

09

Спектры термодеструкции субмикронных пленок композита полибутилметакрилат-фуллерен C₆₀: эффекты концентрации наполнителя и УФ-облучения

© А.О. Поздняков, А.А. Богданов

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

Поступило в Редакцию 30 июня 2017 г.

Проведен анализ термодесорбционных масс-спектров оптически тонких пленок композита полибутилметакрилат–фуллерен C₆₀ с различной концентрацией фуллерена. Изучено воздействие на такие пленки ультрафиолетового облучения в атмосферных условиях.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45576.16942

Введение фуллеренов в полимеры — один из приемов модификации их свойств, например их термо- или фотостабильности [1–3], однако для контроля процедур модификации необходимо понимание механизмов взаимодействия фуллеренов с макромолекулами. Адекватным подходом к этой задаче является анализ кинетики образования продуктов деструкции полимеров с помощью метода масс-спектрометрии. Высокая чувствительность метода позволяет исследовать тонкие (субмикронные) слои полимеров, что исключает влияние диффузии продуктов деструкции [4] на вид спектра, минимизирует возможные тепловые эффекты сублимации продуктов деструкции [5] и позволяет анализировать спектры деструкции полимера во всей температурной области, в которой происходит образование определенных летучих продуктов. В предыдущей публикации [6] методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС) нами было обнаружено, что введение фуллерена C₆₀ приводит к исчезновению низкотемпературной стадии деструкции полибутилметакрилата (ПБМА). Задачей настоящей работы

является исследование влияния концентрации C_{60} (начиная от предельно низкой) и предварительного УФ-облучения в атмосферных условиях на термодеструкцию ПБМА с помощью метода ТДМС.

Были использованы ПБМА (средневесовой $M_w = 3.37 \cdot 10^5$, Aldrich), фуллерен C_{60} (ОАО „Фуллереновые технологии“, чистота — 99.5%) и толуол (ОСЧ). Слои композита полимер–фуллерен готовились дозированным смешением отдельно приготовленных растворов фуллерена и полимера в толуоле, выдержкой раствора смеси в течение нескольких суток и нанесением композиционного раствора на подложку. Для ТДМС-экспериментов (детали времяпролетной масс-спектрометрической методики приведены в работе [7]) пленки с расчетной толщиной ~ 100 nm наносили из раствора на подложку-нагреватель из танталовой фольги с помощью микрошприца (Hamilton Syr. $10 \mu l$). Температура подложки определялась термопарой хромель–алюмель, приваренной к подложке. Увеличение полного давления в ходе экспериментов (регистрировалось датчиком давления 972B Dual MagTM), вызываемое образованием мономера при нагревании, не превышало $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. УФ-облучение осуществлялось на воздухе с помощью лампы ДРТ-125 с эффективным спектральным диапазоном 230–400 nm (мощность 125 W). Расстояние от поверхности образца до лампы при облучении составляло 5 см. Регистрируемый термопарой хромель–алюмель разогрев подложек при УФ-облучении не превышал 5°C. Поглощение пленок даже при концентрации фуллерена 8 wt.% не превышает 10%. Таким образом, УФ-излучение поглощалось равномерно по всей толщине пленки.

Эксперимент показал, что при нагревании пленок чистого ПБМА масс-спектр состоит из основных линий с $m/z = 41^{100}$, 69^{95} , 87^{70} , 56^{60} и других менее интенсивных (верхний индекс указывает на относительную интенсивность линии в спектре), хорошо интерпретируемых как спектр мономера бутилметакрилата (БМА) [8]. ТДМС мономера строились усреднением зависимостей интенсивности этих линий в координатах высота пика (h)–температура. Нагревание пленок ПБМА с постоянной скоростью (рис. 1, серые ромбы) показало, что ТДМС мономера имеет три разрешаемые стадии. Однако в линейном режиме нагревания выход мономера на низкотемпературной стадии существенно меньше (на два порядка), чем на высокотемпературных стадиях, что вызывает методические сложности в сравнительных экспериментах. В связи с этим выбран режим нагревания с экспоненциально спада-

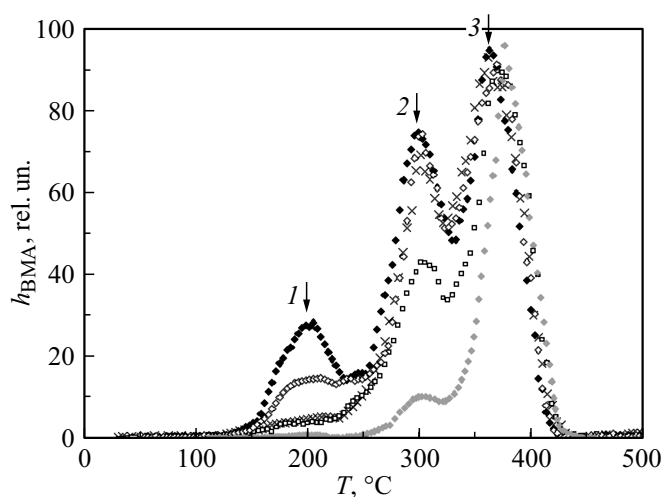


Рис. 1. ТДМС-спектры мономера БМА, зарегистрированные в режиме нелинейного монотонного нагрева (см. текст): слой чистого ПБМА (черные ромбы), композит ПБМА–С₆₀ с концентрацией С₆₀ 0.04 wt.% (светлые ромбы), 0.1 wt.% (крестики), 8 wt.% (светлые квадраты). Серыми ромбами показан ТДМС-спектр слоя чистого ПБМА, полученный в режиме постоянной скорости нагрева $\cong 5$ К/с.

