

06

Термо- и фотоиндуцированное взаимодействие компонентов композита поли-*n*-бутилметакрилат—фуллерен C₆₀

© А.О. Поздняков^{1,2}, А.А. Богданов¹, А.П. Возняковский³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

² Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

³ Научно-исследовательский институт синтетического каучука

им. акад. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург

E-mail: ao.pozd@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 8 мая 2015 г.

С помощью оптического поглощения и масс-спектрометрии исследованы характер дисперсности фуллерена C₆₀ в поли-*n*-бутилметакрилате, термо- и фотоиндуцированное связывание компонентов композита и влияние взаимодействий на кинетику термодеструкции композита.

Исследованию термодеструкции полимеров и их композитов с фуллереном посвящено довольно много работ (см., например, обзорную работу [1] и ссылки в ней), однако практически отсутствует информация о зависимости характера термодеструкции матрицы от поведения молекул наполнителя при увеличении температуры, в частности от их агрегации и химического связывания с молекулами полимерной матрицы. Для понимания механизмов взаимодействий в композитах полимер—фуллерен и влияния этих взаимодействий на деструкцию композита интересно исследовать композиты фуллерена с различными полимерами одного гомологического ряда. Такими полимерами являются, в частности, полиметилметакрилат (ПММА) и полибутилметакрилат, механизмы деградации которых являются предметом интенсив-

ных исследований [2,3]. Дисперсное состояние молекул фуллерена в ПММА различной дефектности, фотоиндуцированное взаимодействие компонентов и характер термодеструкции композита исследованы нами ранее (см. работу [4] и ссылки в ней). В данной работе эти вопросы исследованы для композита поли-*n*-бутилметакрилат (П-*n*-БМА)–C₆₀.

Были использованы П-*n*-БМА ($M_n = 1.2 \cdot 10^6$; $M_w/M_n = 3.76$), фуллерен C₆₀ (ОАО „Фуллереновые технологии“, чистота — 99.5%) и толуол высокой чистоты. Слои композита полимер–фуллерен готовились смешением отдельных растворов фуллерена и полимера в толуоле, 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 [4] и ссылках к ней) пленки наносили на металлическую подложку-нагреватель. Для регистрации УФ-Виз-спектров пленки наносили на кварцевую пластину. УФ-Виз-спектры регистрировали с помощью спектрофотометра UV-1800 в диапазоне длин волн 190–1100 nm (ширина щели 1 nm). УФ-облучение осуществляли на воздухе с помощью лампы ДРТ-125 с эффективным спектральным диапазоном 230–400 nm и мощностью 125 W. Расстояние между поверхностью образца и лампой в экспериментах составляло 5 см.

На рис. 1, *a* показаны спектры поглощения пленок композитов П-*n*-БМА–фуллерен с содержанием C₆₀ в композите 1.5 mass%. Для сравнения на рисунке показан также спектр чистого П-*n*-БМА. Три сильные полосы в спектре поглощения композита П-*n*-БМА–C₆₀ с длинами волн 212.8, 259 и 331 nm по положению и полуширине соответствуют трем полосам поглощения C₆₀ в гексане [5]. На коротковолновую полосу 212.8 nm накладывается полоса собственного поглощения П-*n*-БМА. Описанный вид спектра исходного композита указывает на достаточно высокую дисперсность молекул фуллерена в матрице П-*n*-БМА, которая, судя по неизменности спектра, сохраняется вплоть до содержания C₆₀ в композите около 15 mass%.

При нагревании композита П-*n*-БМА–C₆₀ наблюдается постепенное исчезновение полос поглощения фуллерена (рис. 1, *a*), при этом их положение и форма остаются неизменными. Аналогичное поведение полос поглощения обнаружено и при УФ-облучении композита (вставка к рис. 1, *a*). Такое поведение спектра поглощения свидетельствует о том, что агрегация фуллерена в композите не наблюдается, поскольку

