

05;10;12

Особенности термодеструкции поли-*N*-винилпирролидона, сшитого молекулами фуллерена C₆₀

© Л.А. Шибаяев, 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 9 апреля 1997 г.

На примере поли-*N*-винилпирролидона с помощью масс-спектрометрического термического анализа исследована термодеструкция полимерных сеток, полученных в результате сшивки через функциональные группы пирролидоновых циклов молекулами C₆₀. Характер термодеструкции сеток существенно иной по сравнению с характером термодеструкции свободного поли-*N*-винилпирролидона.

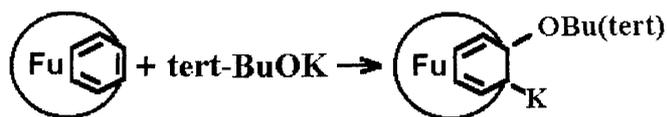
Настоящая работа является продолжением серии исследований [1–3] влияния фуллерена C₆₀ на термостойкость различных типов полимерных соединений. Здесь впервые в этом аспекте исследованы нерегулярные полимерные сетки, полученные в результате сшивки через карбонильные группы пирролидоновых циклов поли-*N*-винилпирролидона молекулами C₆₀.

В качестве объекта исследования был выбран фуллеренсодержащий поли-*N*-винилпирролидон, полученный по новому способу синтеза, позволяющему ввести достаточно большие количества C₆₀, ковалентно связанного с поли-*N*-винилпирролидоном.

Детали синтеза будут опубликованы в другой работе; в этом сообщении лишь укажем его основные принципы, а в наибольшей степени остановимся на результатах масс-спектрометрического термического анализа [4] влияния C₆₀ на термодеструкцию фуллеренсодержащего поли-*N*-винилпирролидона по сравнению с термодеструкцией исходного поли-*N*-винилпирролидона.

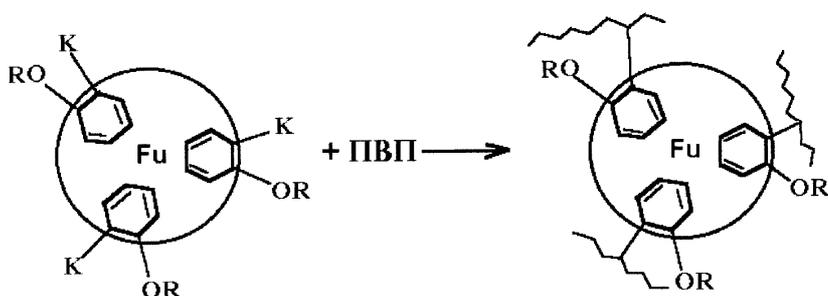
В качестве исходного материала использовали поли-*N*-винилпирролидон марки "Serva" с молекулярной массой $MM = 10000$. Для

получения фуллеренсодержащего поли-*N*-винилпирролидона сначала активировали C_{60} путем реакции в растворе с трет-бутилатом калия (*tert*-BuOK) при соотношении 1:3:



Контроль за изменениями концентраций компонентов реакции позволяет допустить, что к каждой молекуле C_{60} присоединилось в среднем 3 молекулы *tert*-BuOK.

Таким образом, в результате взаимодействия с поли-*N*-винилпирролидоном (ПВП на схеме) может образоваться сетка:



Поскольку макромолекула поли-*N*-винилпирролидона содержит около 100 повторяющихся звеньев, а использованное молекулярное соотношение C_{60} и повторяющихся звеньев поли-*N*-винилпирролидона равно 1:24 (~21 вес.% C_{60}), то каждая макромолекула поли-*N*-винилпирролидона может сшиваться с соседними молекулами многократно и давать нерастворимый, сшитый продукт, что и наблюдается экспериментально. Очевидно, что в узлах этой сетки лежат молекулы C_{60} , при этом важной топологической особенностью сетки является то обстоятельство, что межмолекулярные сшивки осуществляются через карбонильные группы пирролидоновых циклов по закону случая (т.е. сетка нерегулярна).

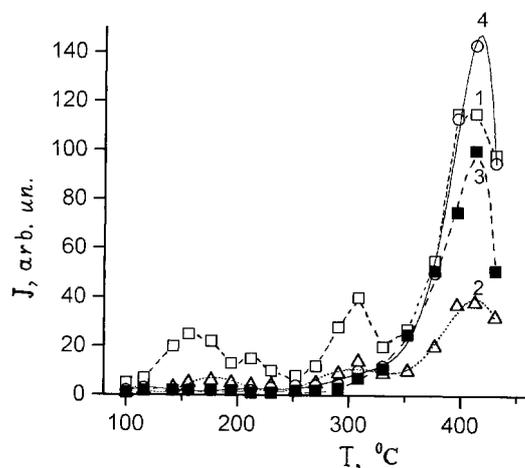


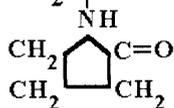
Рис. 1. Зависимость интенсивности выхода основных продуктов термодеструкции поли-*N*-винилпирролидона от температуры: 1 — масса 85; 2 — масса 84; 3 — масса 56; 4 — масса 111.

