

02;05;11;12

Исследование твердофазных композиций полистирол–фуллерен

© С.В. Гладченко, Г.А. Полоцкая, А.В. Грибанов, В.Н. Згонник

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 27 апреля 2001 г.)

Исследованы пленки композиций полистирола, содержащие от 0 до 0.45 mol% фуллерена C_{60} . Установлено, что введение фуллерена увеличивает плотность молекулярной упаковки цепей ПС и таким образом оказывает влияние на транспорт малых молекул через полимерные пленки. Процесс диффузии молекул газа через пленки композиций осуществляется медленнее, чем через пленки ПС, а газоразделительные свойства композиций выше. Методом диэлектроскопии показано, что в пленках композиций, приготовленных из растворов, сохраняется кластерное состояние фуллеренов. Прогрев образцов выше температуры стеклования ПС без доступа воздуха приводит к увеличению времени релаксации α -перехода ПС в композициях, содержащих больше 0.15 mol% фуллерена. Этот эффект обусловлен достаточно сильным межцепным взаимодействием, которое осуществляется через молекулы фуллерена, входящие в комплексы ПС– C_{60} . Характерные изменения наблюдали при исследовании композиций методом ЯМР спектроскопии.

Введение

Использование химически активной чисто углеродной молекулы фуллерена для модификации известных полимеров позволяет получить материалы с новыми свойствами [1–4]. Интенсивно развиваются исследования различных типов фуллереносодержащих полимеров, среди которых системы, характеризующиеся наличием одной или нескольких ковалентных связей между фуллереном и полимером, а также полимерные композиции или комплексы, содержащие фуллерены, в которых связь осуществляется за счет образования донорно-акцепторных и(или) гидрофильно-гидрофобных взаимодействий.

Полистирол (ПС) является одним из первых полимеров, которые удалось успешно модифицировать фуллереном [5–20]. Для создания фуллереносодержащего ПС использовались разные подходы: процессы радикальной и анионной полимеризации, приготовление соответствующих композиций. Стандартный метод получения фуллереносодержащего ПС основан на проведении свободнорадикальной полимеризации стирола в присутствии фуллерена как в блоке, так и в ароматическом растворителе с образованием темно-коричневого полимера [5,6]. В литературе довольно подробно изучен механизм образования фуллереносодержащего ПС методом анионной полимеризации через образование "живых" фуллереносодержащих активных центров, приводящий к формированию сложных звездообразных и гантелевидных структур [7–12]. Показана возможность создания композиций с координационными связями при соединении полистирола и фуллерена [13,14]. В работах, посвященных фуллереносодержащему ПС, в основном рассматривались проблемы синтеза, оптические и фотофизические свойства, в частности спектральные характеристики, и другие свойства фуллереносодержащего ПС в растворах [15–18].

Однако для более полной оценки возможностей прикладного использования фуллереносодержащего ПС необходимо не только глубокое понимание особенностей

поведения таких комплексов в растворе, но и знание основных характеристик, ответственных за поведение в твердом состоянии. В работах [19,20] методом масс-спектрометрического термического анализа изучено влияние фуллерена на процессы термодеструкции его композиций с ПС. Характер взаимодействия между компонентами системы, а также взаимное влияние на структурные и кинетические параметры обоих компонентов определяют физические свойства полимерного материала.

Цель настоящей работы — исследовать структуру и некоторые практически значимые свойства композиций ПС и C_{60} в твердом состоянии при использовании методов ЯМР, диффузии газов и диэлектрической релаксации. Объекты исследования — пленки, полученные из разбавленных растворов смесей ПС и C_{60} .

Экспериментальная часть

Экстракт фуллерена с содержанием более 98% C_{60} (ФТИ РАН) очищали от следов влаги при прогреве до 100°C в вакууме. Для приготовления пленок фуллерен (C_{60}) растворяли в толуоле. ПС с молекулярной массой $3.2 \cdot 10^5$ растворяли также в толуоле. Затем толуольные растворы C_{60} и ПС смешивали в рассчитанном соотношении, причем % mol C_{60} = количество молекул C_{60} : количество мономерных звеньев ПС. Пленки толщиной $\sim 30 \mu\text{к}$ получали методом испарения толуола из смеси растворов C_{60} и ПС на поверхности целлофана при температуре 40°C.

