

02;12

О механизме термодеструкции полистирола, привитого к фуллерену C_{60}

© Б.М. Гинзбург, А.О. Поздняков, О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 29 июня 1999 г.

Предложена модель процесса термодеструкции полистирола, присоединенного к C_{60} ковалентной связью, с помощью которой объясняются различные особенности его экспериментальных масс-термограмм.

В работах [1–3] в сжатой форме были приведены результаты исследований термодеструкции фуллереносодержащих систем на основе полистирола методом термодесорбционной масс-спектрометрии. Было обнаружено, что прививка цепей полистирола к фуллерену C_{60} сильнее всего образом влияет как на характер термодеструкции полистирола, так и на термическое поведение C_{60} . Однако масс-термограммы исследованных систем имели достаточно сложный характер, и о механизмах указанных процессов были сделаны заключения лишь самого общего характера. Цель данного сообщения заключается в анализе всех имеющихся к настоящему времени опубликованных данных, в результате которого оказалось возможным предложить модель процесса термодеструкции полистирола, привитого к фуллерену C_{60} , объясняющую особенности экспериментальных масс-термограмм. Эта модель может иметь общее значение для полимеров, привитых к фуллеренам.

Во всех указанных работах [1–3] основным объектом исследования был фуллерен C_{60} с привитыми к нему 6 лучами полистирола со средней молекулярной массой 1400–1500. В работе [1] термодеструкцию регистрировали по выходу продукта с массой 104, соответствующей повторяющемуся звену полистирола и дающей наиболее интенсивный пик в панорамном масс-спектре. Термостойкость полимера характеризовали температурой максимума скорости выхода продуктов термодеструкции (температурой низкотемпературного максимума, когда максимумов было два). Основным результатом работы [1] заключался в том,

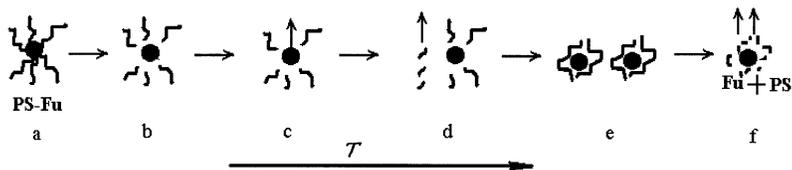


Рис. 1. Схема для объяснения особенностей масс-термограмм.

что образование ковалентной связи между C₆₀ и полистиролом приводит к снижению его термостойкости более, чем на 100°C (ср. рис. 1, *a* и *b*).

Поскольку на масс-термограммах C₆₀ с привитым полистиролом наблюдалось два пика, то первый пик, смещенный на 100°C в сторону более низких температур (по сравнению с пиком для чистого полистирола), приписывался деструкции полистирола, привитого к C₆₀, а второй пик, смещенный на ~ 50°C в ту же сторону, — термодеструкции свободного полистирола, имевшегося в исходном продукте в качестве примеси, количество которой могло составлять до 15% [4]. Возрастание этого пика (кривая 2 на рис. 1, *b*) при добавлении в образец фуллерена C₆₀, казалось бы, косвенно подтверждало указанное отнесение второго пика [1], поскольку для чистого полистирола этот эффект также наблюдался (ср. кривые 1 и 2 на рис. 1, *a*). Однако интенсивности обоих пиков на масс-термограммах C₆₀ с привитым полистиролом были практически одинаковы, что противоречило максимальной оценке доли примеси в 15%. Можно было предположить, что указанный эффект является лишь кажущимся: наличие интенсивного первого пика могло исказить истинную интенсивность соседнего второго пика, но последующие исследования [2] опровергли возможность такой интерпретации.

Масс-спектрометрические данные работы [2] (рис. 1, *c, d*) получали на тех же самых образцах, что и в работе [1], но анализ продуктов термодеструкции проводился при скорости нагревания 0.08°/s (вместо 10°/s в работе [1]). Для чистого полистирола температурное положение максимумов выхода основных продуктов термодеструкции (рис. 1, *c*) оказалось сдвинутым на ~ 50°C в сторону более низких температур, чем при высокой скорости нагревания. Для фуллерена C₆₀ с привитыми цепями вместо низкотемпературного пика наблюдалось лишь плечо или слабый максимум, а основная интенсивность выхода продуктов

термодеструкции наблюдалась во втором пике. Плечо, или первый пик, естественно приписать, как и в работе [1], деструкции полистирола, привитого к C_{60} . В соответствии с литературой [5] уменьшение термостойкости полимера, привитого к фуллерену C_{60} , происходит вследствие пониженной энергии связи, находящейся в β -положении к C_{60} , разрушение которой инициирует процесс термодеструкции.