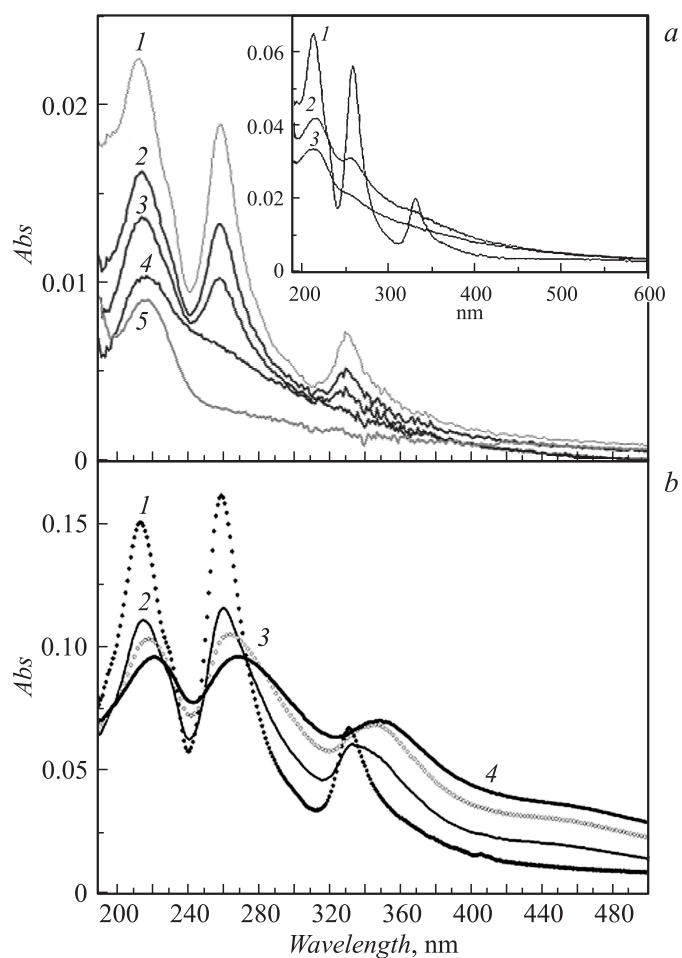


Рис. 1. Спектры поглощения пленок: *a* — чистого П-*n*-БМА (5), пленок композита П-*n*-БМА–С₆₀ (1.5 mass%) до нагревания (1) и после нагрева до температур: 240 (2), 290 (3), 340°C (4). Выдержка при каждой температуре 20 min. Вставка — спектры поглощения пленок композита П-*n*-БМА–С₆₀ до (1) и после УФ-облучения в течение 1 min (2) и 5 min (3). *b* — композита П-*n*-БМА–С₆₀ (6.4 mass%) до нагревания (1) и после нагрева до температур: 145 (2), 165 (3), 320°C (4). Выдержка при каждой температуре ~ 20 min.

при агрегации молекул происходят уширение и длинноволновый сдвиг указанных полос, а также появление широкой полосы поглощения в области 400–500 нм [4,6], т.е. при этой концентрации в композите происходит термо- и фотоиндуцированное связывание C_{60} с П-*n*-БМА. Характерное время УФ-индуцированного исчезновения линий C_{60} в композите П-*n*-БМА– C_{60} составляет менее минуты, что в ~ 30 раз меньше характерного времени связывания фуллерена с ПММА в тех же условиях эксперимента [4].

При большей концентрации фуллерена (рис. 1, *b*) в диапазоне 100–160°C в основном происходит спад интенсивности полос при их незначительном уширении и сдвиге, что свидетельствует о частичном связывании фуллерена и начале незначительной агрегации. Далее в диапазоне 160–200°C происходит завершение сдвига и уширения полос и усиление новой полосы в диапазоне 400–500 нм, т.е. полностью завершается агрегация непрореагировавших молекул фуллерена. Обратим внимание, что на полосе 330 нм при температуре 145°C проявляется наличие как дисперсных так и агрегированных молекул, что проявляется в асимметрии полосы и остаточном максимуме на длине волны 332 нм. Дальнейший нагрев до 320°C не приводит к заметному изменению спектра, т.е. состояние фуллерена в композите сохраняется.

Эксперимент показал, что при нагревании тонких пленок П-*n*-БМА полный масс-спектр содержит линии с $m/z = 41^{100}$, 69^{95} , 87^{70} , 56^{60} (верхний индекс указывает на относительную интенсивность линии в спектре), хорошо интерпретируемые как спектр мономера *n*-БМА [7]. В некоторых работах (см., например, [8]) при нагревании П-*n*-БМА наблюдалось образование 1-бутена, который может быть продуктом деградации боковой сложноэфирной группы макромолекулы. Спектр 1-бутена не содержит линий с $m/z = 69$ и 87 [7]. В нашем эксперименте как в случае чистого П-*n*-БМА, так и его композита с фуллереном отношение интенсивностей линий, входящих в спектр только мономера (например, отношение интенсивности линии с $m/z = 69$ к интенсивности линии с $m/z = 87$), в пределах погрешности не зависит от температуры. Отношение интенсивностей линий, входящих в спектр только мономера, к интенсивностям линий, входящих в спектр как мономера, так и 1-бутена (например, отношение интенсивности линии с $m/z = 69$ к интенсивности линии с $m/z = 41$), также не зависит от температуры, что было бы не так в случае образования 1-бутена, поскольку кинетика его образования должна отличаться от кинетики образования мономера. Например, в случае другого полимера этого гомологического ряда,