Плотность пленок (ρ) определяли флотационным методом в водном растворе сахарозы при 20°C. Коэффициент плотности молекулярной упаковки рассчитывали по формуле А.И. Китайгородского

$$k = \frac{N \sum_i \Delta V_i}{M} \rho,$$

где N — число Авогадро; M — масса мономерного звена; $\sum \Delta V_i$ — объем мономерного звена, определенный по сумме групповых вкладов [21].

Перед измерением диэлектрических свойств образцы пленок были высушены в вакууме при 40°C в течение 4 h. Диэлектрические измерения проведены при частотах от 0.1 до 100 kHz в вакуумированной герметической стеклянной ячейке с прижимными хромированными электродами из латуни при вакууме 1.3 Pa (Н/м²) в диапазоне температур от комнатной до 130–150°C. После первого измерения образцы охлаждали и повторно измеряли зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) в том же температурно-частотном диапазоне.

Энергию активации дипольной поляризации (ΔU) рассчитывали из зависимостей Аррениуса по формуле $\tau = \tau_0 e^{\Delta U/RT}$. Времена релаксации находили из соотношения $\tau = 1/2\pi f_m$, где τ — время релаксации, при котором tg δ проходит через максимум при данной температуре; f_m — частота, при которой tg δ имеет максимальное значение при постоянной температуре.

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле ¹³C были получены на спектрометре СХР-100 с рабочей частотой 25.18 mHz с использованием методик вращения под магическим углом и передачи поляризации.

Газоразделительные свойства исследовали на установке ПГД-01 путем пропускания потока воздуха через исследуемую пленку (мембрану), расположенную в ячейке диффузионного типа, при температуре 30°C и перепаде парциальных давлений газов 101325 Pa(Н/м²). Количество и состав газа на выходе из ячейки анализировали хроматографическим методом. По данным анализа рассчитывали коэффициенты газопроницаемости кислорода и азота, а также фактор селективности их разделения на данной мембране. Коэффициент проницаемости газа i (\bar{P}_i) зависит от физическо-химических свойств полимера мембраны и определяется уравнением

$$\bar{P}_i = \frac{Vl}{A\tau\Delta p},$$

где V — объем газа, l — толщина мембраны, A — площадь мембраны, τ — время проницаемости газа, Δp — перепад давлений между сторонами мембраны.

Газоразделение основано на различной проницаемости мембран для отдельных компонентов газовой смеси. Фактор селективности разделения определяется соотношением констант проницаемости двух газов

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j}.$$

Результаты эксперимента

Как показано ранее при исследовании растворов методом светорассеяния, фуллерен образует агрегаты с ПС, в которых реализуется координационная связь [13,14]. Обычно при образовании агрегатов может происходить либо компактизация структуры полимерных цепей, либо, наоборот, могут образовываться более рыхлые структуры. Для выяснения структурных изменений при введении

