

02;10;12

## Термостабильность нанокompозита полиметилметакрилат–фуллерен C<sub>60</sub>: спектроскопические исследования

© А.О. Поздняков, У.А. Хандге, А.А. Кончиц, Ф. Альтштадт

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
Институт проблем машиноведения, Санкт-Петербург, Россия  
Университет г. Байройт, Германия  
Институт физики полупроводников им. Лашкарева НАНУ, Киев, Украина  
E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 апреля 2010 г.

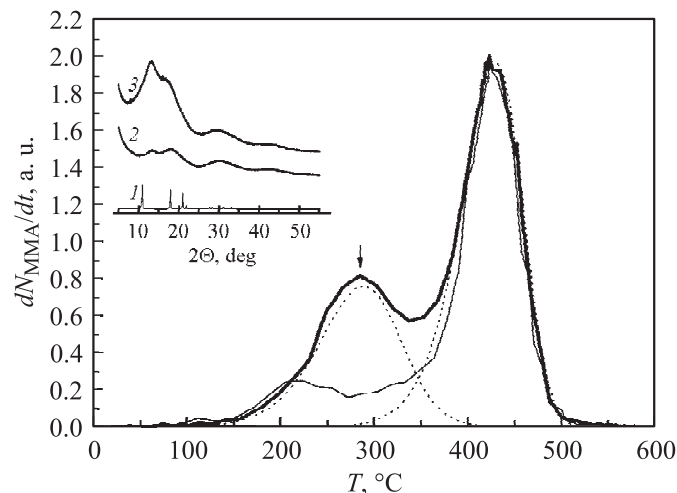
Рядом спектроскопических методов исследованы молекулярные механизмы снижения термостабильности полимерной композиции полиметилметакрилат–C<sub>60</sub> по сравнению с чистым полимером.

Исследования композитов полимер–фуллерен актуальны ввиду возможности новых применений этих материалов в качестве сенсоров, сред для накопления газов, газоразделительных мембран и т.д. [1,2]. Малый размер молекул фуллерена (~ 1 nm) позволяет ожидать уже при малых добавках (при условии хорошей дисперсности молекул) существенного влияния этого наполнителя на свойства полимерных матриц ввиду высокой удельной поверхности наночастиц и малого расстояния между ними. Влияние C<sub>60</sub> будет зависеть и от типа взаимодействия полимер–фуллерен. Проведенные ранее исследования композиций полиметилметакрилат (ПММА)–C<sub>60</sub> методами спектроскопии тонкой структуры ближнего края поглощения рентгеновских лучей и термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) [3,4] показали возможность взаимосвязи переноса электронной плотности в композите ПММА–C<sub>60</sub> и термостабильности ПММА матрицы. Тем не менее, конкретные молекулярные механизмы этих явлений понята недостаточно. Поэтому в данной работе приведены результаты комплексного исследования этой задачи рядом спектроскопических методов.

В работе использован фуллерен C<sub>60</sub> (чистота 98%, Фуллереновые технологии Со., Санкт-Петербург), атактический ПММА

( $M_n \sim 8.8 \cdot 10^5$  g/mol, температура стеклования  $122^\circ\text{C}$ ) и химически чистый толуол. Растворы ПММА- $\text{C}_{60}$  в толуоле готовили совместным растворением фуллерена и ПММА. Расчетная объемная концентрация фуллерена по отношению к ПММА — 5%. Растворы ПММА- $\text{C}_{60}$  тщательно перемешивались с помощью ультразвуковой ванны VWR Int. (45 Hz) в течение 30 минут. Растворы были стабильны, видимой седиментации не наблюдалось в течение нескольких недель в закрытом сосуде. Образцы получали выдержкой композиции в течение нескольких суток в сосуде с удаленной крышкой. Начальная высота раствора составляла  $\sim 1$  см. После выпаривания растворителя формировался материал толщиной  $\sim 1$  мм. Этот материал подвергался сушке при  $T = 80^\circ\text{C}$  и давлении  $P = 400$  mbar в вакуумной печи в течение нескольких часов.

