

02;05;12

## Десорбция фуллерена $C_{60}$ из смеси с сополимером трифторхлорэтилена и винилиденфторида

© А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, 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 21 июля 1997 г.

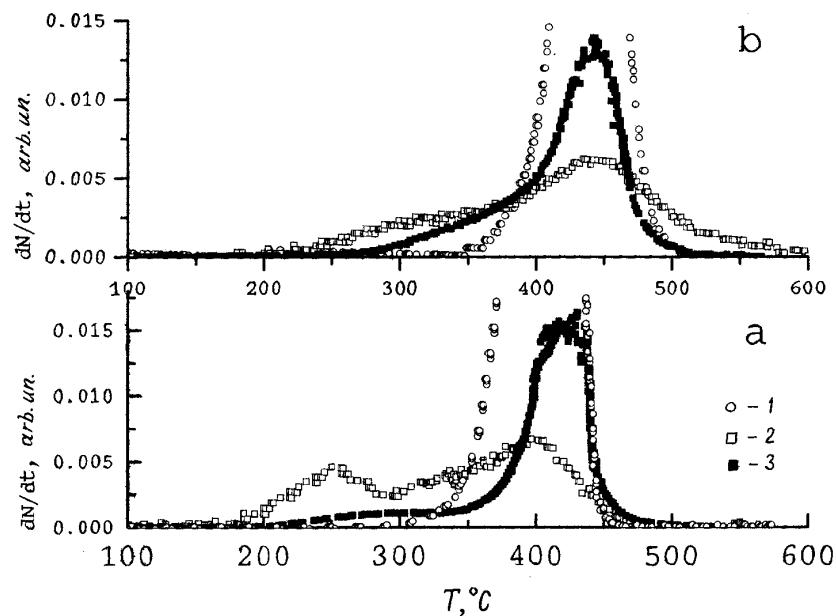
Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследован процесс десорбции молекул фуллерена  $C_{60}$  из его смеси с сополимером трифторхлорэтилена и винилиденфторида. Температурный диапазон выхода  $C_{60}$  из его смеси с сополимером существенно ниже (приблизительно на  $100^\circ\text{C}$ ) температурного диапазона сублимации молекул чистого  $C_{60}$ . Температурный диапазон выхода  $C_{60}$  из его смеси с сополимером совпадает с температурным диапазоном десорбции  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$ , образующихся вследствие реакций сшивания сополимера, причем десорбция  $C_{60}$  из его смеси с сополимером имеет двухстадийный характер, коррелирующий со стадиями образования  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$ , характеризующихся отличающимися температурами максимума скоростей десорбции. Полученные результаты указывают на взаимосвязь процессов сшивания сополимера и десорбции молекул  $C_{60}$ .

Сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида широко используется в качестве защитных или антифрикционных покрытий, поэтому поиск модифицирующих добавок к этому сополимеру, таких как молекулы фуллерена  $C_{60}$ , а также исследование природы их взаимодействия с макромолекулами сополимера, является чрезвычайно важной практической и научной задачей. Ранее [1] масс-спектрометрическим методом мы показали, что при прогреве в вакууме сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида основными летучими продуктами являются галогенводороды ( $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$ ), трифторхлорэтилен, 1-пропан, 3-хлор-1, 1, 2, 3, 3-пентафтор и хлорпентафторэтан, причем в отличие от всех остальных продуктов образование галогенводородов имеет двухстадийный характер. В сочетании с данными о падении растворимости сополимера [2–4] в температурном диапазоне низкотемпературной ста-

дии образования галогенводородов полученные результаты позволяют сделать предположение о том, что образование галогенводородов на низкотемпературной стадии является следствием реакций сшивания цепей сополимера с образованием С–С-мостиков между цепями.