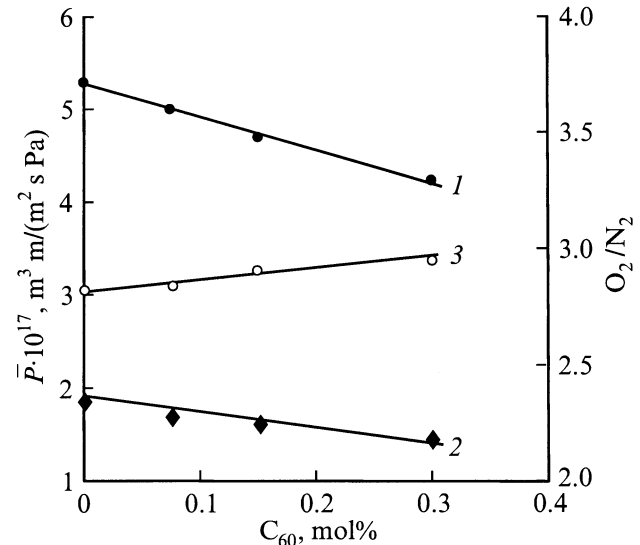


Рис. 1. Зависимость коэффициентов проницаемости O_2 (1), N_2 (2) и фактора селективности разделения смеси O_2/N_2 (3) от содержания фуллера в композициях ПС- C_{60} .

C_{60} в ПС сравнили плотность пленок исходного ПС и композиции ПС-0.30 mol% C_{60} . Измеренные значения плотности (1051 и 1069 kg/m³ соответственно) позволили рассчитать для обоих случаев коэффициенты плотности молекулярной упаковки полимерных цепей, которые составили 0.662 и 0.668 соответственно. Таким образом, было установлено, что при добавлении C_{60} упаковка полимерных цепей ПС становится компактнее. Достаточно чувствительным методом к изменению плотности упаковки полимера является транспорт малых молекул через полимерные пленки.

На рис. 1 представлены результаты измерений коэффициентов проницаемости кислорода и азота для ПС и его композиций с C_{60} , содержащих от 0.075 до 0.30 mol% C_{60} . Как следует из рисунка, при переходе от чистого ПС к композициям ПС- C_{60} происходит уменьшение коэффициентов газопроницаемости кислорода и азота, которое сопровождается увеличением селективности разделения смеси этих газов из воздуха. Такая тенденция изменения транспортных свойств ПС является прогрессивной, так как немодифицированный ПС нуждается в улучшении газоразделительных свойств.

Суждение о распределении молекул C_{60} в полимерной среде в зависимости от концентрации было вынесено на основании изучения молекулярной подвижности. Для этого был использован диэлектрический метод. Его информативность связана с тем, что молекулярная подвижность или времена релаксации внутренних параметров полимерных систем чувствительны к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. В данном случае интерес представляли межмолекулярные взаимодействия, так как именно они определяют различие в подвижности макроцепей, находящихся в окружении себе подобных или в контакте с молекулами другого компонента.

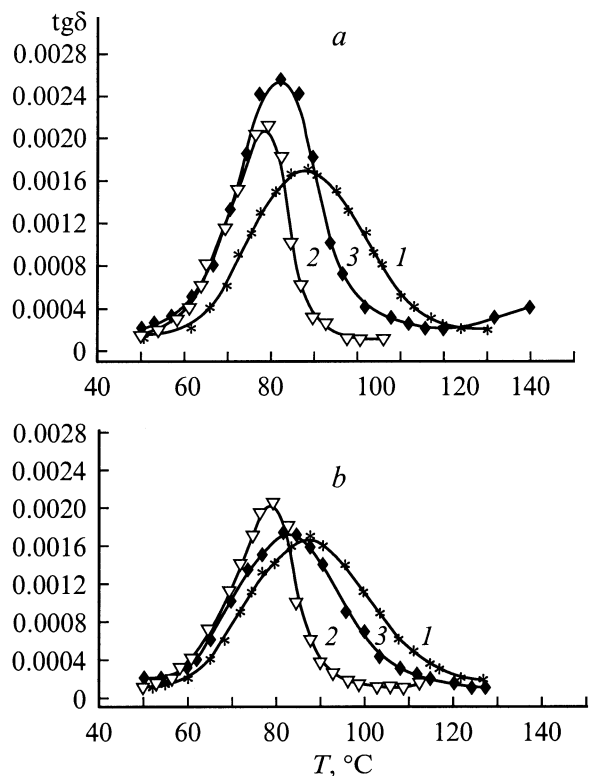


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для композиций ПС- C_{60} с содержанием фуллерена, mol.%: 1 — 0, 2 — 0.075, 3 — 0.15. *a* — исходные образцы, *b* — после прогрева до 150°C без доступа воздуха. Частота 0.1 kHz.