ТД спектры регистрировали с помощью времяпролетного масс-спектрометра рефлекторного типа МСХ-6. Разрешающая способность прибора  $\sim 800$ , энергия ионизирующих электронов — 70 eV. Детали эксперимента даны в работе [3]. Тонкие слои (толщиной менее  $1 \mu\text{m}$ ) для ТД экспериментов формировали контактом образцов с подложкой-нагревателем. Количество перенесенного материала, определенное как площадь под кривой скорости выделения мономера от времени при повышении температуры, составляло  $\sim 10^{-5}$  g. Инфракрасные (ИК) спектры с Фурье преобразованием регистрировали с помощью прибора Nicolet Nexus 470. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали с помощью гомодинного ЭПР спектрометра 3-см диапазона „Radiopan 2544“ с модуляцией магнитного поля 100 kHz. Точность измерений  $g$ -фактора составляла  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ . Абсолютная точность определения концентрации парамагнитных центров  $N_s$  составляла  $\approx 50\%$ , а относительная точность измерений от образца к образцу —  $\approx 20\%$ . Нагревание образцов проводили в условиях форвакуума. Измерения широкоугольной дифракции рентгеновских лучей проводили в режиме отражения с помощью дифрактометра PANalytical X-pert MPD Pro, использующего излучение  $\text{CuK}\alpha$  (длина волны  $\lambda = 0.15418$  nm) в режиме работы 40 kV и 40 mA. Измерения проводили в диапазоне  $2\theta = 5\text{--}55^\circ$  с шагом  $0.008^\circ$ . Эксперименты по дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с помощью прибора DSC 821e (Mettler-Toledo, Gießen, Germany) в интервале температур  $-50\text{--}300^\circ\text{C}$  и скорости нагревания  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Для исключения тепловой предыстории использовали цикл нагревание–охлаждение ( $-50\text{--}200^\circ\text{C}$ ). Второй цикл нагревания в диапазоне  $-50\text{--}300^\circ\text{C}$  использовался для определения тепловых эффектов.

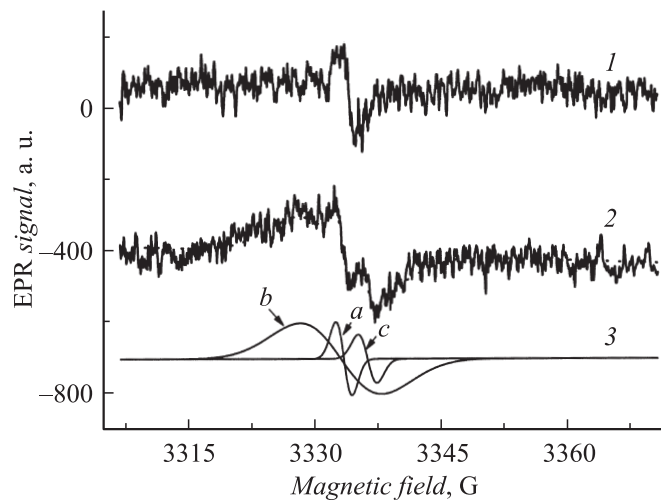


**Рис. 1.** ТДМС спектры (зависимость скорости десорбции мономера MMA от температуры) для чистого ПММА (тонкая сплошная линия) и композита ПММА-С<sub>60</sub> (толстая сплошная линия). Кривые нормированы на высоту наиболее интенсивного пика. Скорость нагрева  $\sim 8^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ . Пунктирные линии показывают полученные решениями кинетических уравнений аппроксимации элементарных стадий ТД спектра. Во вставке к рисунку показаны широкоугольные дифрактограммы образцов чистого С<sub>60</sub> (1), чистого ПММА (2) и композита ПММА-С<sub>60</sub> (3). Согласно термогравиметрическим данным, образцы ПММА и композитов содержат  $\sim 8 \text{ mass. \%}$  толуола.