Масс-термограмма исходного поли-*N*-винилпирролидона (рис. 1) имеет определенное сходство с масс-термограммой полиметилметакрилата, синтезированного методом радикальной полимеризации [3]. Поскольку поли-*N*-винилпирролидон синтезирован таким же методом, а положения максимумов на термограммах (170, 220, 320 и 420°C) близки к таковым для полиметилметакрилата, можно объяснить происхождение максимумов аналогичным образом: присутствие в основной цепи поли-*N*-винилпирролидона фрагментов, в которых повторяющиеся звенья присоединены друг к другу по типу "голова к голове", а также наличие концевых неопределенных групп приводят к разрыву "ослабленных" связей С–С в цепи с последующей деполимеризацией при температурах, существенно более низких, чем температура термодеструкции цепей поли-*N*-винилпирролидона, не содержащих слабых связей.

Однако в случае поли-*N*-винилпирролидона дело осложнено присутствием в повторяющемся звене α -атома водорода, что приводит при термодеструкции, во-первых, к реакциям обрыва и переноса цепи, а во-вторых, — к разрывам относительно слабой связи С–N, что ведет к отрыву пирролидоновых циклов от молекулы поли-*N*-винилпирролидона.

Таким образом, процесс деструкции поли-*N*-винилпирролидона не сводится к деполимеризации. Действительно, в масс-спектрах, кроме ионов с массой

111 [молекулярный ион, $\text{CH}_2=\text{CH}$],



наблюдаются ионы с массой 84 $\left[\begin{array}{c} \dot{\text{N}} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]$ и 85 $\left[\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]$,

а также ионы с массой 56 $\left[\begin{array}{c} \cdot\text{CH}_2-\text{C}-\dot{\text{N}}\cdot \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]$ или $\left[\begin{array}{c} \cdot\text{CH}_2-\dot{\text{N}}-\text{C}\cdot \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]$ или $\left[\begin{array}{c} \cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\cdot \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]$ и т.д.], относительная интенсивность которых меня-

ется в интервале температур 100–500°C (см. таблицу).

Интенсивность выхода основных продуктов термодеструкции (в относительных единицах), соответствующих различным значениям m/e

$T, ^\circ\text{C}$	m/e			
	111	85	84	56
170	40	1000	320	100
220	100	1000	320	125
320	87	1000	325	200
420	1000	786	253	693

По-видимому, в первых трех пиках при соответствующих температурах, в первую очередь, происходит отрыв пирролидоновых циклов по связям C–N, расположенным вблизи ”дефектных” конфигураций основной цепи. Интенсивность выхода молекулярных ионов примерно на 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.

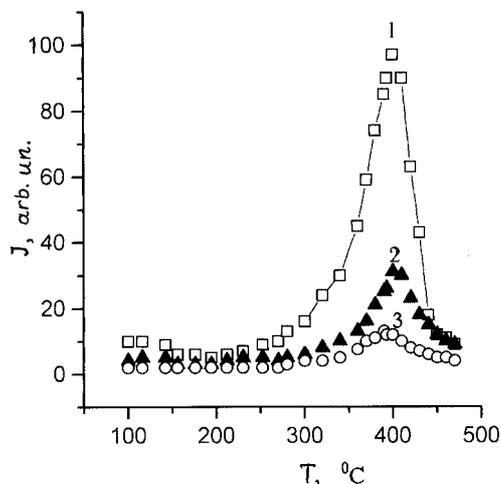


Рис. 2. Зависимость интенсивности выхода основных продуктов термодеструкции сетки из фуллеренсодержащего поли-*N*-винилпирролидона от температуры: 1 — масса 85; 2 — масса 84; 3 — масса 111.

В 4-м пике, вблизи 420°C, характер термодеструкции меняется, так как становится возможным гомолитический разрыв любых (а не только "дефектных") связей в повторающемся звене. Кроме того, процесс деполимеризации (с образованием продуктов 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.

На масс-термограмме фуллеренсодержащего поли-*N*-винилпирролидона (рис. 2) практически отсутствуют все низкотемпературные пики. Все продукты термодеструкции выходят в области $\approx 400^\circ\text{C}$. Хотя температурное положение этого пика несколько смещается в сторону более низких температур по отношению к 4-му пику термодеструкции поли-*N*-винилпирролидона (очевидно, из-за того, что связь $\text{C}_{60}\text{-C}$ слабее, чем C-C связь в основной цепи), однако отсутствие низкотемпературных пиков можно трактовать как повышение термостойкости системы по сравнению с исходным поли-*N*-винилпирролидоном.

Наличие сшивок препятствует процессу деполимеризации, виден только слабый пик с массой 111. По-видимому, термодеструкция идет преимущественно с отрывом пирролидоновых циклов (массы 84 и 85), и только ~ 10% цепей разлагается в результате деполимеризации.

Таким образом, в случае сеток фуллеренсодержащего поли-*N*-винилпирролидона можно говорить об ингибировании фуллереном C₆₀ (как это было в случае полиметилметакрилата [3]) низкотемпературной деструкции, некотором снижении термостабильности основной цепи поли-*N*-винилпирролидона при высокой температуре и о разложении полимерной цепи с отщеплением пирролидонового цикла как о преобладающем механизме термодеструкции.

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., Федорова Л.А., Кленин С.И., Барановская И.А., Ерусалимский Б.Л. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1874–1880.