Диэлектрическое поведение чистого ПС хорошо изучено [22,23]. Это — слабо полярный полимер, находящийся при комнатной температуре в стеклообразном состоянии, который проявляет релаксационные диэлектрические потери только в области перехода в высокоэластическое состояние (α -процесс). Вдали от максимума поглощения данного релаксационного процесса $\text{tg } \delta$ имеет порядок 10^{-4} .

На рис. 2 представлены температурно-частотные зависимости tg угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) исходного ПС, а также композиций, содержащих 0.075 и 0.15 mol% фуллерена. Для всех трех образцов наблюдается одна область релаксации дипольной поляризации, связанная с α -переходом в ПС. Из этого рисунка видно, что добавление фуллерена к ПС несколько снижает температуру проявления в ПС пика диэлектрического поглощения и повышает его интенсивность. Прогрев образцов во время измерений выше температуры стеклования ПС без доступа воздуха не меняет температурного положения $\text{tg } \delta_{\text{max}}$, но приводит к заметным изменениям в интенсивности (рис. 2, *b*).

Образцы композиций, содержащие 0.30 и 0.45 mol% фуллерена, имеют существенно измененную температурную зависимость $\text{tg } \delta$ (рис. 3). В области температуры стеклования ПС ($\sim 80^\circ\text{C}$) для композиций по-

является новая релаксационная область диэлектрических потерь, интенсивность которой повышается с ростом содержания C_{60} в образце и намного превосходит интенсивность α -перехода в исходном ПС. Прогрев до 130°C приводит к подавлению интенсивности этого пика диэлектрической абсорбции. Для прогретых образцов композиций ПС-0.30 mol% C_{60} и ПС-0.45 mol% C_{60} наблюдается только один пик $\text{tg } \delta_{\text{max}}$, по величине близкий к α -переходу в ПС, но с большими временами релаксации (рис. 3). Кажущаяся энергия активации (ΔU) α -перехода для прогретых образцов композиций, полученная из зависимостей $\lg f_{\text{max}} = \varphi(1/T)$ (рис. 4), составляет 65–79 kcal/mol.

По данным рис. 2–4 для прогретых образцов были построены зависимости энергии активации (ΔU), времени релаксации (τ) и температурного положения $\text{tg } \delta_{\text{max}}$ (T_M)

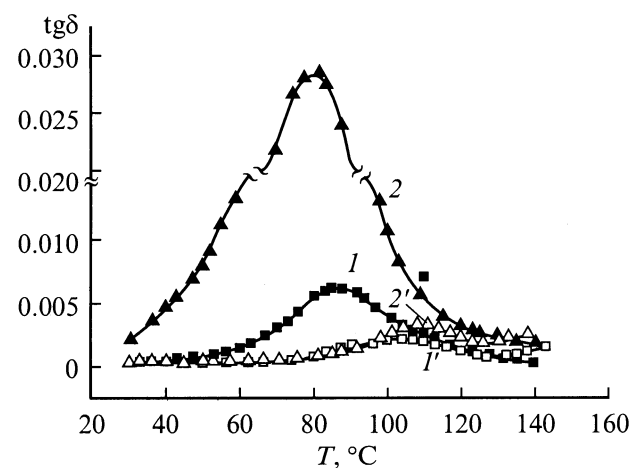


Рис. 3. Температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для композиций ПС- C_{60} с содержанием фуллерена, mol.%: 1, 1' — 0.30, 2, 2' — 0.45. 1, 2 — исходные образцы; 1', 2' — после прогрева до 150°C без доступа воздуха. Частота 0.1 kHz.

