_{60} [4]. Примечательно, что в исследованных случаях повышение термостойкости проявлялось не только в смещении основного процесса термодеструкции в сторону высоких температур, но и в ингибировании других процессов термодеструкции (разыгрывающихся при более низких температурах) вплоть до их полного подавления.

В настоящей работе с помощью масс-спектрометрического термического анализа [5] впервые исследованы регулярные полимерные сетки

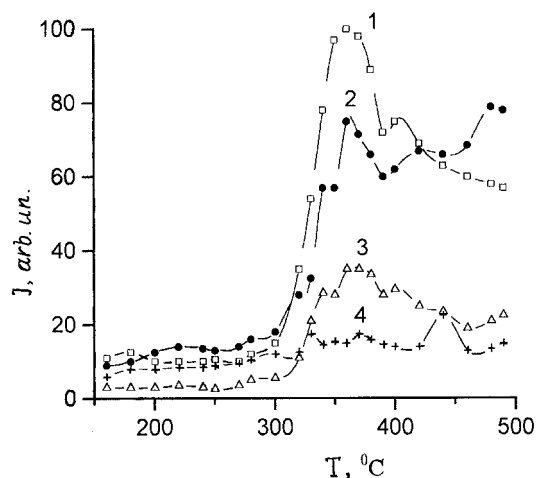


Рис. 1. Масс-термограмма исходного полиэтиленгликоля с молекулярной массой ~ 1000 . 1 — $m/e = 45$; 2 — 44; 3 — 89; 4 — 117.

на основе низкомолекулярных полиэтиленгликоля, сшитые по концевым группам молекулами C_{60} .

Фуллерен C_{60} получали так же, как и в работах [1–4]. Для прививки к C_{60} использовали полиэтиленгликоль марки "Fluka A.C." с молекулярной массой $MM = 950-1050$. Полиэтиленгликоль растворяли в толуоле и активировали при кипении растворителя в аргоне, используя 3-кратный избыток калия по отношению к количеству ОН-групп. Активированный полиэтиленгликоль использовали для реакции с C_{60} . Поскольку каждая молекула полиэтиленгликоля имеет 2 концевые ОН-группы, то в результате реакции возможно образование макромолекул, имеющих C_{60} как на обоих концах, так и на одном конце. Кроме того, если учесть способность C_{60} присоединять несколько молекул полиэтиленгликоля, то возможно образование сетчатой структуры, в узлах которой расположены молекулы C_{60} . По-видимому, такая ситуация реализовалась на практике, поскольку наряду с растворимой фракцией, представляющей собой молекулы C_{60} с одной привитой молекулой полиэтиленгликоля, получалась нерастворимая фракция. Именно эта последняя фракция была предметом изучения в данной работе.

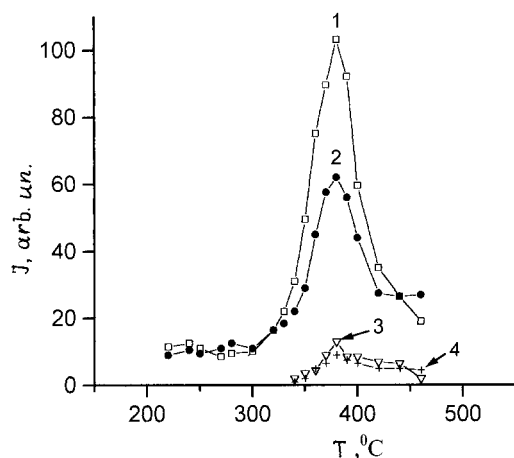


Рис. 2. Масс-термограмма полиэтиленгликоля с молекулярной массой $\sim 20\,000$. 1 — $m/e = 45$; 2 — 44; 3 — 103; 4 — 117.

Масс-спектры снимали на масс-спектрометре MX-1320, нагревая образцы в вакууме (10^{-2} – 10^{-3} Pa) со скоростью $5^\circ/\text{min}$. На рис. 1 представлена масс-термограмма полиэтиленгликоля "Fluka". Вследствие низкого значения молекулярной массы полиэтиленгликоля кривые выхода продуктов термодеструкции имеют необычный вид (не всегда выраженный максимум и отсутствие нисходящей части кривой). Это связано с относительно высокой летучестью полимера, который лишь частично деструктурирует, в то время как значительная часть его передвигается по деструктору в области, где температура более низка, и снова частично деструктурирует, когда температура поднимается до значений, необходимых для деструкции и т.д. Справедливость объяснения наблюдаемого вида термограмм подтверждается опытами с более высокомолекулярным полиэтиленгликолем — в этом случае термограммы имеют обычный вид (рис. 2).

