

06

Дисперсное состояние фуллерена C₆₀ в некоторых полимерах

© А.А. Богданов, А.О. Поздняков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 марта 2015 г.

Исследован характер дисперсности фуллерена C₆₀ в ряде полимеров и определено ее температурное поведение. Показано, что степень агрегации фуллерена в композитах изменяется от молекулярно дисперсного состояния до кластеров больших размеров. Среди исследованных полимеров состояние дисперсности наиболее устойчиво к температурному воздействию в случае поли- α -метилстирола.

Дисперсное состояние молекул фуллерена в полимерах — важный фактор, определяющий свойства композитов. Процесс агрегации в системе полиметилметакрилат (ПММА)–C₆₀ был нами исследован методом поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне (УФ-Виз) [1,2]. В данной работе представлены результаты исследования поведения фуллерена C₆₀ в различных полимерных матрицах методами УФ-Виз и термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС).

Были использованы ПММА (Fluka, $M_n = 4.6 \cdot 10^4$; $M_w = 9.7 \cdot 10^4$), поли- α -метилстирол — П- α -МС ($M_w = 2 \cdot 10^6$), полиметилфенилсилоксан — ПМФС (silicon oil, AR 200, Fluka Chemica, 66.9 mPa · s), полидиметилсилоксан — ПДМС (silicon oil, DC 200, Fluka Chemica, 235 mPa · s), полистирол — ПС (Fluka, $M_n = 5 \cdot 10^5$), фуллерен C₆₀ (ОАО „Фуллереновые технологии“, чистота — 99.5%) и толуол высокой чистоты. Слои полимер–фуллерен готовились смешением отдельных растворов фуллерена и полимера, выдержкой раствора смеси в течение нескольких суток и поливом растворов на подложку. В работе представлены результаты исследования слоев толщиной менее 1 μm . Для экспериментов по термодесорбционной масс-спектрометрии — ТДМС (детали экспериментальной методики приведены в работе [3]) пленки наносили на металлическую подложку-нагреватель. В случае экспериментов по регистрации УФ-Виз спектров, пленки наносили на кварцевое

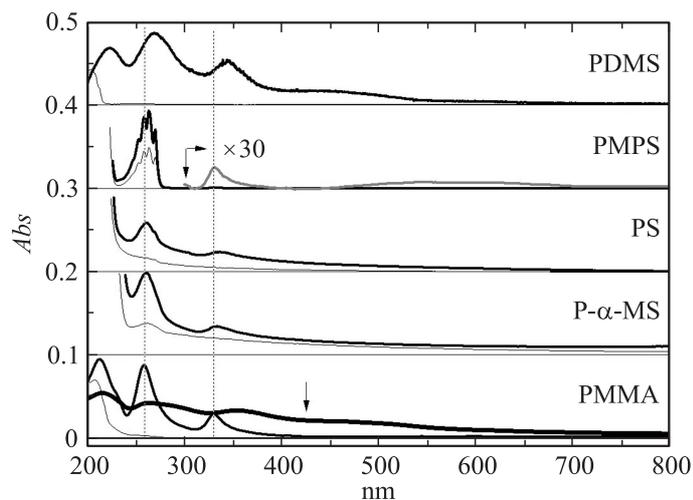


Рис. 1. Спектры поглощения слоев композиционных пленок полимер– C_{60} (толстые линии) и слоев чистых полимеров (тонкие линии). Концентрация C_{60} в пленках около 1 mass%. Для ПММА приведен также спектр композита после отжига при 220°C (показан стрелкой). Для ПФМС показан участок спектра композита более 300 nm в увеличенном в 30 раз масштабе (показан стрелкой). Вертикальные пунктирные линии указывают положение максимумов поглощения фуллерена в исходном композите ПММА– C_{60} .

стекло. УФ-Виз спектры регистрировали с помощью спектрофотометра UV-1800 в диапазоне длин волн 190–800 nm с использованием ширины щели 1 nm.