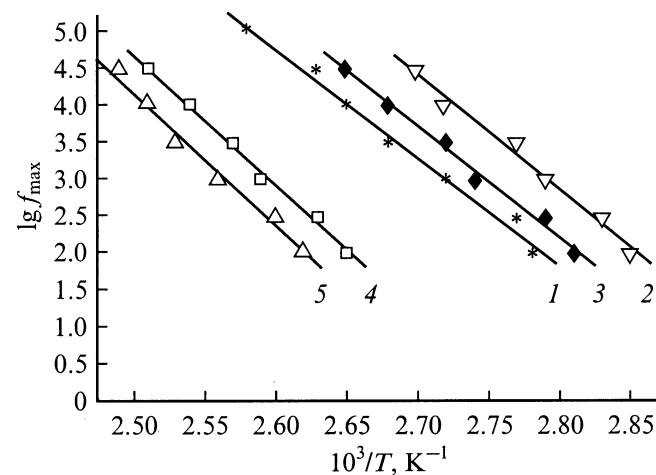


Рис. 4. Зависимость $\lg f_{\text{max}} = \varphi(1/T)$ для композиций ПС- C_{60} с содержанием фуллерена, mol.%: 1 — 0, 2 — 0.075, 3 — 0.15, 4 — 0.30, 5 — 0.45, после прогрева до 150°C .

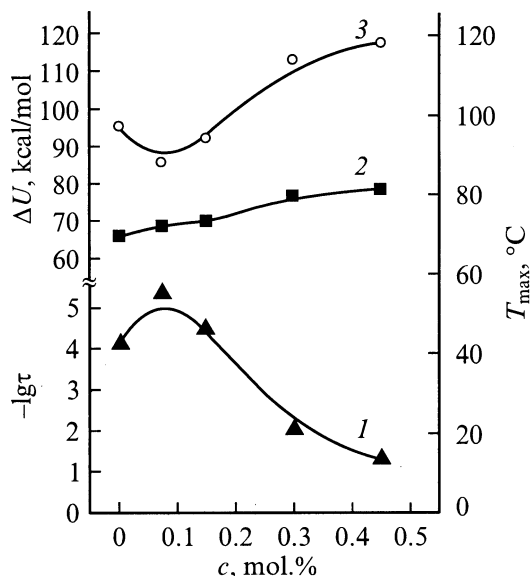


Рис. 5. Зависимость времени релаксации (1), энергии активации (2) и температурного положения $\text{tg } \delta_{\text{max}} (T_M)$ (3) от количества фуллера в композиции. После прогрева до 150°C . Частота 0.1 kHz.

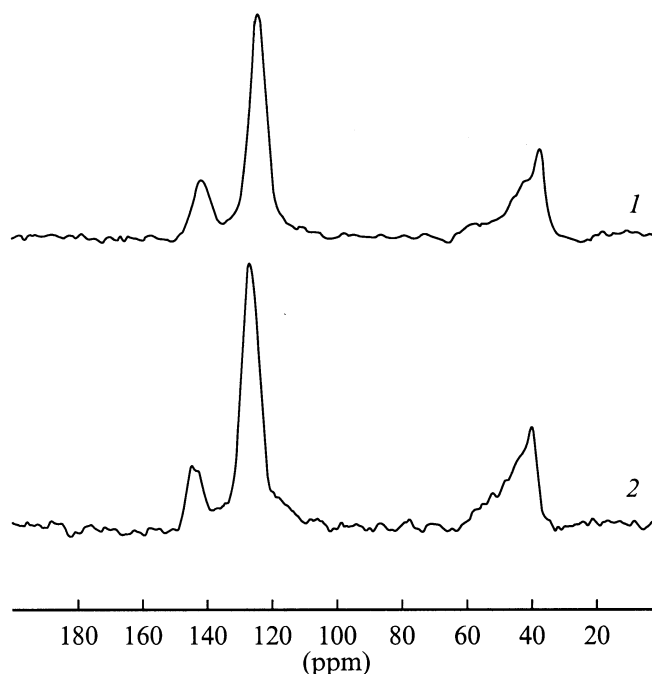


Рис. 6. Спектры ЯМР композиций ПС–0.45 mol.% C_{60} . 1 — исходный образец, 2 — прогретый до 100°C .