ющей в ходе опыта скоростью нагрева β ($\beta[\text{K/s}] = Ae^{-Bt}$, $A \cong 32$, $B \cong 0.04$). В указанном режиме увеличивается отношение сигнал/шум на низкотемпературных стадиях (ввиду более высокой скорости нагрева в температурной области этих стадий), интенсивности всех трех разрешенных стадий деструкции становятся сопоставимыми в линейном масштабе.

На рис. 1 показаны ТДМС-спектры мономера в зависимости от температуры. Деструкция чистого ПБМА имеет три хорошо разрешенные стадии (на рисунке показаны стрелками 1–3). Для сопоставления интенсивностей стадий деструкции спектры нормированы на высоту стадии 3. Как видно из рисунка, введение фуллерена не меняет температурное положение всех трех стадий и не приводит к появлению новых стадий. Увеличение концентрации фуллерена в диапазоне 0–0.1 wt.% приводит к монотонному уменьшению интенсивности низкотемператур-

ной стадии 1. При дальнейшем увеличении концентрации фуллерена происходит снижение интенсивности и стадии 2, также без появления новых особенностей спектра.

При деполимеризации полимеров (например, полиметилметакрилата [9]) низкотемпературные стадии образования мономера обусловлены деструкцией макромолекул по более слабым связям (концевые группы, дефекты взаимной ориентации соседних мономеров и т.д.) по сравнению с С–С-связями внутри цепи, диссоциации которых с образованием мономера соответствует высокотемпературная стадия 3 (рис. 1). Расчетное число мономеров на концах макромолекул исследованного ПБМА по порядку величины соответствует тому числу молекул фуллерена в пленке, при котором происходит исчезновение низкотемпературной стадии. Это позволяет предположить, что исчезновение низкотемпературной стадии деструкции обусловлено связыванием фуллерена с концевыми группами макромолекул. С этим согласуются и эксперименты по поглощению в УФ- и видимой области при концентрациях фуллерена ~ 1 wt.% [6]. Они показали, что при нагревании композита в диапазоне 200–290°C полосы поглощения фуллерена исчезают, что также свидетельствует о связывании фуллерена с макромолекулами. При дальнейшем увеличении температуры полосы фуллерена не появлялись, что указывает на то, что при нагревании вероятная деструкция полимера по таким связям не приводит к отрыву молекул фуллерена от цепи полимера. При концентрациях фуллерена ниже 0.1 wt.% чувствительность спектроскопии поглощения, к сожалению, не позволила зарегистрировать полосы поглощения фуллерена в пленках.

Предварительное УФ-облучение пленок чистого ПБМА на воздухе приводит к существенному возрастанию выхода мономера в низкотемпературной области (рис. 2, *a*), однако с большей шириной области выделения мономера, чем в случае пленок необлученного ПБМА. Такая широкая кривая может включать неразрешенные стадии. Кроме того, возрастает выход мономера между стадиями 2 и 3 необлученного ПБМА. Относительное количество мономера, выделяющегося в облученном ПБМА на более высокотемпературных стадиях, существенно падает по сравнению с таковым для необлученного ПБМА.

УФ-облучение композитных пленок также приводит к трансформации ТДМС-спектров. На рис. 2, *b* показаны ТДМС-спектры для композитной пленки с концентрацией фуллерена ~ 8 wt.%, для которой

