

02;05;12

## Влияние толщины субмикронной полимерной пленки, содержащей фуллерен C<sub>60</sub>, на ее термостабильность

© О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков, Г.К. Лебедева, Л.С. Литвинова,  
В.Н. Иванова, А.О. Поздняков, В.В. Кудрявцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: post@pop.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 11 октября 2001 г.

На примере композиции химически связанных C<sub>60</sub> и сополимера амилметакрилата с амилакрилатом проведены масс-спектрометрические исследования термостабильности (ТС) пленок субмикронной толщины. Показано, что ТС пленок зависит от их толщины. При  $\delta > 10$  nm появляется низкотемпературная стадия термодеструкции, интенсивность которой по мере утолщения пленки возрастает. Измерены энергетические параметры двух стадий кинетики термораспада. Снижение ТС связывается с химической активностью фуллерена в ходе нагревания пленок композиции.

Практика показывает, что фуллерен находит применение не столько в чистом виде, сколько в виде химических соединений и композиций, в частности полимер-фуллереновых композиций (ПФК). Содержащие C<sub>60</sub> композиции привлекают особое внимание как способ сочетания уникальных электронных свойств молекулы фуллерена с богатыми специфическими свойствами макромолекул. В настоящее время широким фронтом проводятся исследования по синтезу и изучению таких систем [1,2]. Наблюдается, в частности, влияние фуллерена на термостабильность ПФК [3,4], однако механизм этого влияния далек от понимания.

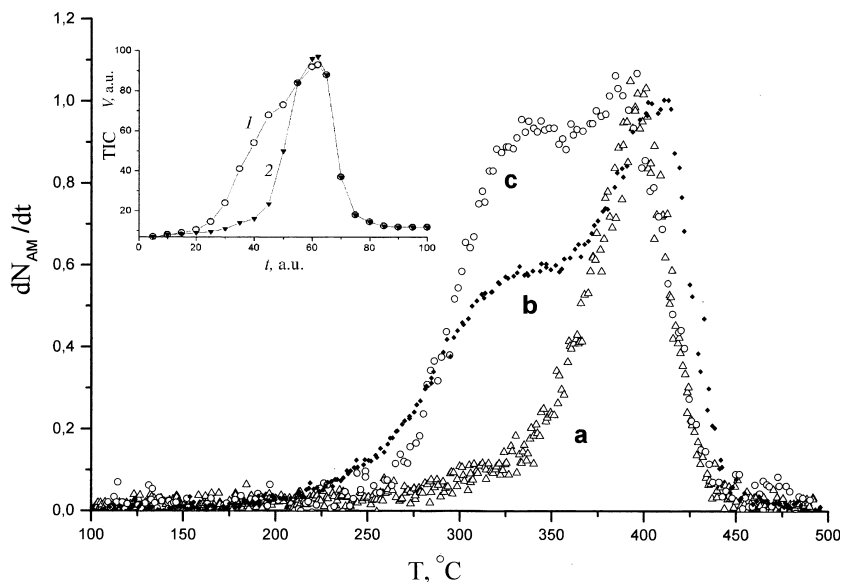
Свойства тонких полимерных пленок при переходе от микронных к субмикронным, т. е. наноразмерным, масштабам, могут, как известно, существенно изменяться. Так, изменения в термостабильности (ТС) ультратонких адсорбционных пленок по сравнению с массивным полимером обычно связаны с влиянием подложки (например, каталитическим действием последней) и/или перераспределением вкладов в результирующую кинетику термораспада отдельных элементарных химических реакций деструкции, развивающихся в условиях понижен-

ной размерности, при которых ограничены возможности внутри- и межмолекулярного взаимодействия [5,6].

В настоящей работе проведено исследование зависимости ТС субмикронного полимерного слоя от его толщины на примере сополимера Co(AM-AA)-сополимер амилметакрилата (AM) и амилакрилата (AA) в мольном соотношении 1:1. Он является, с одной стороны, удобной модельной системой для изучения поведения квазидвумерных пленок сополимеров в тепловых полях, с другой — введение C<sub>60</sub> в состав макроцепей Co(AM-AA) открывает возможность приготовления из него моно- и мультислойных пленок Лэнгмюра–Блоджетт, важных для микроэлектроники. В нашем случае ПФК на основе Co(AM-AA) содержала 2.5 w.% фуллерена C<sub>60</sub>, химически связанного с полимерной цепью Co(C<sub>60</sub>-AM-AA). Его синтез осуществляли радикальной полимеризацией в вакуумированных ампулах при 60°C. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты. При получении Co(C<sub>60</sub>-AM-AA) раствор C<sub>60</sub> в *o*-дихлорбензоле добавляли к смеси мономеров AM-AA. Инициатор (0.1 от массы смеси) вводился в два приема: 5% в начале реакции и после выдержки реакционной массы в течение 48 h. Идентификацию Co(C<sub>60</sub>-AM-AA) проводили методом адсорбционной ступенчатой тонкослойной хроматографии [7,8].