Однако высокая интенсивность второго пика не позволяет приписать его происхождение деструкции сравнительно небольшой примеси чистого полистирола. Для интерпретации этого пика можно сделать предположение, что после разрушения слабой β -связи возникающие свободные радикалы лишь частично деструктируют, и при этом лишь часть образовавшихся продуктов выходит из образца. Другая часть образовавшихся низкомолекулярных продуктов образует ассоциаты с фуллереном C_{60} , а основная масса свободных радикалов полистирола дезактивируется, образуя цепи свободного полистирола. Именно "удержанные" низкомолекулярные продукты и цепи, образовавшиеся при дезактивации свободных радикалов, при последующем нагревании дают выход повторяющихся звеньев и других фрагментов в высокотемпературном пике на масс-термограммах.

Суммарные времена указанных процессов, несмотря на кратковременность элементарных актов, по-видимому, сопоставимы с временем эксперимента. Это связано с тем, что процессы достаточно сложны и включают в себя процессы теплопереноса, динамические процессы распада и рекомбинации, процессы диффузии (они важны только для массивных образцов) и т.д. В силу сопоставимости с временами эксперимента реализация этих процессов должна зависеть от скорости нагревания образцов. Чем ниже скорость нагревания, тем в большей степени реализуются указанные процессы. Соответственно при понижении скорости нагревания должно наблюдаться перераспределение интенсивности выхода продуктов термодеструкции в двугорбой кривой в пользу второго, более высокотемпературного пика, что и наблюдается экспериментально.

В работе [3] исследовалось термическое поведение C_{60} при термодеструкции тех же систем. Полученные результаты показывают, что выход фуллерена C_{60} также имеет два максимума, близкие по температурному положению к максимумам выхода продуктов деструкции полистирола и в то же время далеко отстоящие от максимума выхода C_{60} из пленки чистого фуллерена или из смеси фуллерена с полистиролом. Эти данные

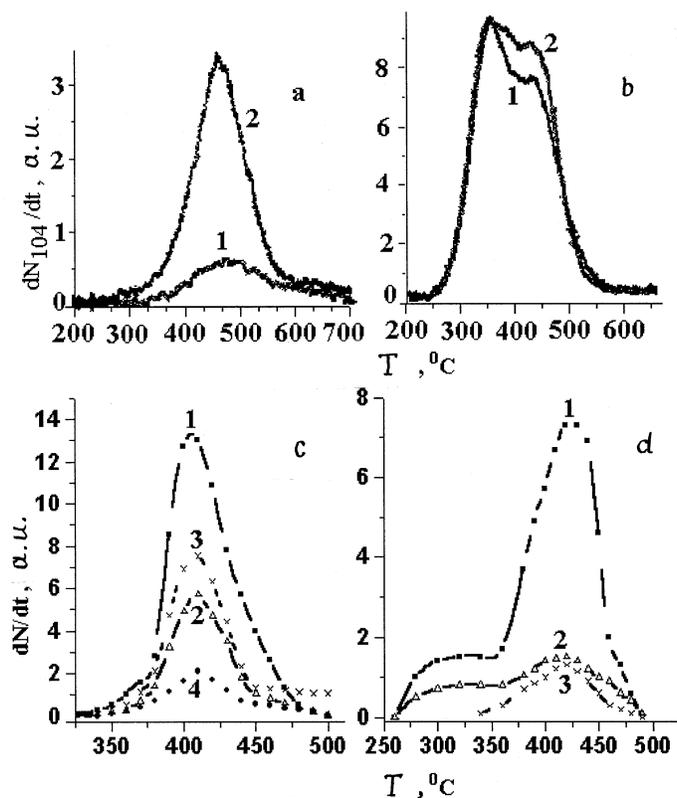


Рис. 2. Температурные зависимости скорости dN/dt выделения продуктов термодеструкции полистирола и полистирола, привитого к C_{60} . Нагревание со скоростью $10^\circ/s$ (a, b), выделение осколков с массой 104 из: полистирола (a, кривая 1), смеси полистирола с C_{60} (при молекулярном соотношении $\sim 1:1$) (a, кривая 2); полистирола, привитого к C_{60} (b, кривая 1) и привитого полистирола с добавкой C_{60} (b, кривая 2). Нагревание со скоростью $0.08^\circ/s$ полистирола (c) и полистирола, привитого к C_{60} (d), выделение осколков с массой 104 (1), 91 (2), 78 (3) и 118 (4).