На примере полистирола нами также было начато исследование взаимного влияния реакций в цепях полимеров и температурного поведения фуллерена  $C_{60}$ . Было показано [5], что в отличие от случая нагревания смеси полистирола с  $C_{60}$ , т.е. случая вандерваальсова характера взаимодействия макромолекул полистирола с  $C_{60}$ , в котором деструкция полистирола приводит лишь к незначительному снижению температуры максимума десорбции  $C_{60}$ , в случае нагревания полистирола с привитыми к нему  $C_{60}$ , т.е. в случае ковалентного присоединения  $C_{60}$  к макромолекулам полистирола, деструкция полистирола сопровождается сложным характером десорбции  $C_{60}$ , по форме и интенсивности пиков термодесорбции хорошо согласующимся с реакцией термодеструкции полистирола. Можно было предположить, что термодесорбция  $C_{60}$  является своеобразным микрозондом, чувствительным к характеру взаимодействия  $C_{60}$  с полимером. Из литературы известно также [6,7], что  $C_{60}$  хорошо взаимодействует с галогенами и водородом, образуя с ними устойчивые соединения. В связи с этим одной из целей данной работы является выяснение характера термодесорбции  $C_{60}$ , находящегося в смеси с полимером, имеющим как боковые атомы водорода, так и боковые галогены. Естественно предположить, что  $C_{60}$ , имеющий высокую активность в отношении широкого спектра химических агентов [6–11], будет обладать селективным характером взаимодействия с боковыми атомами макромолекул, что может, в частности, проявляться при образовании межцепных сшивок, реализуемых, как нами было показано в предыдущей работе [1], при прогреве сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом.

В работе был использован сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида марки Ф-32 (среднечисленная молекулярная масса  $M_n \cong 1.2 \cdot 10^5$ , молярное содержание трифторхлорэтилена и винилиденфторида — 73 и 27 мол% соответственно) и  $C_{60}$  (96–98%), полученный методом Кречмера. Для получения пленок калиброванным микрошприцем на поверхность стальных фольг последовательно наносили  $10 \mu\text{l}$  раствора сополимера в этилацетате и затем в него добавляли соответствующее количество раствора  $C_{60}$  в толуоле. Массовое соотношение  $C_{60}$  к сополимеру составляло около 1/3, что приблизительно соот-



**Рис. 1.** Температурные зависимости скорости образования сомономера ( $\text{CF}_2\text{CFCl}$ ) (1), HF (2) и HCl (3) при нагревании сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида со скоростью: *a* — 0.7 K/s; *b* — 7 K/s.

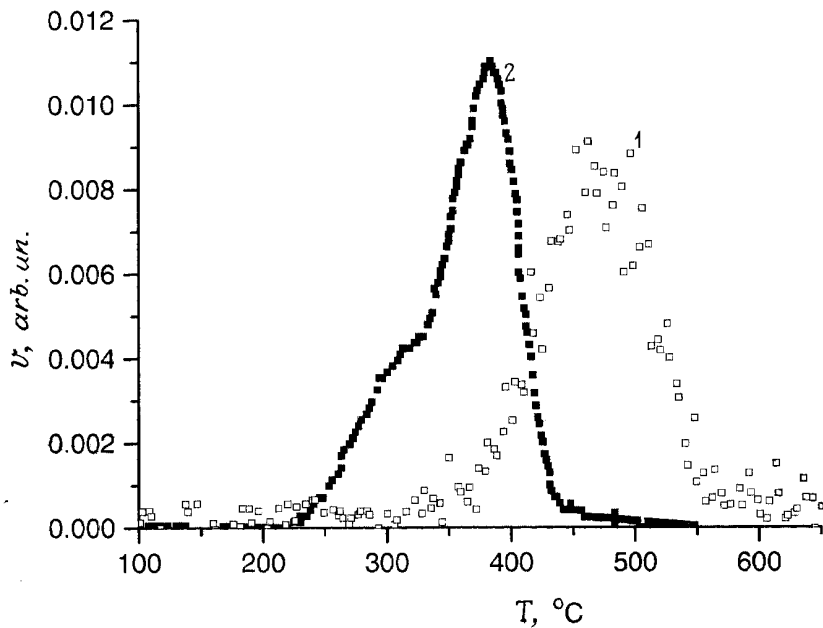
ветствует 100 молекулам  $\text{C}_{60}$  на одну молекулу сополимера. Средняя расчетная толщина пленок после удаления растворителей составляла около 2000 Å.

В работе использовался времяпролетный масс-спектрометр МСХ-6 (масс-рефлектор) с разрешающей способностью около 700, модернизированной специальной вакуумной камерой для реализации метода термодесорбционной масс-спектрометрии. Давление в камере масс-спектрометра перед началом экспериментов поддерживалось на уровне  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa.