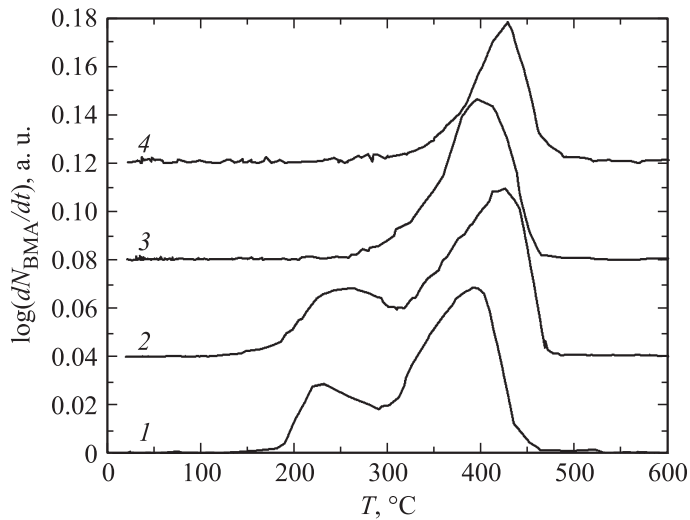


Рис. 2. ТДМС тонких слоев чистого П-*n*-БМА (1), чистого П-*n*-БМА после УФ-облучения в течение ~ 1 min (2), композита П-*n*-БМА– C_{60} (1.5 mass%) до (3) и после УФ-облучения в течение ~ 1 min (4).

поли-терт-бутилметакрилата, в тех же условиях эксперимента [9] термодеструкция происходит в основном по механизму деградации боковых сложноэфирных групп с образованием изобутилена. Таким образом, в нашем эксперименте основным процессом деструкции П-*n*-БМА является деполимеризация с образованием мономера.

На рис. 2 показаны ТДМС мономера *n*-БМА, зарегистрированные по линии его масс-спектра с $m/z = 69$ при нагревании пленок со скоростью $\sim 2 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ (спектры, записанные по линии с $m/z = 87$, полностью совпадают со спектрами для $m/z = 69$). Спектры нормированы на высоту наиболее интенсивного пика. Видно, что деструкция чистого П-*n*-БМА (рис. 2, кривая 1) имеет две хорошо разрешенные стадии выхода мономера с температурами максимума при ~ 220 и 380°C . УФ-облучение композита в течение минуты не меняет двухстадийного характера образования мономера в чистом П-*n*-БМА, приводя лишь к некоторому изменению формы спектра термодеструкции (рис. 2, кривая 2).

Для композита П-*n*-БМА–C₆₀ в отличие от чистого П-*n*-БМА образование мономера имеет только одну высокотемпературную стадию (рис. 2, кривая 3). Согласно УФ-Виз-спектрам (рис. 1), полосы свободного фуллерена при нагревании композита уменьшаются и полностью исчезают уже к 340°C, что указывает на связывание молекул фуллерена с макромолекулами или образующимися при термодеструкции радикалами в области низкотемпературной стадии образования мономера П-*n*-БМА (рис. 2, кривые 1, 2). В композите П-*n*-БМА–C₆₀ после УФ-облучения низкотемпературная стадия также отсутствует. УФ-Виз-спектры композита П-*n*-БМА–C₆₀ после УФ-облучения указывают на связывание фуллерена. Отсутствие в ТДМС облученного композита П-*n*-БМА–C₆₀ низкотемпературной стадии образования мономера, наблюдаемой в случае композита ПММА–C₆₀ после УФ-облучения [4], может означать, что образующиеся связи в композите П-*n*-БМА прочнее связей, образующихся в композите ПММА–C₆₀.

Таким образом, показано, что при нагревании композита П-*n*-БМА–C₆₀ происходит связывание компонентов. С повышением концентрации фуллерена в композите наряду со связыванием компонентов происходит агрегация фуллерена. Показано влияние связывания компонентов на кинетику термического разложения полимера.

Список литературы

- [1] Бадамына Э.Р., Гафурова М.П. // ВМС. Сер. А. 2008. Т. 50(8). С. 1572.
- [2] Costache M.C., Wang D., Heidecker M.J. et al. // Polym. Adv. Technol. 2006. V. 17. N 4. P. 272.
- [3] Soeriyadi A.H., Bennet F., Whittaker M.R. et al. // J. Pol. Sci. A. Pol. Chem. 2011. V. 49. P. 848.
- [4] Богданов А.А., Поздняков А.О. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 22. С. 1.
- [5] Leach S., Vervloet M., Despres A. et al. // Chem. Phys. 1992. V. 160(3). P. 451.
- [6] Tokmakoff A., Haynes D.R., George S.M. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 186. N 4–5. P. 450.
- [7] NIST Standard Reference Database: NIST/EPA/MSDC Mass Spectral database, PC Version 7.0, 1990. Edited by S.G. Lias, S.E. Stein. Maryland 20899, US.
- [8] Grassie N., Mac Callum J.R. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 983.
- [9] Поздняков А.О., Поздняков О.Ф., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М. // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 4. С. 655–660.