На рис. 1 показаны спектры поглощения пленок композитов полимер — фуллерен с концентрацией C_{60} по отношению к полимеру около 1 mass%. Для сравнения на рисунке даны также спектры чистых полимеров. Три сильные полосы в спектре поглощения композита ПММА– C_{60} с длинами волн 212,8, 259 и 331 nm по положению и полуширине соответствуют трем полосам поглощения C_{60} в гексане [4], что указывает на высокую дисперсность молекул фуллерена в матрице ПММА. В случае композита ПДМС– C_{60} указанные три полосы сильно смещены и уширены. В спектре также возникает сильное поглощение в диапазоне длин волн 400–500 nm. В целом этот спектр близок к спектру

поглощения пленок чистого C₆₀ [5], что говорит о высокой степени агрегации фуллерена в матрице ПДМС. Отметим, что сравнение приведенных выше данных с данными дифракции рентгеновских лучей [6,7] указывает на гораздо большую чувствительность оптического поглощения к процессам агрегации фуллерена. В случае композитов П- α -МС, ПМФС и ПС самая коротковолновая полоса перекрыта сильными полосами собственного поглощения полимерных матриц. В ПФМС вторая коротковолновая полоса поглощения C₆₀ также сильно перекрыта полосой поглощения фенильной группы макромолекулы. Отметим, что в ПФМС часть фуллерена агрегировала в иглоподобные частицы размером в несколько микрон (наблюдались в оптическом микроскопе). Это может быть обусловлено и кинетическими факторами, например характером испарения растворителя.

Положение и полуширина регистрируемых полос поглощения фуллерена в этих матрицах (отмечены вертикальными пунктирными линиями) близки к таковым в матрице ПММА и гексане, при этом в диапазоне длин волн 400–500 nm поглощение отсутствует. Это указывает на незначительную агрегацию фуллерена в этих матрицах вплоть до его молекулярной дисперсности. В настоящий момент по виду спектра поглощения невозможно указать средний размер фуллеренового агрегата, поскольку в литературе практически отсутствуют зависимости спектров поглощения от конкретного числа молекул в кластере. Можно отметить представленные в работе [8] спектры молекул C₆₀, инкапсулированных в полостях спиралей синдиотактического ПММА с внутренним диаметром около 1 nm (случай двух соседних молекул у каждой молекулы фуллерена), для которых наблюдалось некоторое сглаживание минимума в спектре в диапазоне 400–500 nm по сравнению со спектром разбавленного раствора C₆₀.

Таким образом, наибольшая агрегация уже в исходном состоянии композита до нагрева наблюдается в ПДМС. В ПММА, П- α -МС и ПС агрегация мала. При нагреве этих композитов происходит такая трансформация спектров поглощения, которая указывает на усиление агрегации в ПММА и ПС. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр композита ПММА–C₆₀ после его нагревания до 220°C. Этот спектр близок к спектру поглощения пленок чистого C₆₀ [5], что говорит о высокой степени агрегации фуллерена в матрице ПММА после нагревания. Отметим, что при нагревании композита ПММА–C₆₀ до 180°C агрегация не наблюдалась, т.е. агрегация происходит в узком