В работе [1] был определен состав летучих продуктов, образующихся при нагревании пленок чистого сополимера в диапазоне 200–700°C. На рис. 1, *a* показаны двухстадийные температурные зависимости выхода галогенводородов: два максимума выделения HF наблюдаются при 250

и  $400^\circ\text{C}$ , а  $\text{HCl}$  — при несколько более высоких температурах —  $\sim 300$  и  $420^\circ\text{C}$ , т.е. наибольшая интенсивность процессов образования сшивок, реализуемых с участием атомов фтора с одной стороны и хлора — с другой, имеет место при несколько отличающихся температурах. Выход одного из сомономеров сополимера, а именно трифторхлорэтилена ( $\text{CF}_2\text{CFCl}$ ) имеет одностадийный характер с максимумом, лежащим при  $400\text{--}410^\circ\text{C}$ . На рис. 1, *b* приведены аналогичные кривые, но полученные при скорости нагрева, на порядок большей, чем скорость нагрева, которая была использована при получении зависимостей, показанных на рис. 1, *a*. Видно, что в этом случае выход  $\text{HF}$  наблюдается при  $\sim 330$  и  $440^\circ\text{C}$ . На кривой выхода  $\text{HCl}$  низкотемпературная стадия выражена гораздо менее явно, чем в случае низкой скорости прогрева (рис. 1, *a*) и проявляется в асимметрии общего пика в низкотемпературной области, высокотемпературный максимум смещается к  $440^\circ\text{C}$ . Выход трифторхлорэтилена также смещается в более высокотемпературную область (около  $440^\circ\text{C}$ ), т.е. как и в случае низкой скорости прогрева, высокотемпературные стадии выхода всех продуктов лежат в одном температурном диапазоне, что дополнительно свидетельствует о взаимосвязанности процессов структурирования, приводящих к их образованию. Можно подчеркнуть, что характерной особенностью поведения термодесорбционных кривых при повышении скорости прогрева является смещение максимумов термодесорбционных кривых в область более высоких температур, а также снижение разрешения отдельных стадий выделения галогенводородов.

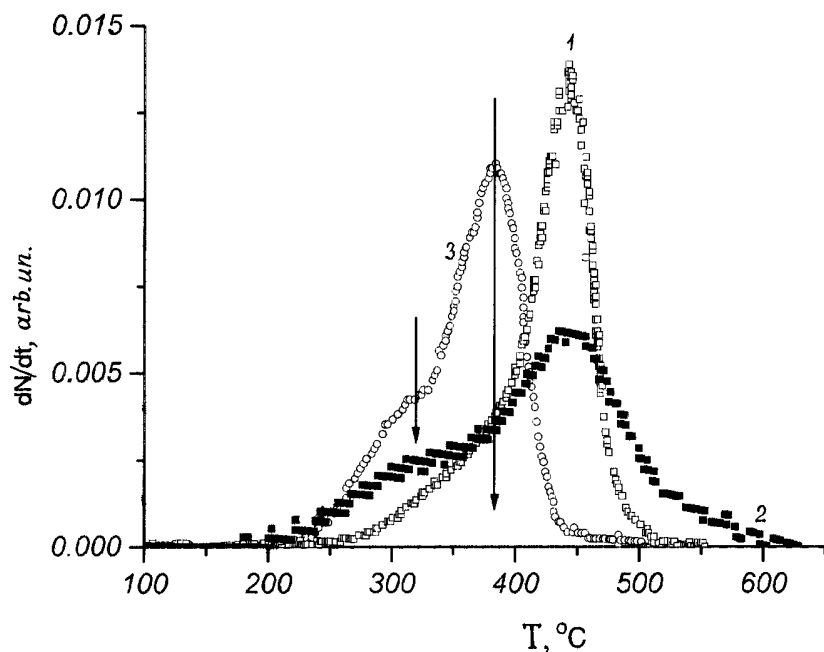
Идентификация масс-спектров пленок, полученных из смеси  $C_{60}$  с сополимером, позволила установить, что наряду с продуктами, наблюдаемыми при прогреве чистого сополимера, при прогреве смеси сополимера с  $C_{60}$  дополнительно образуются и молекулы  $C_{60}$ . При изучении смеси  $C_{60}$  с сополимером, ввиду малых количеств  $C_{60}$  в исследуемых нами тонких пленках, при регистрации термодесорбционных кривых использовались высокие скорости нагрева (около  $10\text{ K/s}$ ). На рис. 2 приведена кривая термодесорбции  $C_{60}$  из его смеси с сополимером и для сопоставления — температурная зависимость скорости образования молекул  $C_{60}$  из полислоя молекул  $C_{60}$ , иллюстрирующая процесс сублимации кристаллического  $C_{60}$ . Эти данные свидетельствуют, во-первых, о существенном отличии состояния молекул  $C_{60}$  в смеси с сополимером от его состояния в пленках чистого кристаллического  $C_{60}$ , на что указывает сдвиг к более низким температурам основной стадии выделения  $C_{60}$  из