Эксперимент показывает, что по сравнению с ТД спектром чистого ПММА спектр композита ПММА-С<sub>60</sub> (рис. 1) содержит четко выраженную дополнительную стадию десорбции мономера (показан стрелкой), что указывает на низкотемпературную деполимеризацию макромолекул ПММА, вызванную наличием в образце молекул фуллерена. Энергии активации  $U$  отдельных стадий термодесорбции оценены подгонкой ТД спектров (подгоночные кривые показаны как пунктирные линии в рис. 1) решениями кинетических уравнений. Оценка  $U$  для высокотемпературной ТД стадии дает  $\sim 150 \text{ kJ/mol}$ , для низкотемпературной стадии  $\sim 60 \text{ kJ/mol}$ . Последняя величина указывает на присутствие в макромолекулах ослабленных С-С связей, вызванных наличием в матрице молекул фуллерена. Последнее вполне естественно по причине

высокого значения энергии сродства к электрону ( $\sim 2.7$  eV [5]) молекул  $C_{60}$ , что может вызывать существенное перераспределение электронной плотности в молекуле ПММА, соседствующей с молекулой фуллерена. В ТД спектрах не наблюдается заметного сдвига в положении высоко-температурной стадии деструкции ПММА (обычно интерпретируемой как диссоциация С–С связей, происходящая по закону случая [6]). Отметим, что в нашем эксперименте время релаксации диффузии ( $L^2/D$ , где  $L$  — линейный размер образца,  $D$  — коэффициент диффузии молекулы-диффузанта) равно  $10^{-2}$  s (для типичного коэффициента диффузии мономера в расплаве полимера, равного  $\sim 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s [7] и условий нашего опыта). Столь малое время релаксации (много меньше временного шага регистрации спектра) означает, что измеряемая в ТДМС эксперименте скорость десорбции мономера близка к реальной кинетике его образования при разложении полимера. Вставка к рис. 1 показывает широкоугольные рентгенограммы исследуемых образцов и порошка исходного фуллерена. Видно, что в рентгенограмме композита отсутствуют рефлексы чистого фуллерена, однако очевидно сильное перераспределение интенсивностей гало. Опыт показал, что интенсивности гало сложным образом зависят от условий приготовления образцов, наличия в образце молекул растворителя и фуллерена. Несмотря на то, что эти вопросы требуют отдельного исследования с учетом таких характеристик полимера, как молекулярный вес и стереорегулярность, можно полагать, что положение и интенсивность гало могут быть связаны с упорядоченными структурами, например, типа стереокомплексов ПММА [8] или структур типа стручков ПММА– $C_{60}$  [9]. Косвенно на это указывают и регистрируемые нами (данные не приведены) в диапазоне 200–250°C при нагревании образцов в методе ДСК эндотермические процессы, которые интерпретируются, например, как плавление стереокомплексов [10]. ДСК данные также отражают сильное влияние таких факторов, как наличие в образце молекул растворителя, фуллерена и способа формирования композита на положение и интенсивность этих эндотермических процессов. Полученные данные указывают на необходимость тщательного контроля процедуры приготовления образцов и отбора адекватных методов для получения корректной информации о термостабильности исследуемых композиционных систем.

Известно, что в композите ПММА– $C_{60}$  до термообработки действительно существует определенный перенос электронной плотности с макромолекул ПММА на молекулы фуллерена  $C_{60}$  [4,11]. Полученные нами ИК спектры композиционных образцов (не приведены) выявляют



**Рис. 2.** ЭПР спектры образцов композита ПММА–С<sub>60</sub> до (1) и после (2) отжига при  $T = 170^\circ\text{C}$  в условиях динамического вакуума в течение двух часов. Нижняя кривая представляет собой аппроксимацию кривой 2 тремя подгоночными кривыми типа Лоренца. Условия эксперимента обсуждены в тексте.