важны для представления общей картины процессов термодеструкции в исследованных системах. Так, из них следует, что выход фуллерена в первом пике происходит интенсивнее, чем выход продуктов деструкции

полистирола. Можно предположить, что после отрыва первой цепи полистирола от фуллерена отрыв последующих цепей происходит с большей легкостью и радикалы фуллерена полностью освобождаются от привитых цепей.

Для объяснения особенностей масс-термограмм полистирола, присоединенного к фуллерену C_{60} ковалентной связью (рис. 1, *a* на схеме), предлагается модель со следующей последовательностью элементарных актов: разрушение слабых β -связей (*b*); выход части молекул C_{60} , освобожденных от привитых цепей полистирола, в 1-м пике (*c*); деструкция части образующихся радикалов полистирола с выходом их различных летучих фрагментов в 1-м пике (*d*); дезактивация основной части радикалов и низкомолекулярных фрагментов полистирола, образование их ассоциатов с C_{60} (*e*); разрушение ассоциатов полистирола и его низкомолекулярных фрагментов с C_{60} и деструкция цепей полистирола, сопровождающиеся выходом C_{60} и фрагментов цепей полистирола во 2-м пике (*f*).

В соответствии с предложенной моделью (даже при отсутствии какой бы то ни было примеси чистого полистирола) фуллерен C_{60} с привитыми цепями полистирола всегда будет давать двугорбые масс-термограммы выхода основных продуктов термодеструкции полистирола. Первый пик соответствует деструкции цепей полистирола, привитых к C_{60} , а второй — термодеструкции цепей полистирола, образовавшихся в результате дезактивации его радикалов, а также выделению низкомолекулярных фрагментов полистирола, удерживаемых в ассоциатах с C_{60} .

Предложенная модель может оказаться справедливой и для других полимеров, привитых к фуллеренам. При этом соотношение интенсивностей обоих пиков будет зависеть от ряда факторов: скорости нагревания, природы прививаемого полимера (величины зипа) и длины привитых лучей.

Относительная интенсивность низкотемпературного пика должна возрастать при: увеличении скорости нагревания, увеличении зипа, уменьшении молекулярной массы лучей. Указанная зависимость от скорости нагревания и молекулярной массы прививаемых лучей действительно наблюдается [1,2,6]: влияние скорости нагревания иллюстрируется рис. 2, *b* и 1, *c*, а увеличение молекулярной массы цепей привитого полистирола до ~ 5000 приводило к относительному уменьшению низкотемпературного плеча на масс-термограммах [6].

Если следовать предложенной модели, то должно иметь место следующее соотношение:

$$I_1/(I_1 + I_2) = Z/M,$$

где I_1, I_2 — интегральные интенсивности низкотемпературного и высокотемпературного пиков соответственно; Z — молекулярная масса, соответствующая зипу; M — молекулярная масса привитой цепи. Для оценки зипа воспользуемся масс-термограммой, полученной при низкой скорости нагрева (рис. 1, *c*). Величину I_1 определим как сумму площадей под всеми наблюдаемыми низкотемпературными пиками (“плечами”), в данном случае соответствующими массам 104 и 91, а величину I_2 определим как сумму площадей высокотемпературных пиков для всех трех основных наблюдаемых масс: 104, 91 и 78. Тогда величина $I_1/(I_1 + I_2)$ оказывается равной ≈ 0.22 , а величина зипа соответственно ≈ 3.16 , что согласуется с величиной 3.2 для полистирола по данным литературы [7]. Этот результат не только служит подтверждением справедливости предложенной модели, но и открывает новые возможности простой экспериментальной оценки величины зипа.

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] *Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С.* и др. // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40. А. № 2. С. 247–254.
- [3] *Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Гинзбург Б.М.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 18. С. 57–60.
- [4] *Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Киппер А.И., Виноградова Л.В., Терентьева И.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.И.* // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38. А. № 6. С. 964–972.
- [5] *Шибяев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю.* // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. № 5. С. 835–841.
- [6] *Шибяев Л.А.* Отчет по проекту “Трибол” Российской научно-технической программы “Фуллерены и атомные кластеры” за 1995–97 гг.
- [7] *Cameron G.G., McWalter I.T.* // European Polymer Journal. 1970. V. 6. N 12. P. 1601–1603.