Несмотря на "необычность" термограмм низкомолекулярного полиэтиленгликоля, можно сделать выводы относительно основных продуктов его деструкции — это фрагменты с массой 45 ($\bullet\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ или $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}\bullet$), 44 ($\bullet\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}\bullet$), 89 ($\bullet\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ или $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}\bullet$), 117

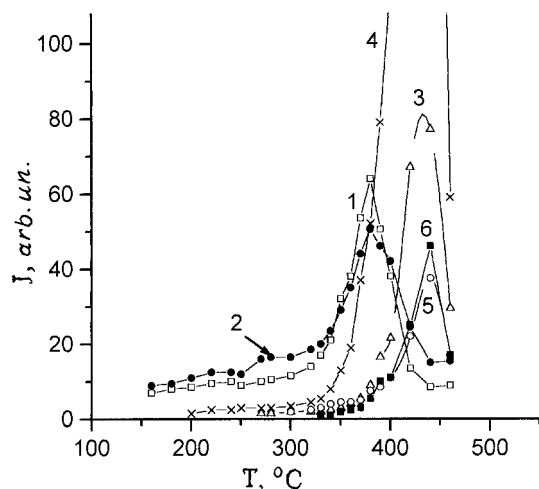


Рис. 3. Масс-термограмма сетки из макромолекул полиэтиленоксида, сшитых молекулами фуллерена C_{60} . 1 — $m/e = 45$; 2 — 44; 3 — 91; 4 — 104 (в приведенной шкале максимум пика достигает 423 произв. ед.); 5 — 117; 6 — 118.

$(CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2\cdot)$. За начало термодеструкции полиэтиленгликоля "Fluka" следует, очевидно, принять $T_0 = 300^\circ C$, а за температуру пика термодеструкции — $T_{max} = 360^\circ C$.

Масс-термограмма фуллеренсодержащего полиэтиленоксида¹ (рис. 3) существенно отличается от масс-термограмм полиэтиленгликоля. Наблюдаются две группы пиков выхода ионов. Более низкотемпературные пики с $T_{max}=360^\circ C$ наблюдаются для ионов с массой 45, 44, 43. Однако наиболее интенсивным является пик, соответствующий выходу иона с массой 104 ($\cdot O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O\cdot$), не характерного для масс-термограмм полиэтиленгликоля. Для него имеем $T_0 \approx 320^\circ C$ и $T_{max} \approx 440^\circ C$, что на 20 и 80 градусов выше, чем соответствующие характеристики полиэтиленгликоля. Кроме иона с массой 104 в тех же температурных интервалах имеются ионы с массой 91, 117, 118, но с гораздо меньшей интенсивностью выхода.

¹ Полиэтиленгликоли, утратившие концевые гидроксильные группы, в химии полимеров принято называть полиэтиленоксидами.

Полученный результат может быть объяснен только тем, что благодаря реакции фуллерена и полиэтиленгликоля произошло образование продукта, имеющего ковалентную связь с фуллереном. Известно, что термостабильность полиэтиленгликоля существенно повышается, если провести этерификацию концевых гидроксильных групп [6], т.е. термодеструкция полиэтиленгликоля начинается с концевых гидроксильных групп. По-видимому, основная часть анализируемого продукта представляет собой полиэтиленгликоль, молекула которого с двух сторон присоединена к молекулам фуллерена. В пользу этого говорит не только повышенная термостабильность фуллеренсодержащего полиэтиленоксида, но и состав продуктов термодеструкции.

Если полиэтиленгликоль деструктирует с концов, то становится понятным, почему наиболее интенсивным при его деструкции является ион с массой 45 (CH_2-CH_2-OH), содержащий гидроксильную группу. В случае фуллеренсодержащего полиэтиленоксида в области высоких температур интенсивность этого иона ничтожно мала по сравнению с ионом 104, а его вероятная структура ($\bullet O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O\bullet$) подтверждает отсутствие гидроксильных групп в исходном продукте.

Что касается низкотемпературных пиков при $\sim 380^\circ C$ (кривые 1, 2), соответствующих ионам с массами 45 и 44, то объяснить их можно присутствием продукта взаимодействия полиэтиленгликоля с одной молекулой фуллерена. В этом случае деструкция начинается с гидроксильной части молекулы и протекает так же, как деструктирует исходный полиэтиленгликоль (ср. с рис. 2 и положением основных пиков на рис. 1). Однако пики не "ползут", как это происходит с низкомолекулярным полиэтиленгликолем (рис. 1), поскольку второй конец молекул полиэтиленгликоля, по-видимому, связан с фуллереном.

Настоящая 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., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 4. С. 73–77.
- [2] Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 18. С. 57–60.

- [3] Шибает Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 18. С. 81.
- [4] Шибает Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 18. С. 87.
- [5] Шибает Л.А., Антонова Т.А., Федорова Л.А., Кленин С.И., Барановская И.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соедин. Сер. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1874–1880.
- [6] Mito J. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers / Ed. by H.H.G. Jellinek. N.Y., Elsevier Sci. Pub. Co, 1978. P. 247–294.