**Рис. 2.** Зависимость скорости образования  $C_{60}$  из полислоя  $C_{60}$  (1) и  $C_{60}$  из смеси с сополимером трифторхлорэтилена и винилиденфторида (2).

смеси с сополимером по сравнению с чистым  $C_{60}$  приблизительно на  $100^\circ\text{C}$ . Во-вторых, полученные зависимости раскрывают двухстадийный характер выделения  $C_{60}$  из сополимера, а именно, на огибающей кривой термодесорбции  $C_{60}$  видно низкотемпературное плечо при  $\sim 330^\circ\text{C}$  и основной максимум при  $370^\circ\text{C}$ .

Резкое изменение температурного диапазона выхода  $C_{60}$  отражает, по-видимому, изменение структурного состояния молекул  $C_{60}$  в полимерной пленке, а именно "растворение" при температурах эксперимента исходного кристаллического  $C_{60}$ . Возможная интерпертация двухстадийного характера образования  $C_{60}$  из его смеси с сополимером основывается на сопоставлении кривых термодесорбции  $C_{60}$  и выхода других летучих продуктов из смеси  $C_{60}$  с сополимером (рис. 3). Видно, что низкотемпературное плечо выделения  $C_{60}$  происходит при



**Рис. 3.** Зависимость скорости образования HCl (1), HF (2) и  $C_{60}$  (3) при нагревании смеси  $C_{60}$  с сополимером трифторхлорэтилена и винилиденфторида.

температурах, соответствующих низкотемпературной стадии выхода HF, а высокотемпературная стадия выделения  $C_{60}$  — в области низкотемпературной стадии выхода HCl, что на рисунке условно иллюстрируется вертикальными стрелками.

Таким образом, весьма правдоподобно предположение, что  $C_{60}$  достаточно сильно взаимодействует с боковыми атомами цепи сополимера, проявляющееся в картине его термодесорбции при протекании реакций межмолекулярного сшивания. При этом молекулы  $C_{60}$ , как и в случае привитого к  $C_{60}$  полистирола [5], играют роль своеобразного молекулярного "микронзонда", следящего за температурным поведением цепи сополимера, а именно удаление галогенводородов, вследствие образования межмолекулярных сшивок, сопровождается десорбцией

C<sub>60</sub>. На примере выхода галогенводородов при высоких скоростях нагрева показано, что термодесорбция C<sub>60</sub> может служить индикатором химических процессов в системе в тех случаях, когда их регистрация в тех же условиях встречает экспериментальные трудности, например при малых количествах исследуемого материала.

## Список литературы

- [1] Поздняков А.О., Гинзбург Б.М. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 17. С. 87–93.
- [2] Дегтева Т.Г. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 5. С. 671–678.
- [3] Дегтева Т.Г., Седова И.М., Кузьминский А.С. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 3. С. 378–384.
- [4] Дегтева Т.Г., Седова И.М., Кузьминский А.С. // Высокомолек. соед, 1963. Т. 5. № 10. С. 1485–1490.
- [5] 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.
- [6] Kniaz K., Fisher J.E., Selig H., Vaughan G.B.M., Romanov W.J., Cox D.M., Chowdhury S.K., McCauley J.P., Strongin R.M., Smith A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 6060–6064.
- [7] Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. // Успехи химии. 1997. Т. 66. В. 4.
- [8] Соколов В.И. // Изв. Акад. Наук, Сер. Хим. 1993. № 1.
- [9] Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. В. 5.
- [10] Taylor R., Walton D.R.M. // Nature. 1993. V. 363. N 6431. P. 685–693.
- [11] McEwen Ch.N., McKay R.G., Larsen B.S. // J. Amer. Chem.Soc. 1992. V. 114. P. 4413.