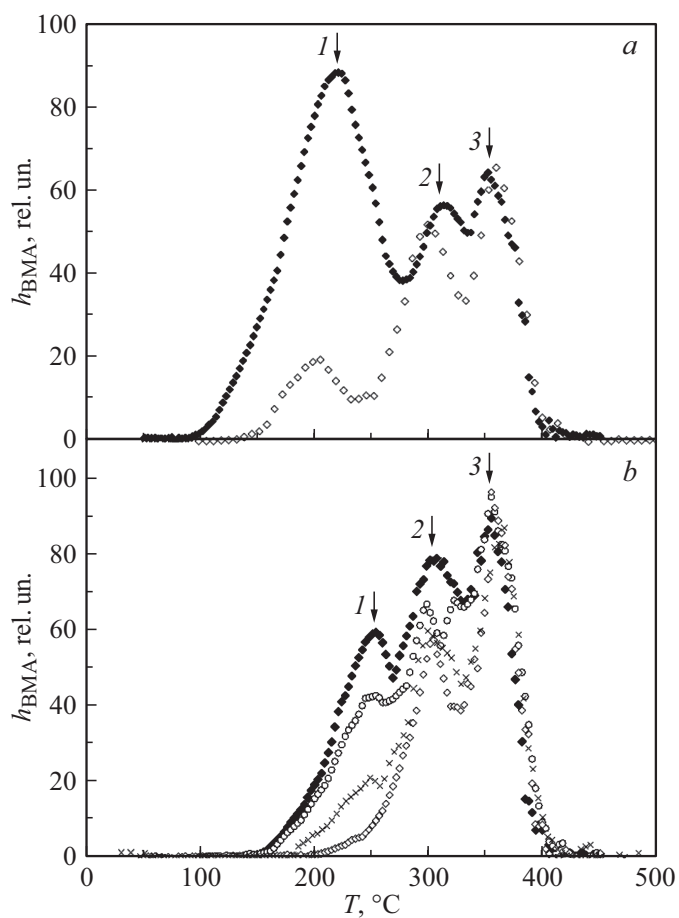


Рис. 2. *a* — ТДМС-спектры мономера БМА: слой чистого ПБМА после УФ-облучения в течение 20 min (темные ромбы) и слой чистого ПБМА до облучения (светлые ромбы). *b* — ТДМС-спектры мономера БМА: слой композита ПБМА- C_{60} (концентрация $C_{60} \sim 8$ wt.%) до УФ-облучения (светлые ромбы) и после УФ-облучения в течение 2 min (светлые кружки), 20 min (светлые ромбы) и 60 min (темные ромбы).

низкотемпературная стадия *I* в спектре необлученной пленки (кривая, показанная светлыми ромбами) отсутствует, но она возникает в спектрах облученной пленки. В области стадий *2* и *3* изменения спектра композита аналогичны случаю чистого ПБМА. В случае композита стадия *I* сдвинута на $\sim 30^\circ\text{C}$ по сравнению со стадией *I* чистого ПБМА (рис. 2, *a*), а ее интенсивность растет с ростом экспозиции при неизменности температуры максимума. В облученном композите низкотемпературная стадия слабее, чем в облученном чистом ПБМА (рис. 2, *a*), что отражает положительное влияние фуллерена на термостабильность полимера после воздействия УФ.

Следует отметить, что в работе [6] было показано, что при нагревании композитных пленок с концентрацией фуллерена более $\sim 2\text{--}3\text{ wt.}\%$ при температурах выше $\sim 170^\circ\text{C}$ происходит агрегация молекул фуллерена, которые до нагревания были молекулярно диспергированы. Очевидно, что в агрегированном состоянии молекулы фуллерена практически не могут влиять на деструкцию макромолекул. То, что фуллерен сильно уменьшает деструкцию макромолекул в облученном композите, свидетельствует о том, что связывание фуллерена с макромолекулами происходит уже в процессе облучения композита при комнатной температуре. Возникающие связи фуллерен–макромолекула могут иметь различную природу, например быть следствием фотолиза боковых групп макромолекул, деструкции основных связей в цепи и т.д. Энергию связей можно качественно сравнить по относительному положению температур максимумов ТДМС-спектров соответствующих им стадий. Например, естественно полагать, что для стадии *I* (рис. 2, *b*) они находятся в диапазоне энергий связей, которые приводят к возникновению мономера на стадиях *1* и *2* спектра чистого необлученного ПБМА (рис. 1).

Таким образом, показано, что уже при малых концентрациях (менее $0.1\text{ wt.}\%$) молекул фуллерена в ПБМА фуллерен меняет механизм термодеструкции полимера, что может быть обусловлено связыванием концевых групп макромолекул с фуллереном при нагревании. Наличие в ПБМА молекул фуллерена приводит к изменению механизма деструкции полимера и после УФ-облучения, что выражается в возникновении дополнительных стадий деструкции, вероятно обусловленных УФ-индуцированным связыванием фуллерена с макромолекулами.

Список литературы

- [1] *Katihar R., Bag D.S., Nigam I.* // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 557. P. 55–60.
- [2] *Bertini F., Audisio G., Zuev V.V.* // *Polym. Degrad. Stabil.* 2005. V. 89. P. 233–239.
- [3] *Троицкий Б.Б., Хохлова Л.В., Конев А.Н., Денисова В.Н., Новикова М.А., Лопатин М.А.* // *ЖПХ.* 2005. Т. 78. № 6. С. 1038–1042.
- [4] *Заиков Г.Е.* // *Успехи химии.* 1975. Т. 44. № 10. С. 1805–1829.
- [5] *Гинзбург В.М.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 2012. Т. 54. № 3. С. 448–454.
- [6] *Поздняков А.О., Богданов А.А., Возняковский А.П.* // *Письма в ЖТФ.* 2015. Т. 41. В. 23. С. 1–6.
- [7] *Pozdnyakov A.O., Voznyakovskii A.P., Ginzburg V.M.* // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 674. P. 115–120.
- [8] NIST Standard Reference Database: NIST/EPA/MSDC Mass Spectral database. PC Version 3.0. / Eds S.G. Lias, S.E. Stein. Maryland, USA, 1990.
- [9] *Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight Ch. A.* // *Macromol. Rapid Commun.* 1999. V. 20. N 9. P. 480–483.