при $f = 0.1$ kHz от количества фуллера в композиции (рис. 5). Виден немонотонный ход концентрационных зависимостей $\lg \tau$ и T_M . Если время релаксации α -процесса в ПС составляет 10^{-4} s, то добавка к ПС 0.075 mol.% C_{60} понижает τ до 10^{-5} s. Дальнейшее увеличение количества C_{60} в композиции ведет к возрастанию τ .

Для образца ПС, содержащего 0.45 mol.% C_{60} , время релаксации α -перехода составляет $5 \cdot 10^{-2}$ s ($T = 100^\circ\text{C}$). Изменения энергии активации составляют ~ 14 kcal/mol и имеют тенденцию к повышению.

Характерные изменения при термической обработке композиций ПС– C_{60} наблюдали также при исследовании спектров ЯМР. Как известно, поглощение ароматического замещенного углерода молекулы ПС очень близко к поглощению C_{60} (~ 145 ppm). Так, при исследовании композиции ПС–0.075 mol.% C_{60} сигнал C_{60} практически не виден на фоне сильного сигнала вышеуказанного углерода ПС. Однако для композиции ПС–0.45 mol.% C_{60} присутствие молекулы C_{60} можно увидеть при анализе сигнала в диапазоне 140–150 ppm по небольшому искажению формы линии со стороны сильного поля (рис. 6, кривая 1). Это вполне объяснимо в силу как относительно небольшого количества фуллера, так и в силу потери им в значительной степени подвижности в случае равномерного распределения молекул C_{60} между макромолекулами ПС. После прогрева образца до 100°C на сигнале 145 ppm в спектре становится заметным расщепление, причем точное положение пика соответствует положению сигнала фуллера — 144.3 ppm (рис. 6, кривая 2). Наблюдаемый эффект может быть связан с наличием в системе ПС– C_{60} после прогрева при 100°C особых условий, при которых ротационная подвижность молекул C_{60} возрастает.

Обсуждение результатов

Совокупность полученных данных позволяет трактовать их как отражение молекулярных взаимодействий ПС и фуллера. В присутствии фуллера увеличивается плотность молекулярной упаковки цепей ПС, что оказывает влияние на транспорт малых молекул через полимерные пленки. Процесс диффузии молекул газа через пленки композиций осуществляется медленнее, чем через пленки ПС, а газоразделительные свойства композиций повышаются.

Характер изменения релаксационных свойств композиций ПС– C_{60} наблюдали диэлектрическим методом, сравнивая зависимости $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ для исходных образцов и для прогретых. Из литературных источников [24] известно, что фуллерены в растворе могут находиться в кластерном состоянии. Можно предположить, что в исследуемых нами твердых композициях ПС– C_{60} до прогрева фуллерен также распределен в полимерной матрице в виде кластеров. Тогда отличие зависимостей $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ для композиций от таковых для ПС связано с подвижностью диполей в фуллереновых кластерах, кинетические характеристики которых определяются в основном взаимодействием фуллерен–фуллерен. Вопрос о механизме дипольной релаксации в фуллерене является дискуссионным. В ряде работ [25,26] утверждается, что доминирующий вклад вносит примесь кислорода, в то время как другие исследования показы-

вают, что диэлектрические характеристики фуллеренов относятся к внутренним свойствам и слабо зависят от примесей [27,28].

