

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°C) температурного диапазона сублимации молекул чистого C_{60} . Температурный диапазон выхода C_{60} из его смеси с сополимером совпадает с температурным диапазоном десорбции HCl и HF , образующихся вследствие реакций сшивания сополимера, причем десорбция C_{60} из его смеси с сополимером имеет двухстадийный характер, коррелирующий со стадиями образования HCl и 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 (HCl и 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-

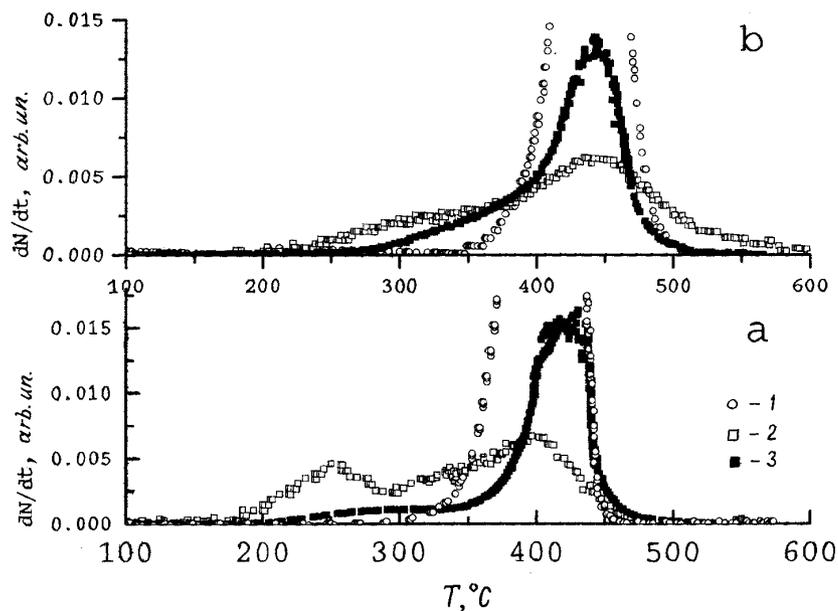


Рис. 1. Температурные зависимости скорости образования сомономера (CF_2CFCl) (1), HF (2) и HCl (3) при нагревании сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида со скоростью: *a* — 0.7 K/s; *b* — 7 K/s.

ветствует 100 молекулам 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°C , а HCl — при несколько более высоких температурах — ~ 300 и 420°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 (CF_2CFCl) 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 HF наблюдается при ~ 330 и 440°C . На кривой выхода 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°C . Выход трифторхлорэтилена также смещается в более высокотемпературную область (около 440°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 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

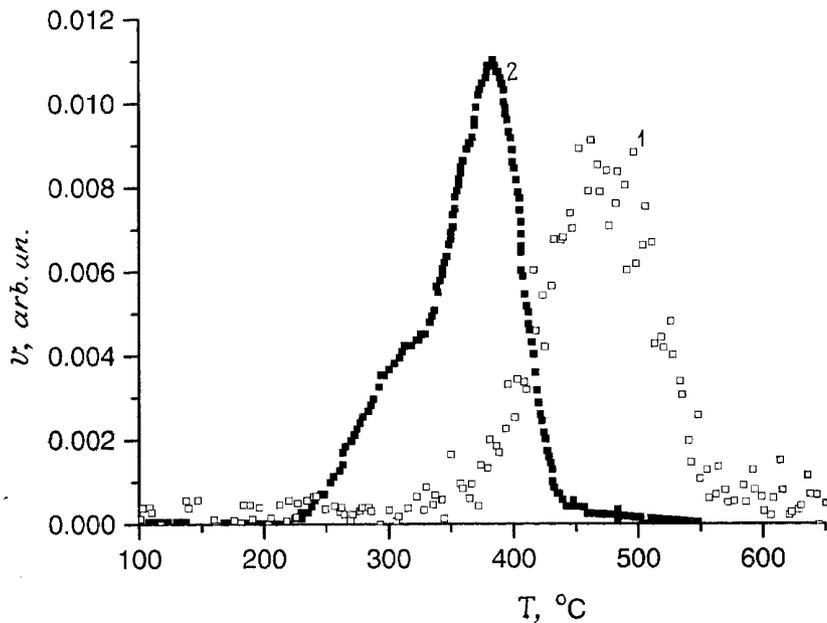


Рис. 2. Зависимость скорости образования C_{60} из полислоя C_{60} (1) и C_{60} из смеси с сополимером трифторхлорэтилена и винилиденфторида (2).

смеси с сополимером по сравнению с чистым C_{60} приблизительно на 100°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°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

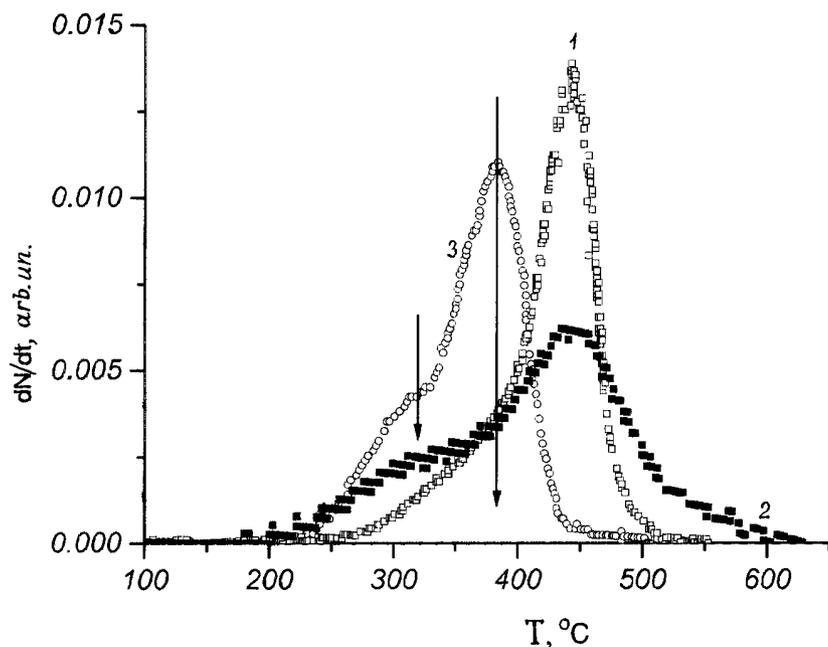


Рис. 3. Зависимость скорости образования HCl (1), HF (2) и C_{60} (3) при нагревании смеси C_{60} с сополимером трифторхлорэтилена и винилиденфторида.

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

C₆₀. На примере выхода галогенводородов при высоких скоростях нагрева показано, что термодесорбция C₆₀ 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.