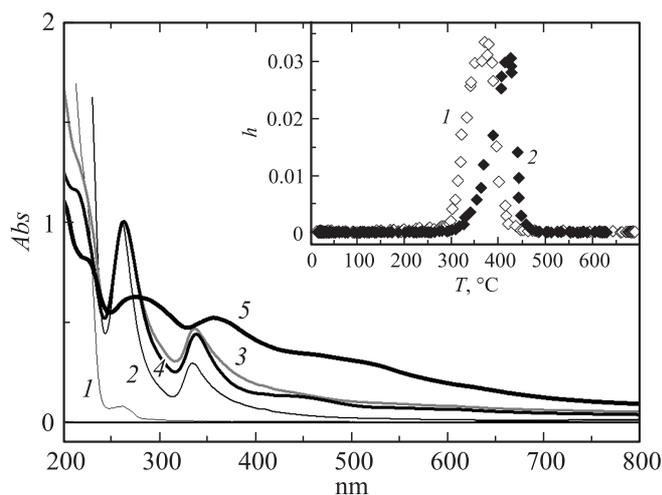


Рис. 2. Спектры поглощения слоев композиционных пленок П- α -МС- C_{60} и слоя чистого П- α -МС (1). Спектры нормированы на высоту пика поглощения при 261 nm. Концентрация C_{60} в пленках: около 1 mass% (2), около 20 mass% (3), около 50 mass% (4). Спектр композиционной пленки с содержанием C_{60} 50 mass% после отжига до 310°C (5). Во вставке показаны спектры ТДМС тонких слоев П- α -МС (1) и ПММА (2). Скорость нагревания $\sim 2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

температурном диапазоне. ТДМС мономера ММА, зарегистрированный по линиям его масс-спектра при нагревании с относительно высокой скоростью ($\sim 2 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) показан на вставке к рис. 2. Видно, что интенсивная деструкция ПММА начинается при $\sim 320^\circ\text{C}$. Таким образом, в случае ПММА дисперсное состояние исчезает при существенно более низких температурах по сравнению температурой начала интенсивной термодеструкции макромолекул. В случае композита П- α -МС- C_{60} нагревание не приводит к сколько-нибудь заметному термоиндуцированному изменению спектра поглощения вплоть до 300°C . ТДМС мономера α -МС, зарегистрированный по линиям его масс-спектра при нагревании также показан на вставке к рис. 2. Видно, что интенсивная деструкция П- α -МС начинается при $\sim 280^\circ\text{C}$. Таким образом, в случае П- α -МС дисперсное состояние в отличие от других полимеров сохраняется вплоть до температур начала интенсивной термодеструкции макромолекул. Поскольку характерных изменений спектров поглощения

при температурах деструкции композита не наблюдается, это означает отсутствие взаимодействий дисперсного фуллера с образующимися при термодеструкции радикалами на наблюдаемой стадии деструкции.

Более высокая термостабильность дисперсного состояния фуллера в П- α -МС сохраняется и для более высоких концентраций C₆₀. На рис. 2 показаны спектры поглощения пленок композитов П- α -МС–C₆₀ при разных концентрациях фуллера. Видно, что в исходном состоянии до нагревания рост концентрации фуллера приводит к некоторому уширению линий, практически без их смещения. Лишь при концентрации выше 20 mass% появляется заметное поглощение в диапазоне длин волн 400–500 nm, что указывает на появление больших агрегатов фуллера в исходном композите до нагревания. Нагревание композита даже при столь высоких концентрациях фуллера приводит к резкому усилению агрегации также при довольно высоких температурах выше ~ 250°C.

В заключение можно отметить, что для всех исследованных полимеров агрегация увеличивается с ростом температуры и исходной концентрации фуллера. Это вполне естественно, поскольку рост температуры приводит к росту подвижности макромолекул и фуллера, росту свободного объема полимера. Детали этих процессов определяются природой конкретного полимера. Среди исследованных полимеров исходное состояние дисперсности наиболее устойчиво к температурному воздействию для П- α -МС.

Список литературы

- [1] Bogdanov A.A., Voznyakovskii A.P., Pozdnyakov A.O. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014. V. 5(1). P. 62.
- [2] Богданов А.А., Поздняков А.О. // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. В. 22. С. 1.
- [3] Pozdnyakov A.O. // *J. Macromolecular Sci. Part B: Physics*. 2013. V. 52(11).
- [4] Leach S., Vervloet M., Despres A. et al. // *Chem. Phys.* 1992. V. 160(3). P. 451.
- [5] Tokmakoff A., Haynes D.R., George S.M. // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 186 (4–5). P. 450.
- [6] Pozdnyakov A., Handge U., Konchits A., Altstädt V. // *Polym. Adv. Technol.* 2011. V. 22. P. 84.
- [7] Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Марицева Т.А., Кудрявцев В.В., Яговкина М.А., Поздняков О.Ф. // *ФТТ*. 2005. Т. 47. В. 12. С. 2239.
- [8] Kawauchi T., Kutaki J., Kitaura A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. N 3.