При прогреве образцов композиций, очевидно, происходит распад фуллереновых кластеров. Об этом свидетельствует отсутствие высокоинтенсивного релаксационного перехода на зависимости $\text{tg } \delta = \varphi(T)$ для прогретых образцов композиций. Представляется возможным предположить, что распад фуллереновых кластеров при температуре, когда ПС находится в высокоэластическом состоянии, способствует более равномерному взаимораспределению компонентов в системе и образованию агрегатов ПС- C_{60} . В результате этого в композициях, содержащих 0.075 и 0.15 mol% C_{60} , имеет место явление пластификации полимера фуллереном (рис. 2 и 4). Молекулы C_{60} , внедряясь между цепями, ослабляют межцепное взаимодействие и снижают температуру стеклования ПС. Что касается увеличения времени релаксации α -процесса ПС с возрастанием количества C_{60} , то можно предположить следующее объяснение. Молекулы C_{60} способны к сильным межмолекулярным взаимодействиям, возможно обусловленным наличием большого числа сопряженных связей [29]. С увеличением содержания C_{60} в ПС вероятность взаимодействия между молекулами C_{60} , находящимися в комплексах ПС- C_{60} , возрастает, что может привести к эффекту физической сшивки цепей ПС.

- [16] Sun Y.-P., Ma B., Bunker C.E., Liu B. // J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. P. 12705–12711.
- [17] Loy D.A., Roger A.A. // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. P. 3977–3985.
- [18] Camp A.G., Lary A., Ford W.T. // Macromolecules. 1995. Vol. 28. P. 7959–7967.
- [19] Zgonnik V., Shibaev L., Antonova T. et al. // 3rd Intern. Workshop in Russia. Fullerenes & Atomic Clusters. St. Petersburg, 1997. P. 4.
- [20] Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 3. С. 484–490.
- [21] Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981. 320 с.
- [22] Yano O., Wada Y. // Polymer Sci. 1971. P. A2. Vol. 9. N 4. P. 669–685.
- [23] Сатин Б.Н., Орлова Т.П., Лобанов Л.Н. // Высокомолек. соед. 1968. Т. А10. № 8. С. 1921–1929.
- [24] Безмельницкий В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 11. С. 1195–1221.
- [25] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996.
- [26] Pevzner A., Hebard A.F., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. 1997. Vol. B55. N 24. P. 16439–16451.
- [27] Пронин А.А., Демшиев С.В., Случанко Н.Е. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 3. С. 573–575.
- [28] Mondal P., Lunkenheimer P., Loidl A. // Z. Phys. 1996. Vol. 99. P. 527–534.
- [29] Грибов Л.А., Новосадов Б.К. // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40. № 3. С. 582–585.

Список литературы

- [1] Kroto H.W., Allaf A.W., Balm S.P. // Chem. Rev. 1991. Vol. 91. P. 1213–1221.
- [2] Hirsch A. The Chemistry of the Fullerenes. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1994.
- [3] Караулова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979–998.
- [4] Керл Р.Ф. // Успехи физ. наук. 1998. Т. 168. С. 331–342.
- [5] Okamura H., Ide N., Minoda M. et al. // Macromolecules. 1998. Vol. 31. N 6. P. 1859–1865.
- [6] Stewart D., Imrie C.T. // J. Chem. Soc. 1996. P. 1383–1387.
- [7] Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С. и др. // Высокомолек. соед. 1996. Т. А38. № 2. С. 203–209.
- [8] Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С. и др. // Высокомолек. соед. 1998. Т. А40. № 2. С. 247–254.
- [9] Cao T., Webber S.E. // Macromolecules. 1995. Vol. 28. P. 3741–3749.
- [10] Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1999. Vol. 32. P. 2546–2551.
- [11] Ederle Y., Mathis C. // Macromolecules. 1999. Vol. 32. P. 554–558.
- [12] Cloutet E., Fillaut J.-L., Astrue D., Gnanou Y. // Macromolecules. 1999. Vol. 32. P. 1043–1054.
- [13] Sushko M.L., Vinogradova L.V., Kever E.E. et al. Abstracts of 3rd Intern. Symposium "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg, 1999. P. 105.
- [14] Sushko M.L., Aseyev V.O., Tenhu H., Klenin S.I. // Mol. Materials. 2000. Vol. 13. P. 339–342.
- [15] Weis C., Friedrich C., Mulhaupt R., Frey H. // Macromolecules. 1995. Vol. 28. P. 403–409.