два пика при  $527$  и  $577\text{ cm}^{-1}$ , соответствующие фундаментальным колебаниям  $T_{1u}$  (1) и  $T_{1u}$  (2) молекул С<sub>60</sub>. До нагревания положения линий сдвинуты ( $\sim 3\text{ cm}^{-1}$ ) к большим волновым числам по сравнению с чистым фуллереном (что также согласуется с наличием некоторого взаимодействия полимера и фуллерена), а при нагревании (выше  $\sim 180^\circ\text{C}$ ) смещаются в направлении положения линий чистого фуллерена, что может указывать на изменение характера взаимодействия.

Рассмотрим, как меняются спектры ЭПР композитов ПММА–С<sub>60</sub> при термообработке в условиях форвакуума (рис. 2, а). До термообработки в ЭПР спектре наблюдается одиночная линия с параметрами  $g = 2.0020$  и  $\Delta H_{pp} = 1.61\text{ Gs}$ . Наиболее вероятная природа этой линии связана с комплексами фуллерен–кислород. Конкретная структура этих комплексов является предметом ряда исследований [12] и связывается с комплексом С<sub>120</sub>О, являющимся неизбежной примесью в хранящихся на воздухе образцах фуллерена [13]. После термообработки композита

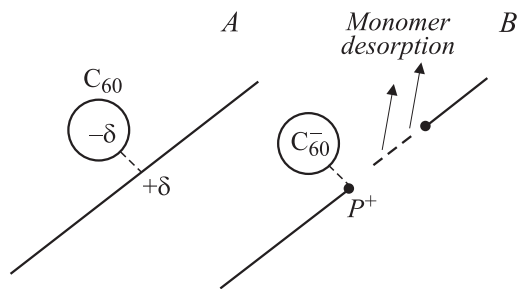


Рис. 3. Схема изменений, вызванных нагреванием композита.

возникают две новые линии ЭПР (линии *b* и *c* на кривой 3 рис. 2, *a* с параметрами  $g = 2.0026$ ,  $\Delta H_{pp} = 9.61$  Gs и  $g = 2.0$ ,  $\Delta H_{pp} = 2.2$  Gs соответственно). Значения величин  $g$  и  $\Delta H_{pp}$  несколько меняются в зависимости от предыстории образцов, однако значения величины  $g$  линии *b* всегда выше значений параметра  $g$  для свободного электрона ( $g_e = 2.0023$ ), а для линии *c* — всегда ниже  $g_e$ . Учитывая результаты исследований фото- и термоиндуцированных реакций в композитах полимер/ $C_{60}$  [14], можно утверждать, что линии *b* и *c* обусловлены соответственно парамагнитными дефектами поляронного типа  $P^+$  в полимерной цепи и анион-радикалами  $C_{60}^-$  (моноаддукты  $C_{60}$ -полимер), генерируемыми в процессе термообработки. Подобная модификация спектров ЭПР была обнаружена в [15] для композита кислородсодержащего поливинилпирролидона с  $C_{60}$  и была интерпретирована взаимодействием карбонильной группы поливинилпирролидона с  $C_{60}$ . Можно полагать, что присутствующая и в ПММА карбонильная группа также может быть ответственна за наблюдаемые нами подобные изменения спектров ЭПР. Подчеркнем, что никаких подобных линий ЭПР не наблюдается при аналогичных термообработках чистого ПММА, что также указывает на более высокую термостабильность чистого ПММА по сравнению с композитом.

Обсужденные данные спектроскопических исследований можно проиллюстрировать схемой, представленной на рис. 3.

Как было отмечено, фуллерен  $C_{60}$  наиболее вероятно взаимодействует со сложноэфирной боковой группой макромолекулы уже до начала термообработки. На схеме *A* это взаимодействие показано пунктиром, где также показан сдвиг электронной плотности  $-\delta$  в сторону  $C_{60}$ .