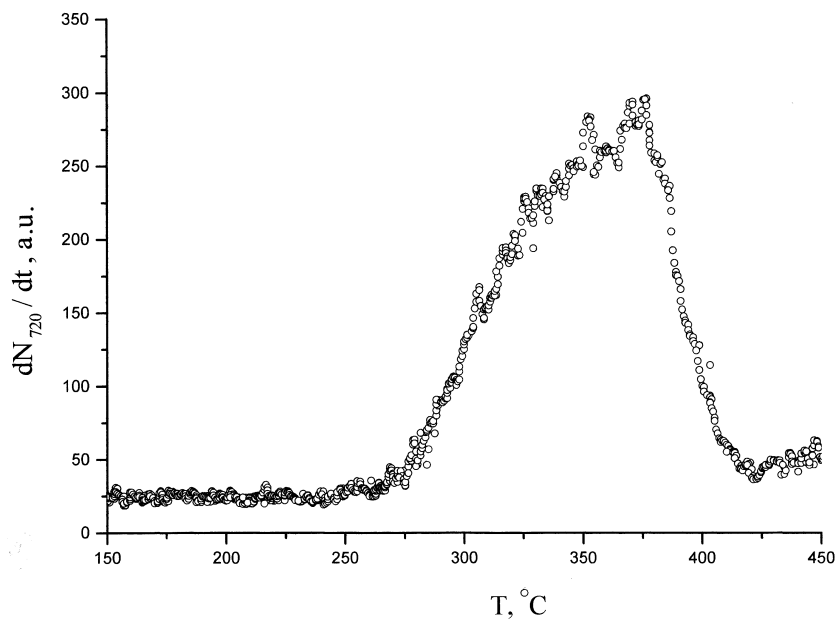
На гладкую поверхность подложки-нагревателя (окисленная танталовая лента) микрошприцем наносили определенный объем раствора образца в циклогексаноне, высушивали на воздухе при комнатной температуре и образовавшуюся пленку вводили в вакуумную камеру масс-спектрометра. При расчете "средневесовой" толщины пленки  $\delta$  учитывались объем, концентрация и площади, занимаемые раствором. Изменяя объем и концентрацию наносимого раствора, мы могли получать пленки в диапазоне толщин от 10 до 1200 nm. Скорость нагрева образца составляла 5 K/s.

ТС полимерной пленки обычно характеризуют параметрами ее термической деструкции (ТД). Параметры ТД измерялись нами с помощью разработанной ранее масс-спектрометрической методики [9,10]. Кроме масс-спектров летучих продуктов термораспада макромолекул определялись коэффициенты уравнения Аррениуса, в частности энергия активации процесса  $E$  и предэкспоненциальный множитель  $A$ . Скорость нагрева образца составляла обычно 5 K/s. Анализировались также форма кинетических кривых и характерные температуры максимумов скорости выделения летучих продуктов  $T_{max}$ . Температурную зависимость скорости ТД сополимера типа Co(AM-AA) целесообразно



**Рис. 1.** Зависимость от температуры скорости выделения арилметакрилата  $dN_{AM}/dt$  для пленок  $Co(C_{60}-AM-AA)$  разной толщины: *a* — 10 nm; *b* — 200 nm; *c* — 1200 nm. На вставке: зависимость ТИС от времени нагрева образца ( $\delta = 500$  nm): *1* —  $Co(C_{60}-AM-AA)$ ; *2* —  $Co(AM-AA)$  с 2 w.%  $C_{60}$ , молекулярно-диспергированного в пленке сополимера (введенного в нее через раствор).

регистрировать по выходу АМ, т.е.  $dN_{AM}/dt = f(T)$ , поскольку, как показал анализ масс-спектров, основным летучим продуктом ТД сополимера является мономер АМ. В случае  $Co(AM-AA)$ , т.е. в отсутствие фуллерена, с ростом  $\delta$  пропорционально растет только интенсивность сигнала. Одномодовый характер кривой и ее положение на оси температур сохраняются. Величина энергии активации деструкции  $Co(AM-AA)$  ( $E = 150$  kJ/mol, предэкспонент  $IgA = 14$ ). Иная картина имеет место для пленок сополимера с химически привитым  $C_{60}$ . На рис. 1 приведены зависимости  $dN_{AM}/dt = f(T)$  для ряда значений  $\delta$ . Если для наиболее тонкого слоя ПФК ( $\delta = 10$  nm) также наблюдается одномодовый характер термограммы ( $E$  при этом также равна 150 kJ/mol), то для более толстых пленок имеет место



**Рис. 2.** Типичная температурная зависимость скорости выделения фуллерена  $dN_{720}/dt$  из образцов  $\text{Co}(\text{C}_{60}\text{-AM-AA})$  толщиной  $> 10$  nm.