Вследствие этого на ближайших химических связях ПММА возникает дефицит электронной плотности  $+\delta$ , приводящей к ослаблению химической связи в цепи макромолекулы (схема *A*). Поскольку образование мономера при нагревании композита регистрируется в диапазоне температур 150–300°, то это должно указывать на первичный разрыв химической связи в макромолекуле по дефекту, индуцированному присутствием молекулы фуллерена с формированием регистрируемого методом ЭПР анион-радикала  $C_{60}^-$  и дефекта поляронного типа на макромолекуле  $P^+$ . Происходящие при нагревании композита процессы иллюстрируются схемой *B*. Как показывает эксперимент [3], десорбция  $C_{60}$  из композиции ПММА– $C_{60}$  происходит при более высоких температурах (300–400°C) по сравнению с низкотемпературной стадией образования мономера (150–300°C). То есть связь  $C_{60}$ –макромолекула может сохраняться до указанных температур.

Таким образом, в работе обнаружены молекулярные механизмы снижения термостабильности ПММА в присутствии молекул фуллерена  $C_{60}$ . Используемые в работе методы исследования колебательной и электронной подсистем материала дают возможность реализации новых стратегий исследования молекулярных механизмов, ответственных за термостабильность композиционных систем полимер–нанотуглерод.

А.О. Поздняков благодарит РФФИ гранты 09-08-90410-УКР\_ф\_а, 09-08-01076\_а и 10-8-90000-Бел\_а за поддержку ТД исследований и исследовательский центр SFB 481 университета города Байройт за поддержку исследований в полимерном отделении. А.А. Кончиц благодарит грант ГФФИ № Ф28/418-2009 за поддержку ЭПР исследований. Авторы признательны коллегам из Университета г. Байройт (Dr. Wolfgang Milius, Mrs. Ute Kuhn, Mrs. Carmen Kunert и Mrs. Anne Lang) за экспериментальную поддержку.

## Список литературы

- [1] Progress in Fullerene Research / Ed. L. Milton. Nova Science Pub., NY. 2007, P. 382.
- [2] Fullerene Research Advances / Ed. Carl N. Kramer. Nova Science Pub., NY, 2007. P. 289.
- [3] Pozdnyakov A.O. Chapter 4 in Fullerene Research Advances / Ed. Carl N. Kramer. Nova Science Pub., NY, 2007. P. 97.
- [4] Pozdnyakov A.O., Brzhezinskaya M.M., Vinogradov A.S., Friedrich K. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. N 5–6. P. 471.

- [5] Wang X.B., Ding Ch-F., Wang L.Sh. // J. of Chem. Phys. 1999. V. 110. N 17. P. 8217.
- [6] Kashiwagi T., Inaba A., Brown J.E., Hatada K., Kitayama T., Masuda E. // Macromolecules. 1986. V. 19. N 8. P. 2160.
- [7] Duda J.L., Kimmerly G.K., Sigelko W.L., Vrentas J.S. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1973. V. 12. N 1. P. 133.
- [8] Lovell R., Windle A.H. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 211.
- [9] Kawauchi T., Kumaki J., Kitaura A., Okoshi K., Kusanagi H., Kobayashi K., Sugai T., Shinohara H., Yashima E. // Angew. Chem. 2008. V. 120. P. 525.
- [10] Wang J., Zhao J., Gu Q., Shen D. // Macromolecular Rapid Communications. 2001. V. 22. N 12. P. 948–951.
- [11] Li Y., Chen G., Zou Yu., Li Ch., Yan H. // Materials Science and Engineering. B. 2000. V. 78. Iss. 2–3. P. 148.
- [12] Pace M.D., Christidis T.C., Yin J.J., Milliken J. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. N 17. P. 6855.
- [13] Paul P., Bolskar R.D., Clark A.M., Reed Ch.A. // Chem. Commun. 2000. P. 1229.
- [14] Pace M.D. // Appl. Magn. Reson. 1996. V. 11. P. 253.
- [15] Chen Y.H., Khairullin I.I., Suen M.P., Hwang L.P. Fullerene science and technology. 1999. V. 7. N 5. P. 807.