двустадийный процесс с  $T_{\text{max}}^1 = 320^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{max}}^2 = 390 \pm 10^\circ\text{C}$ . Причем с увеличением толщины пленки пропорционально растет интенсивность низкотемпературной стадии. Величина  $E$  для нее существенно ниже и составляет  $67 \text{ kJ/mol}$ ,  $\lg A = 9$ . Здесь важно подчеркнуть, что форма кривой и температурный диапазон выделения AM полностью совпадает с одновременно регистрируемой в наших опытах температурной зависимостью полного ионного тока — ТИС (Total Ion Current); см. вставку к рис. 1 и соответствующую подпись. Как известно, ТИС пропорционален текущему давлению летучих продуктов в непрерывно вакуумируемой системе, т.е. отражает суммарную кинетику выхода всех продуктов и, как следствие, кинетику потери образцом массы в ходе ТД [10,11]. График вставки также демонстрирует, и это важно отметить, отсутствие какого-либо влияния на кинетику ТД молекулярно-диспергированного  $\text{C}_{60}$ , введенного в образец через раствор и химически не связанного с сополимером.

По температурной зависимости скорости выделения  $C_{60}$ , измеренной по интенсивности пика молекулярного иона,  $dN_{720}/dt$  определена кинетика его выхода из ПФК (рис. 2). Общее количество  $C_{60}$ , выделяющегося из сополимера в ходе ТД, оценено нами приблизительно в 2%. Эта величина близка к концентрации  $C_{60}$  в исходной "шихте" — 2.5%. Наблюдаемое различие можно отнести, в частности, на счет аддуктов фуллерена, образующихся при синтезе сополимера и удаляемых при его очистке методом переосаждения. Рис. 2 показывает также, что  $C_{60}$  выделяется из пленки ПФК во всем температурном диапазоне ТД сополимера, т.е. в интервале  $270 \div 400^\circ\text{C}$ .

Таким образом, появление низкотемпературной стадии ТД и существенное снижение термостабильности ПФК слоев наноразмерного диапазона обусловлены присутствием в системе химически связанного  $C_{60}$ . При этом нужно принять во внимание следующее. Толщина мономолекулярного слоя (слоя полимерных клубков) в зависимости от молекулярной массы обычно составляет 5–10 nm. Поэтому из суб- и мономолекулярных слоев фуллерен десорбируется без заметного взаимодействия с макромолекулами. Иначе говоря, в этом случае "выключаются" соответствующие бимолекулярные реакции. При  $\delta > 10$  nm эффект взаимодействия очевиден и его интенсивность возрастает с толщиной пленки. Это означает, что фуллерен в виде свободных радикалов типа  $C_{60}\bullet$  и/или  $C_{60}R\bullet$  и т.п., диффундируя в слое полимера при температурах ТД, может катализировать элементарные реакции деструкции, ответственные за термостабильность наноразмерных пленок  $Co(C_{60}-AM-AA)$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы президента РАН "Низкоразмерные квантовые структуры".

## Список литературы

- [1] Kirkwood K., Stewart D., Imrie C.T. // J. Pol. Sci.: Part A: Polymer Chemistry. 1997. V. 35. P. 3323–3325.
- [2] Карпачева Г.П. // ВМС. Сер. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974–1999.
- [3] Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Редков Б.П. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 18. С. 57–60.
- [4] Troitskii B.B., Troitskaya L.S., Dmitriev A.A., Yakhnov A.S. // European Polymer J. 2000. V. 36. P. 1073–1084.

- [5] *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* // Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
- [6] *McNeil I.C., Mohanned M.A.J.* // European Polymer J. 1972. V. 8. P. 975.
- [7] *Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Литвинова Л.С.* и др. // Биоорган. химия. 1984. Т. 10. N 2. С. 224–250.
- [8] *Litvinova L.S., Belen'kii B.G., Gankina E.S.* // J. Planar. Chromatogr. 1991. V. 4. N 4. P. 304–308.
- [9] *Поздняков О.Ф., Регель В.Р., Редков Б.П., Шалимов В.В.* // ВМС. Сер. А. 1978. Т. 20. N 11. С. 2494–2498.
- [10] *Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Поздняков О.Ф., Редков Б.П.* и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 17. С. 46–52.
- [11] *Грасси Н., Скотт Дж.* // Деструкция и стабилизация полимеров. М: Мир, 1988. С. 30.